

# Metody badań systemów powłokowych do długoletniej ochrony przed korozją

Małgorzata ZUBIELEWICZ<sup>1</sup>, Grażyna KAMIŃSKA-BACH<sup>2</sup>, Agnieszka KRÓLIKOWSKA<sup>3</sup>

## Streszczenie

Opisano metody badań przydatne przy doborze wyrobów lakierowych do zabezpieczeń przeciwkorozyjnych. Uwzględniono zarówno metody obejmujące badania odporności powłok na działanie pojedynczych czynników korozyjnych, takich jak mgła solna i wilgoć, jak również badania w warunkach zmieniających się cyklicznie wielu czynników, np. mgła solna / wilgoć / sucho / UV / niskie temperatury. Nowoczesne powłoki antykorozyjne powinny być poddawane długotrwałym badaniom laboratoryjnym w warunkach oddziaływania różnorodnych czynników wpływających na ich trwałość. Wyniki takich badań pozwolą na wytypowanie optymalnych systemów powłokowych zapewniających długoletnią ochronę przed korozją.

**Słowa kluczowe:** powłoki antykorozyjne, właściwości ochronne, metody badań

## 1. Wstęp

W zakresie przyspieszonych badań właściwości ochronnych powłok organicznych istnieje wiele metod różniących się warunkami prowadzenia badań (rodzaj środowiska, temperatura, czas trwania, warunki stałe / zmienne, zanurzenie, natrysk itp.) i sposobem oceny wyników (wizualnie, instrumentalnie) [5, 7, 8, 9, 10, 16, 39, 40, 42, 44]. Ze względu na różnorodność powłok oraz czynników wpływających na ich skuteczność ochronną w środowisku korozyjnym żadna z metod badań przyspieszonych nie jest na tyle uniwersalna, aby stosować ją jako jedyną do oceny powłok. W badaniach właściwości ochronnych powłok konieczne jest w związku z tym zastosowanie kilku różnych metod, aby uzyskać jak najbardziej prawdopodobny obraz zachowania się powłok w warunkach naturalnych.

Najbardziej wiarygodne wyniki uzyskuje się w badaniach terenowych w rzeczywistych środowiskach eksploatacji powłok, jednak ze względu na ich długi czas trwania stosuje się wiele metod badań przyspieszonych (zanurzenie, komory korozyjne, badania elektrochemiczne).

Na właściwości ochronne powłok ma wpływ nie tylko ich odporność na czynniki korozyjne, ale również ich właściwości mechaniczne (odporność na uszkodzenia, giętkość, twardość i temu podobne). Bar-

dzo ważnym parametrem warunkującym właściwości ochronne powłok jest ich przyczepność do podłoża i przyczepność międzywarstwowa oraz zachowanie przyczepności w czasie narażenia na agresywne media.

Dawniej, do zabezpieczania wagonów kolejowych przed korozją powszechnie stosowano lakierowe wyroby alkidowe. Obecnie, standardowy system powłokowy zarówno na wagony towarowe, jak i osobowe, składa się w dużej mierze z farb dwuskładnikowych, rozpuszczalnikowych lub wodorozcieńczalnych. Typowe systemy powłokowe to: grunt epoksydowy i poliuretanowa farba nawierzchniowa. Jako powłokę nawierzchniową stosuje się również jednoskładnikowe farby akrylowe w połączeniu z bezbarwnym lakierem.

Stosując dwuskładnikowe, poliuretanowe farby nawierzchniowe, w porównaniu do jednoskładnikowych farb alkidowych, uzyskuje się znaczną poprawę odporności na warunki atmosferyczne i środki czyszczące, jak również lepszy połysk i zachowanie barwy w czasie eksploatacji. Nowoczesne systemy powłokowe zapewniają długoletnią ochronę przed korozją nie tylko pod warunkiem prawidłowego przygotowania powierzchni, przestrzegania warunków nakładania lub właściwego nadzoru prac malarskich, ale również pod warunkiem odpowiedniego doboru wyrobów lakierowych uwzględniającego wyniki badań przyspieszonych. Powłoki na wagonach kolejowych są nara-

<sup>1</sup> Dr hab. inż.; Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Farb i Tworzyw, Gliwice; e-mail: m.zubielewicz@impib.pl.

<sup>2</sup> Mgr inż.; Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Farb i Tworzyw, Gliwice; e-mail: g.kaminska-bach@impib.pl.

<sup>3</sup> Dr inż.; Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa; e-mail: akrolikowska@ibdim.edu.pl.

żone na wiele czynników mogących spowodować ich zniszczenie, w tym: wilgoć, woda, środki chemiczne do czyszczenia powierzchni, promieniowanie UV, uszkodzenia mechaniczne, w związku z tym metody badań powinny obejmować oddziaływanie wszystkich tych czynników oddzielnie lub łącznie.

## 2. Badania odporności powłok na działanie pojedynczego czynnika

### 2.1. Odporność na działanie mgły solnej

Spośród badań antykorozyjnych powłok lakierowych, najstarszą i nadal powszechnie stosowaną pomimo wielu kontrowersji, jest metoda badania właściwości ochronnych w komorze solnej według [37], w której powłoki są poddane ciągłemu natryskowi 5% roztworu NaCl w temperaturze 35°C. W takich warunkach istnieją co najmniej trzy czynniki, które nie modelują środowiska naturalnego: brak zmiennych warunków mokro / sucho, narzucony z góry elektrolit oraz brak czynników atmosferycznych wpływających na powłoki, w tym promieniowania UV. Ostatni czynnik nie jest istotny w przypadku powłok gruntowych, ponieważ przed degradacją na skutek promieniowania UV chronią je odpowiednie powłoki nawierzchniowe. Z tego powodu opracowano wiele różnych metod, uwzględniających zmienne warunki mokro / sucho oraz wpływ różnych elektrolitów, niemniej jednak badania w komorze solnej są nadal powszechnie stosowane i akceptowane jako znormalizowana metoda badania właściwości ochronnych powłok organicznych. Powłoki w komorze solnej można badać z nacięciem lub bez nacięcia. Możliwe jest wykonanie jednego nacięcia lub dwóch nacięć równoległych albo krzyżowych wg [29]. Ocenę powłok po ekspozycji w komorze, jak również po innych badaniach korozyjnych, dokonuje się zgodnie z [33]. W przypadku nacięcia powłoki mierzy się szerokość rdzy po obu stronach rysy, po oderwaniu powłoki taśmą samoprzylepną.

Metoda cyklicznego oddziaływania solanki według [22], obejmuje 24-godzinne cykle składające się z 6 godzin rozpylania 3% lub 5% roztworu NaCl w temperaturze 25°C i 18 godzin pozostawienia próbki wewnątrz komory bez rozpylania solanki.

### 2.2. Odporność na działanie wilgoci i wody

Warunkiem zapewnienia dobrej ochrony przed korozją przez powłoki organiczne jest ograniczenie dostępu czynników korozyjnych, w tym wilgoci i wody do metalowego podłoża. Jedną z metod badań właściwości ochronnych powłok są badania w komorze wilgotnościowej, w warunkach 100% wilgotności względ-

nej powietrza i w temperaturze 40°C lub w zmiennej wilgotności, np. 100% / 50% i zmiennej temperaturze, np. 40°C / 23°C. Penetracja wilgoci przez powłokę powoduje zainicjowanie procesów korozyjnych na podłożu oraz pęcherzenie powłoki i osłabienie przyczepności na skutek niszczenia wiązań adhezyjnych. Dostępne są normy, według których badania można prowadzić w sposób ciągły lub cykliczny [23, 32, 34, 35, 36]. Przykładowo, wg metody podanej w normie [35], powłoki bada się w atmosferach o stałej zawartości wody kondensacyjnej lub w atmosferach o zmiennej zawartości wody kondensacyjnej i / lub w zmiennych temperaturach (tablica 1).

Atmosferę przemysłową imitują badania wykonywane według [32], w których powłoki są poddawane cyklicznemu działaniu wilgotnej atmosfery zawierającej dwutlenek siarki. Jeden cykl badań obejmuje: 8 godzin w komorze z SO<sub>2</sub> w temperaturze 40°C i 16 godzin w warunkach temperatury 23°C i wilgotności względnej 50%.

Najprostszą metodą oznaczania odporności powłok na działanie wody są badania zanurzeniowe: w temperaturze 20°C według [31] lub w temperaturze 40°C wg [21]. Badania zanurzeniowe można prowadzić nie tylko w wodzie, ale również w dowolnej cieczy, np. w środkach chemicznych używanych do mycia wagonów [30].

### 2.3. Odporność powłok na działanie promieniowania UV

W warunkach zewnętrznych, powłoki organiczne ulegają degradacji pod wpływem promieniowania słonecznego. Promieniowanie UV powoduje pogorszenie zarówno właściwości dekoracyjnych powłok (zmiana barwy, utrata połysku), jak ich właściwości ochronnych. Spoiwo polimerowe ulega rozkładowi, zwiększa się porowatość powłok, powstają mikropęknięcia powiększające się z upływem czasu, zmniejsza się grubość powłok, co w efekcie prowadzi do zmniejszenia właściwości barierowych i utraty przez powłokę funkcji ochronnej. W celu określenia odporności na warunki atmosferyczne, w tym promieniowania UV, powłoki poddaje się działaniu promieniowania i kondensacji lub natrysku wody. Badania prowadzi się w sposób cykliczny: naprzemiennie promieniowanie i zraszanie. Źródłem promieniowania mogą być lampy fluorescencyjne (niskociśnieniowy łuk rtęciowy) emitujące różne długości fal w zakresie od 270 do 400 nm [26] lub łuk ksenonowy wyposażony w jeden z dwóch możliwych systemów filtrujących, przeznaczonych do modyfikacji widmowej emisji promieniowania [25]. Przy użyciu jednego z tych filtrów otrzymuje się widmową emisję promieniowania w ultrafiolecie i widzialnym zakresie promieniowania słonecznego, tak jak to ma miejsce w warunkach zewnętrznych,

natomiast drugi z filtrów umożliwia otrzymanie tych widm przez szkło okienne o grubości 3 mm.

### 3. Badania odporności powłok na działanie połączonych czynników

W celu lepszego odzwierciedlenia naturalnych warunków eksploatacji powłok, najlepiej badać je, łącząc

czynniki korozyjne i promieniowanie UV. Można stosować różnorodne czynniki korozyjne oraz różne cykle mokro / sucho. W normie [27] podano cztery różne cykle oznaczania odporności powłok na cykliczne warunki korozyjne mokro (mgła solna) / sucho / wilgotno (tablica 2).

Badania w warunkach korozyjnych w połączeniu z promieniowaniem UV można prowadzić według cyklu podanego w [28]:

Tablica 1

Table 1

**Atmosfery kondensacyjne do badań [35]**  
**Test condensing atmosphere [35]**

Atmosfera do badań		Czas trwania cyklu		Warunki w czynnej komorze po osiągnięciu równowagi		
Rodzaj	Kod	Okres (okresy) badania	Razem	Temperatura powietrza	Wilgotność względna powietrza	
Atmosfera kondensacyjna o stałej wilgotności		CH	Od podgrzania do końca ekspozycji	$(40\pm 3)^{\circ}\text{C}$	W przybliżeniu 100% z kondensacją na próbkach do badań	
Atmosfera kondensacyjna zmienna	O zmiennej wilgotności i temperaturze powietrza	AHT	8 h łącznie z podgrzewaniem	24 h	$(40\pm 3)^{\circ}\text{C}$	W przybliżeniu 100% z kondensacją na próbkach do badań
			16 h łącznie z oziębianiem (komora klimatyczna otwarta lub przewietrzana)		od $18^{\circ}\text{C}$ do $28^{\circ}\text{C}$	Zbliżona do otoczenia
	O zmiennej temperaturze powietrza	AT	8 h łącznie z podgrzewaniem	24 h	$(40\pm 3)^{\circ}\text{C}$	W przybliżeniu 100% z kondensacją na próbkach do badań
			16 h łącznie z oziębianiem (komora klimatyczna zamknięta)		od $18^{\circ}\text{C}$ do $28^{\circ}\text{C}$	W przybliżeniu 100% ( $\approx$ nasycona)

Tablica 2

Table 2

**Przykładowy cykl badań w zmiennych warunkach korozyjnych**  
**An example of the test in variable corrosive environments**

Etap	Czas [h]	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Warunki	Uwagi
1	2	$35\pm 2$	Mgła solna	–
2	4	$60\pm 2$	Sucho: 20% do 30% wilgotności względnej powietrza	–
3	2	$50\pm 2$	Mokro: 95% wilgotności względnej powietrza lub powyżej	–
4	Z powrotem do stopnia 1			To daje całkowity czas cyklu 8 godz. od stopnia 1 do stopnia 3.
	Okres przejściowy (tj. czas potrzebny do osiągnięcia ustalonej dla nowych warunków temperatury i wilgotności względnej powietrza po zmianie warunków):			Od mgły solnej do sucho – w ciągu 30 min Od sucho do mokro – w ciągu 15 min Od mokro do mgły solnej – w ciągu 30 min Efekt mgły solnej w zasadzie ma być natychmiastowy.

- cykl w komorze solnej: mgła solna (60 min., temp. 23°C / warunki suche (60 min. temp. 35°C),
- cykl w komorze QUV, lampy UVA 340: promieniowanie UV (4 h, temp. 60°C / kondensacja (4 h, temp. 50°C).

Nowoczesne powłoki antykorozyjne są przeznaczone do długoletniej ochrony przed korozją, a więc w celu potwierdzenia ich właściwości ochronnych w ciągu wielu lat eksploatacji, konieczne jest prowadzenie długotrwałych badań laboratoryjnych w warunkach oddziaływania różnorodnych czynników wpływających na trwałość powłok. W wielu przypadkach okres badań podany w [24] jest zbyt krótki do wytypowania odpowiednich systemów powłokowych o długoletniej trwałości (komora solna – 1440 h, komora wilgotnościowa – 720 h dla kategorii korozyjności C5-I i C5-M). Norweskie Centrum Technologii opracowało normę NORSOK (*Norsk Sokkels Konkuranseposisjon*) M-501, według której typuje się systemy zapewniające długoletnie zabezpieczenie przed korozją i wymagające minimum renowacji. Jeden 168-godzinny cykl badań według [15] obejmuje (rys. 1): 72 h ekspozycji w komorze UV (4 h UV, 60°C, lampy UVA 340 / 4 h kondensacja, 50°C / 72 h ekspozycji w komorze solnej (mgła solna, 35°C / 24 h w warunkach niskich temperatur (-20°C). Cykl powtarza się 25 razy: łącznie 4200 godzin.

Wprawdzie tę metodę badań opracowano w celu doboru wyrobów lakierowych na konstrukcje przybrzeżne, głównie wieże wiertnicze i instalacje przemysłu wydobywania ropy i gazu, jednak stosuje się ją również do badania powłok w innych branżach.

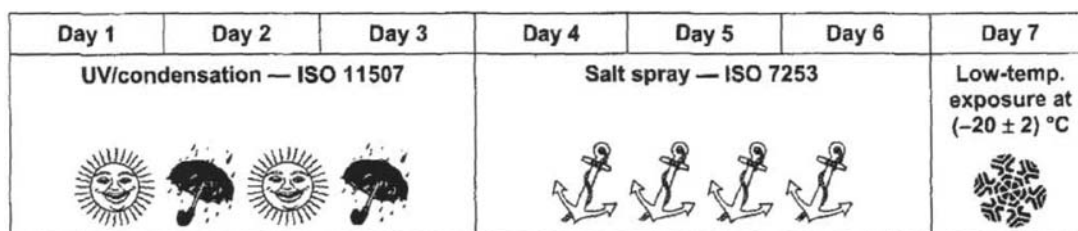
W celu sprawdzenia, czy stosowanie grubopowłokowych wyrobów lakierowych nowej generacji: poliuretanowych, polimocznikowych opartych na poliasparaginianach i polisiloksanowych, rzeczywiście umożliwi wyeliminowanie międzywarstwy epoksydowej stosowanej w tradycyjnym systemie powłokowym, co skraca czas malowania i zmniejsza koszty nakładania powłok, Federalna Administracja Dróg Publicznych (FHWA) zastosowała długotrwałe badania korozyjne do porównania systemów trójpowłokowych z dwu- i jednopowłokowymi [6, 20]. Badania porównawcze systemów trójpowłokowych z systema-

mi dwupowłokowymi (z gruntami wysokocynowymi epoksydowymi, etylokrzemianowymi i poliuretanowymi utwardzanymi wilgocią), obejmowały 500 godzin narażenia powłok na następujące warunki [6]:

- 68 h ekspozycji w temperaturze -23°C,
- 216 h ekspozycji w komorze QUV – lampy UVA 340, cykl: 4 h UV, 60°C / 4 h kondensacji, 40°C,
- 216 h ekspozycji w komorze solnej – cykl: 1 h, 5% NaCl, 35°C/1 h w warunkach suchych.

Badania powtarzano 10 razy, a więc cały cykl badań trwał 5000 godzin. Ponadto w ciągu dwóch lat eksponowano pomalowane płytki w atmosferze morskiej, zraszając je codziennie wodą morską w celu zwiększenia narażenia. Badania porównawcze systemów trójpowłokowych z dwu- i jednopowłokowymi:

- **system trójpowłokowy:** epoksydowy grunt wysokocynowy / farba epoksydowa / farba poliuretanowa,
- **system dwupowłokowy:** grunt poliuretanowy wysokocynowy utwardzany wilgocią / farba polimocznikowa,
- **system jednopowłokowy:** farba polimocznikowa; grubopowłokowa farba epoksydowa pigmentowana aluminium gorzej tolerująca przygotowane podłoże; grubopowłokowa farba alkidowa wypełniona siarczanem wapnia zapewniająca bardzo dobrą ochronę przed korozją dzięki zdolności do neutralizowania substancji kwaśnych i promowaniu pasywacji stali; hydrofobowa i tworząca silne wiązania jonowe z podłożem; grubopowłokowa farba poliuretanowa wypełniona płatkami szklanymi – płatki szklane zmniejszają skurcz powłoki w czasie utwardzania i zwiększają odporność na czynniki mechaniczne, wodę i czynniki chemiczne; dwie grubopowłokowe wodne farby; farba polisiloksanowa i grubopowłokowa farba poliuretanowa trwały 6840 h i obejmowały następujące 360-godzinne cykle:
  - 24 h ekspozycji w temperaturze -23°C,
  - 168 h ekspozycji w komorze QUV – lampy UVA 340, cykl: 4 h UV, 60°C / 4 h kondensacji, 40°C,
  - 168 h ekspozycji w komorze solnej – cykl *Prohesion*: 1 h w 0,35% roztworze siarczanu amonu i 0,05% chlorku sodu, 35°C/1 h w warunkach suchych.



Rys. 1. Schemat jednego cyklu badań według ISO 203410 [15]

Fig. 1. Diagram of one test cycle acc. to ISO 203410 [15]

Badania terenowe obejmowały ekspozycję powłok na stacji terenowej w atmosferze miejskiej zawierającej chlorki. Powłoki zraszano codziennie przez 5 dni w tygodniu 15% roztworem chlorku sodu, poczynszyszy od 3 miesiąca ekspozycji. Badania trwały 18 miesięcy.

## 4. Inne przydatne metody badań

### 4.1. „Odcisk palca”

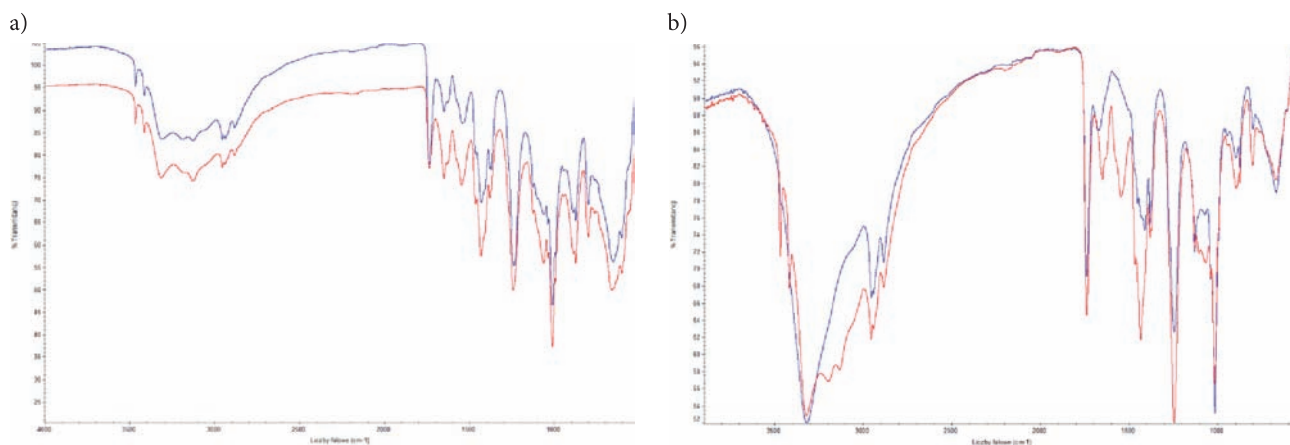
Przy wyborze odpowiednich wyrobów lakierowych dobrą praktyką jest badanie poszczególnych farb metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z wykorzystywanych technik analitycznych. Analizując dane spektroskopowe można wnioskować o budowie chemicznej badanej próbki (widmo absorpcyjne substancji w podczerwieni jest jedną z cech charakterystycznych związków chemicznych) oraz o zachodzących w niej procesach (na przykład starzenia, sieciowania). Cząsteczki chemiczne wchodzące w skład analizowanego związku znajdują się w określonym stanie energii rotacyjnej, oscylacyjnej i elektronowej. Po przejściu promieniowania przez te cząsteczki następuje absorpcja i emisja określonych kwantów energii, związana z przechodzeniem cząsteczki z jednego stanu kwantowego w drugi. Pochłonięta część promieniowania o danej częstotliwości jest charakterystyczna dla cząsteczek wchodzących w skład analizowanej próbki. Wykorzystując tę zależność można identyfikować związki chemiczne (określony zbiór cząsteczek) za pomocą ich widm w podczerwieni.

Uzyskiwane widmo jest graficznym przedstawieniem próbki w kategoriach ilości światła zaabsorbowanego lub przepuszczonego przez próbkę przy róż-

nych długościach fali (liczbach falowych). Wielkość i położenie pików na widmie zależy od budowy i składu badanej próbki. Technika FTIR pozwala między innymi na upewnienie się, czy dostarczony wyrób jest zgodny z wyspecyfikowanym oraz, w przypadku wątpliwości, czy na powierzchnię nałożono tę samą farbę jak założono w projekcie. Zobrazowano to na rysunku 2. Analiza miała na celu stwierdzenie zgodności powłoki lakierowej z powłoką specyfikowaną. Zestawiono widma badanej powłoki (linia niebieska) z powłoką odniesienia (linia czerwona). Analizując układ pasm absorpcyjnych przedstawionych na rysunku 2a można stwierdzić, że badana powłoka zawiera ten sam skład jakościowy, co powłoka odniesienia – wszystkie pasma absorpcyjne obecne na obu widmach pokrywają się.

Na rysunku 2b można zauważyć, że widmo badanej powłoki (linia niebieska) jest inne niż widmo powłoki odniesienia (linia czerwona). Różnice w widmach dotyczą przede wszystkim pasm absorpcyjnych przy liczbach falowych  $1651\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ),  $1544\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{N-H}}$ ) i  $1040\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-OH}}$ ,  $\nu_{\text{N-C-N}}$ ) obecnych tylko na widmie powłoki odniesienia. Pasma te są charakterystyczne dla żywicy mocznikowej, która jest jednym ze składników spoiwa farby odniesienia. Na podstawie różnic między widmami można wnioskować, że farba badana ma inny skład spoiwowy niż farba odniesienia.

Upewnieniu się czy dostarczony wyrób jest zgodny z wyspecyfikowanym oraz czy na powierzchnię nałożono tę samą farbę jak założono w projekcie, służą również inne badania wyrobu w stanie płynnym, takie jak: zawartość spoiwa i pigmentu antykorozyjnego (Zn, Al, błyszczu żelaza czy fosforanów), zawartość części stałych, gęstość. Opcjonalnie można również oznaczać zawartość grup funkcyjnych (OH, epoksydowych, kwasowych, aminowych, izocyjanianowych).



Rys. 2. Widma IR: a) farba identyczna ze specyfikowaną, b) farba inna niż specyfikowana [badania własne]

Fig. 2. IR spectra: a) paint identical to the specified, b) paint other than specified

## 4.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

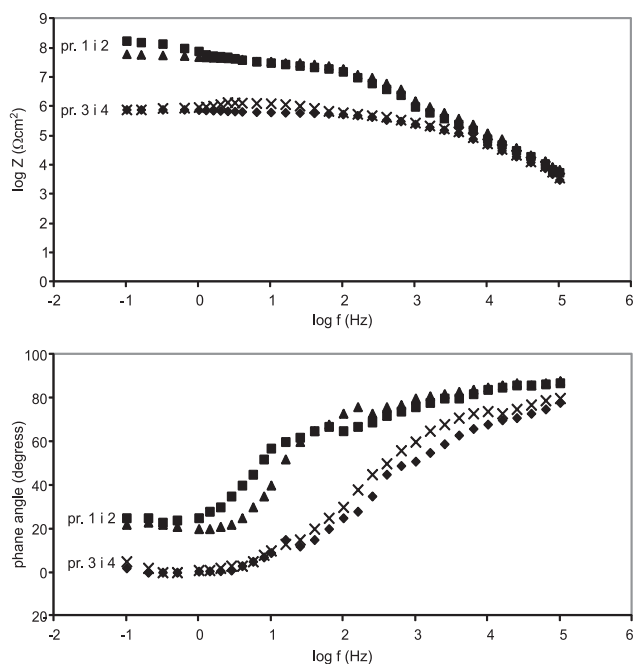
Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna od dawna jest stosowana do badania właściwości powłok ochronnych [1-4, 11-13, 19, 41, 43, 46]. Pomiar impedancyjne dostarczają wielu informacji o procesach zachodzących na granicy faz metal / powłoka / elektrolit. Na podstawie analizy otrzymanych widm impedancyjnych można stwierdzić obecność adsorpcji inhibitorów korozji, wnioskować o właściwościach ochronnych różnego rodzaju powłok i ich zmianie w funkcji czasu, określać kontrolę dyfuzyjną procesu korozyjnego itd. Badania elektrochemiczne są szybką metodą oceny właściwości ochronnych powłok, gdyż w przeciwieństwie do badań w komorach korozyjnych, zmiany skuteczności ich działania są rejestrowane znacznie wcześniej niż pojawiają się widoczne oznaki zniszczenia.

Metoda EIS polega na pomiarze impedancji układu metal / powłoka / elektrolit w zakresie częstotliwości zwykle 100 kHz–0,1 Hz przy amplitudzie 100 mV. Pomiar realizuje się przez sekwencyjne pobudzenie układu pomiarowego sinusoidalnym sygnałem napięciowym, a następnie przez badanie prądowego sygnału odpowiedzi.

Moduł impedancji dla niskiej częstotliwości pomiarowej, 10<sup>-1</sup> Hz, odpowiada maksymalnej wartości modułu impedancji przy tej częstotliwości i stanowi sumę oporów powłoki wynikających z właściwości barierowych i hamowania procesów korozyjnych pod powłoką na granicy faz metal / elektrolit. Wielkość ta jest uważana za najbardziej użyteczny miernik właściwości ochronnych powłok, szczególnie przydatny do porównawczej oceny systemów powłokowych. Powłoki charakteryzujące się  $Z_{0,1}$  powyżej 10<sup>6</sup> W·cm<sup>2</sup> mogą być uważane za powłoki o dobrych właściwościach ochronnych.

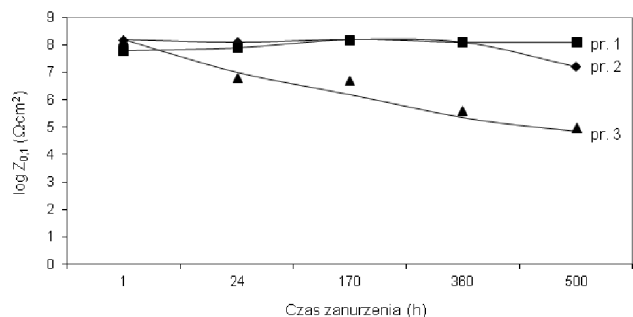
Na rysunku 3 przedstawiono widma impedancyjne czterech różnych powłok na tym samym spoiwie, ale z różnymi pigmentami antykorozyjnymi, na rysunku 4 – zmiany modułu impedancji przy częstotliwości 0,1 Hz w funkcji czasu zanurzenia powłok w elektrolicie. Na wykresach widać wyraźnie, że próbki 1 i 2 wykazują lepsze właściwości ochronne niż próbki 3 i 4; o dobrych właściwościach ochronnych świadczą: większa wartość modułu impedancji, mniejsza zmiana kąta fazowego i niezmiennosc modułu impedancji przy częstotliwości 0,1 Hz w czasie zanurzenia w elektrolicie (rys. 4).

Przy odpowiednio zmodyfikowanej aparaturze, badania impedancyjne powłok można również przeprowadzać na obiektach w terenie. Pozwala to między innymi na nieniszczącą ocenę staranności wykonania zabezpieczenia oraz przewidywanie jego trwałości w czasie.



Rys. 3. Widma impedancyjne w układzie Bode'go powłok z różnymi pigmentami antykorozyjnymi po 240 h zanurzenia w 3% NaCl [46]

Fig. 3. Bode plots for coatings with different anticorrosive pigments after 240 hours' immersion in 3% NaCl [46]



Rys. 4. Zmiany modułu impedancji w funkcji czasu zanurzenia w 3% NaCl [46]

Fig. 4. Changes in the impedance modulus as a function of time of immersion in 3% NaCl [46]

## 5. Podsumowanie

Istnieje wiele metod badania właściwości powłok obejmujących m.in. połączone badania w środowiskach naturalnych i symulowanych w laboratorium lub w środowiskach naturalnych z dodatkowym narażeniem, np. w środowisku morskim z dodatkowym zraszaniem roztworem elektrolitu [39, 6, 20], jak również badania elektrochemiczne, tak jak: metoda szumów elektrochemicznych (EN), skanowanie elektrodą odniesienia (SRET) lub elektrodą wibracyjną (SVET) [14, 17, 18, 38, 43, 45]. Opisane w artykule metody obejmują jedynie, niektóre najczęściej stosowane ba-

dania systemów antykorozyjnych. W przypadku badania właściwości ochronnych powłok, żadna z tych metod nie daje jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, w jaki sposób zachowują się powłoki w warunkach rzeczywistych. W badaniach stosuje się określone lub znormalizowane warunki, które nie odzwierciedlają wszystkich czynników obecnych w środowisku naturalnym. Różnorodność i niekontrolowana zmienność czynników w praktycznych warunkach eksploatacji powłok oraz ich połączenie (np. uszkodzenia mechaniczne + czynniki korozyjne + degradacja pod wpływem UV + zmienne temperatury) sprawiają, że wyniki badań laboratoryjnych służą jedynie do oszacowania przewidywanej trwałości powłok oraz do porównywania powłok między sobą.

## Literatura

1. Al-Hashem A., Carew J.A., Hasan A.: *Surf. Coat. Int.*, 1 (1999) 26–30.
2. Armstrong R.D., Wright J.D., T.M. Handyside T.M., *Appl J.: Electrochem.* 22 (1992) 795–800.
3. Bonora P.L., Królikowska A.: *Ochrona przed Korozją*, 54 (2011) 654–658.
4. Bordziłowski J., Bonora P.L., Królikowska A. et al.: *Progr. Org. Coat.* 67 (2010) 414–419.
5. Carozzo B.J. et al.: *J. Coat. Technol.*, 68, 858 (1996) 47–61.
6. Chong S-L, Yao Y.: *Are Two Coat as Effective as Three?*, *Public Roads*, 70, 2 (2006), <http://www.fhwa.dot.gov/publications/publicroads/>.
7. Claydon D.A.: *Coatings World*, 2 (2003) 26–33.
8. Cremer N.D.: *Polym. Paint. Colour J.*, 7 (1998) 31–32.
9. Crewdson M.J., Brennan P.: *J. Prot. Coat. Linings*, 9 (1995) 17–25.
10. Ferlauto E.C., *Coat J. et.al.: Technol.*, 66, 835 (1994) 85–97.
11. González J.A., Otero E., Bautista A. et al.: *Progr. Org. Coat.* 33 (1998) 61–67.
12. Hasan A., Al-Hashem A., Carew J.: *Surf. Coat. Int. Part B* 84 (2001) 121–129.
13. Hernandez L.S., Del Amo B., Romagnoli R.: *Anti-Corrosion Methods Mat.* 46 (1999) 194–204.
14. Isaacs H.S.: *Corrosion*, 43, 10 (1987) 594–596.
15. ISO 20340: *Paints and varnishes - Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures.*
16. Korbov Y., Rice C., *Prot J.: Coat. Linings*, 16, 9 (1994) 25–44.
17. Maile F.J., Schauer T., Eisenbach C.D.: *Farbe Lack* 104, 11 (1998) 58–62.
18. Maile F.J., Schauer T., Eisenbach C.D.: *Progr. Org. Coat.* 38 (2000) 117–120.
19. Mansfeld F., *Appl J.: Electrochem.* 25 (1995) 187–202.
20. *Performance Evaluation of One-Coat*, Publication No. FHWA-HRT-11-046 (June 2011), <http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/bridge/11046/11046.pdf>.
21. PN-C-81521:1976: *Badanie odporności powłok lakierowych działania wody oraz oznaczanie nasiąkliwości.*
22. PN-C-81523:1988: *Oznaczanie odporności powłok na działanie mgły solnej – Metoda A.*
23. PN-C-81525:1988: *Badanie odporności powłok na działanie atmosfery nasyconej parą wodną.*
24. PN-EN 12944-6: *Farby i lakiery – Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich – Laboratoryjne metody badań właściwości.*
25. PN-EN ISO 11341: *Sztuczne działanie atmosferyczne i ekspozycji na sztuczne promieniowanie. Ekspozycja na filtrowane promieniowanie lampy ksenonowej.*
26. PN-EN ISO 11507: *Ekspozycja powłok lakierowych na sztuczne działanie atmosferyczne – Ekspozycja na promieniowanie fluorescencyjne UV i wodę.*
27. PN-EN ISO 11997-1: *Oznaczanie odporności na cykliczne warunki korozyjne – Mokro (mgła solna)/sucho/wilgotno.*
28. PN-EN ISO 11997-2: *Oznaczanie odporności na cykliczne warunki korozyjne – Mokro (mgła solna) /sucho / wilgotno / promieniowanie UV.*
29. PN-EN ISO 17872: *Wytyczne wykonywania nacięć powłok na płytach metalowych do badań korozyjnych.*
30. PN-EN ISO 2812-1: *Oznaczenie odporności na ciecze – Zanurzenie w cieczy innej niż woda.*
31. PN-EN ISO 2812-2: *Oznaczenie odporności na ciecze – Zanurzenie w wodzie.*
32. PN-EN ISO 3231: *Oznaczenie odporności na wilgotne atmosfery zawierające dwutlenek siarki.*
33. PN-EN ISO 4628: *Ocena zniszczenia powłok lakierowych – Określanie intensywności, ilości i rozmiaru podstawowych rodzajów uszkodzenia.*
34. PN-EN ISO 6270-1: *Badanie odporności na wilgoć – kondensacja ciągła.*
35. PN-EN ISO 6270-2: *Badanie odporności na wilgoć – Metoda eksponowania próbek do badań w atmosferach z wodą kondensacyjną.*
36. PN-ISO 11503: *Badanie odporności na wilgoć – Kondensacja nieciągła.*
37. PN-ISO 9227: *Badania korozyjne – Badania korozyjne w sztucznych atmosferach – Badania w rozpylonej solance.*
38. Schauer T., Maile F.J., Eisenbach C.D.: *Farbe Lack*, 104, 4 (1998) 63–67.
39. Schulz U.: *Accelerated Testing. Nature and Artificial Weathering in the Coatings Industry*, Vincentz Verlag, Hannover 2009.

40. Schutyser P., Perera D.Y.: Mat. Kongresu XXI FA-TIPEC Congress, Amsterdam 1992, vol. III, p.1.
41. Sere P.R., Santaga D.M., Elsner C.I.: Surf. Coat. Int. 81 (1998) 128–134.
42. Skerry B.S., Simpson C.H.: Corrosion, 49, 8 (1993) 663–674.
43. Tait W.S., Coat J.: Technol., 74, 942 (2003) 45–50.
44. Vincent L.D.: (ed.), Mater. Perform., 8 (2009) 54–58.
45. Worsley D.A. et al.: Corrosion, 60, 5 (2004) 437–447.
46. Zubielewicz M., Gnot W.: Progr. Org. Coat. 49 (2004) 358–371.

## Test Methods of Coating Systems for Long-term Corrosion Protection

### Summary

The test methods for the selection of suitable coatings for corrosion protection are discussed. Taking into account the methods comprising corrosion resistance to individual corrosives, such as salt spray and humidity, as well as the methods including cyclic conditions, for example: salt spray / wet / dry / UV / low temperature. Modern anticorrosive coating systems should be subjected to long-term laboratory tests under the influence of various factors affecting their durability. The results of these studies will allow to choose optimal protective systems for long-term corrosion protection.

**Keywords:** anticorrosive coatings, protective properties, test methods

## Методы исследований покрывающих систем с целью долгосрочной антикоррозионной защиты

### Резюме

Обсуждены методы исследований полезны для подбора лаковых изделий с целью защиты от коррозии. Принято во внимание как методы охватывающие исследования устойчивости к влиянию одиночных коррозионных факторов, таких как солевая мгла и сырость, так и исследования в условиях циклически повторяющихся многих факторов, напр.: солевая мгла / сырость / суша / UV / низкие температуры. Современные антикоррозионные покрытия должны подвергаться длительным лабораторным исследованиям в условиях воздействия различных факторов влияющих на их устойчивость. Результаты таких исследований позволят выбрать оптимальные системы покрытий гарантирующих долгосрочную защиту от коррозии.

**Ключевые слова:** антикоррозионные покрытия, защитные свойства, методы исследований