

STRESZCZENIE

Wykazany we wprowadzeniu kluczowy charakter procesu korozji w destrukcji stalowych materiałów konstrukcyjnych obciążonych mechanicznie, uzasadnia potrzebę wyeksponowania w streszczeniu rozprawy znaczenia korozji i stanu wiedzy na temat sposobów ograniczenia jej występowania, a następnie uzyskanych rezultatów własnych.

Według danych prezentowanych przez World Steel Association, w 2022 roku produkcja stali surowej wynosiła blisko 1.833 mln ton. Oprócz wyrobów stalowych, w użyciu pozostają również produkty z innych metali oraz stopów. Mając na uwadze już użytkowane wyroby metaliczne oraz nowe corocznie wprowadzane na rynek, a także agresywne środowiska pracy tychże wyrobów, miliardy ton produktów metalicznych narażone są na procesy degradacyjne. Korozja jest jednym z powszechniejszych zjawisk niszczenia materiałów metalicznych w wyniku ich chemicznej lub elektrochemicznej interakcji z otaczającym środowiskiem. Na podstawie danych przedstawionych przez National Association of Corrosion Engineers (NACE) koszty jakie generują procesy korozyjne wynoszą ok. 3.4% światowego produktu brutto, czyli ok 2.5 bilionów dolarów. Tak duże nakłady pieniężne związane z korozją oraz znaczny wzrost cen stali, są głównym motorem napędowym w poszukiwaniu skutecznych sposobów spowalniania procesów korozyjnych. Obecnie nauka dysponuje wieloma metodami walki z korozją m.in. ochroną elektrochemiczną, inhibitorami korozji czy też powłokami zabezpieczającymi. Spośród wymienionych - rynek powłok jest najszerszy i najlepiej dofinansowany - blisko 89% budżetu sektora związanego z ochroną przed korozją jest lokowane w produktach powłokowych.

Pracujące elementy metaliczne są narażone nie tylko na procesy korozyjne. Czynnikiem obciążającym jest również pole mechaniczne, tj. tarcie, ścieranie czy naprężenia. Obecny trend rozwoju powłok antykorozyjnych skupia się na otrzymywaniu materiałów wykazujących dodatkową zdolność jaką jest samozaleczenie (z j. ang.: self-healing). Efekt samozaleczenia polega na zdolności powłoki do samoistnego przywrócenia jej ciągłości – naprawy ubytków, powstałych w wyniku np. zarysowania powierzchni. Samoleczenie ma następować dzięki matrycy powłoki zawierającej substancje aktywne. W tym wypadku jedną z metod, którą szerzej wykorzystuje się w otrzymywaniu materiałów ze zdolnością do samozaleczenia jest metoda zol-żel. Dzięki możliwości kontroli końcowych właściwości produktów na poziomie molekularnym, ich wysokiej czystości oraz braku odpadów okołoprodukcyjnych, metoda zol-żel jest jedną z najbardziej obiecujących metod w produkcji powłok ochronnych.

W niniejszej rozprawie doktorskiej opisano zależność właściwości ochronnych powłok zol-żelowych na elementach stalowych od parametrów procesu zol-żel. Badaniom poddano powłoki na bazie tlenku krzemu oraz tlenku cyrkonu, które nałożono na stal węglową P265GH oraz stal kwasoodporną 316L. Badanymi zmiennymi procesu były: dodatki aktywne; rodzaje: medium reakcyjnego, katalizatora, prekursora z niehydrolizującymi grupami organicznymi; oraz stosunki molowe i objętościowe składników mieszaniny reakcyjnej. Przeanalizowano również wpływ rodzaju i liczby nakładanych warstw, obróbki wstępnej podłoży stalowych oraz parametry stabilizacji powłok, w tym temperaturę, która determinowała właściwości ochronne, adhezję oraz cechy strukturalne otrzymanych materiałów.

Stwierdzono, że modyfikacja krzemionkowych matryc zol-żelowych przez niehydrolizujące grupy organiczne tj. epoksydową oraz aminową, pozwala uzyskać materiał wykazujący największy potencjał, wśród analizowanych, do ochrony podłoży metalicznych przed korozją. Właściwości powłok mogą być kontrolowane na poziomie molekularnym. Użycie do syntezy powłok, metanolu jako medium reakcyjnego, mieszaniny kwasów HNO_3 i CH_3COOH jako katalizatorów oraz zwiększenie stosunku molowego prekursora z grupą aminową 3-aminopropyltrietyloksysilanu (ApTEOS) do prekursora z grupą epoksydową 3-glicydypropyltrimetyloksysilanu (GPTMS), a także ogólne zatężenie mieszaniny reakcyjnej, pozwoliło skutecznie zwiększyć odporność na korozję otrzymanych próbek. W pracy przeanalizowano również wpływ temperatury na końcowe właściwości nowo- otrzymanych powłok, dla których stabilizacja w 180°C wykazała duży potencjał. W celu wydłużenia czasu, dla którego otrzymuje się efekt ochronny przy jednoczesnym obciążeniu powierzchni przez zarysowanie, hybrydowe matryce krzemionkowo-organiczne na bazie prekursorów GPTMS i ApTEOS zmodyfikowano substancjami aktywnymi, tj. nanocząstkami tlenku ceru, lub azotanu(V) ceru, lub benzotriazolem. Powłoki zawierające nanocząstki CeO_2 wykazały poprawę właściwości ochronnych w trakcie ekspozycji powłok na środowisko NaCl w czasie 48 godz., pomimo zarysowania ich powierzchni. Nanocząstki CeO_2 okazały się mieć znaczący wpływ na uzyskanie materiałów powłokowych o właściwościach ochronnych niezmiennych w czasie, w tym materiałów wykazujących efekt samozaleczenia. Wyniki badań przedstawiono w publikacjach naukowych [1–4] stanowiących podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej.

ABSTRACT

In 2022, the world steel production generates a nearly 1.833 million tons of crude steel – according to data from the World Steel Association. Steel and other metallic and alloy products are currently in high demand and in constant use. Taking into consideration the number of elements already in use and those newly implemented to the market, destructive and often aggressive working environments, billions of tones of metallic products are affected by the process of degradation. Corrosion, an electrochemical or chemical reaction with a metallic product, is one of the most common degradation phenomena. As a result of this reaction, the metallic substrates are dissolved. According to the National Association of Corrosion Engineers (NACE), the corrosion costs are about 3.4% GDP, so nearly 2.5 trillion \$. These huge costs, strictly connected to corrosion, are a driving force to search for corrosion mitigations. Modern science offers and constantly develops many solutions to prevent corrosion such as: electrochemical protection, inhibitors or coatings. Coating market continues to be the broadest and the best subsidized nearly 89% of total corrosion costs are located in coatings.

However, working elements are impacted not only by corrosion but also by mechanical field like friction, abrasion and stress. Current trends of anti-corrosion coatings with extended features are focused on their additional quality which is ‘self-healing’. The self-healing effect is based on the ability of the coating to restore its continuity after the breakage (the self-fulfilling of defects) due to active agents present in its matrix. The sol-gel method is one of the most widely used to obtain the materials with self-healing properties. Owing to the possibility to control the final properties of the products on their molecular level, high purity of products and the zero-waste process, the sol-gel method is one of the most elastic and therefore, promising, in coatings production.

The following doctoral thesis is concerned to describe the influence of synthesis parameters of the sol-gel coatings and the parameters of their desposition on the protection properties, considering the complex conditions of working of the metallic substrate. The silica- or zirconia-based coatings, which were tested, were deposited on P265GH and 316L steels. The active additives, solvents, catalysts, precursors with nonhydrolysing moieties and molar /volume ratio of reagents were checked. The deposition parameters such as sequence of layers and steel substrate treatment and stabilization temperature were also checked. These all determined the protective, adhesive and structural properties of the obtained coatings.

It was further concluded that the modifications of a silica-based sol-gel matrices by nonhydrolysing organic moieties e.g. epoxy and amine groups show the potential for obtaining

successful protection of metallic substrate against corrosion. Moreover, these properties can be controlled on a molecular level. Using methanol as a solvent, HNO₃ and CH₃COOH as catalysts, and increasing the molar ratio of the 3-aminopropyltriethoxysilane precursor with amine group (ApTEOS) to 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane precursor with epoxy group (GPTMS) and increasing the concentration of precursors in the mixture allowed to the efficient increase of the anticorrosion protection of the coating. The temperature of stabilization was also analyzed –a promising result was obtained for stabilization at 180°C.

In order to extend the anti-corrosion properties of the coatings, the hybrid silica-organic matrices with GPTMS and ApTEOS were modified by CeO₂ nanoparticles, Ce(NO₃)₃ and benzotriazol. Coatings with CeO₂ nanoparticles were characterized by the increase in their protection properties in spite of scratches during their exposition to NaCl solution by 48 h. The influence of CeO₂ modification proved to be crucial to obtain the extended protection properties, especially the ‘self-healing’ properties. The obtained experimental results are presented in the form of articles [1–4], which are the basis of this Ph.D. thesis.