

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA

Tadeusz Hryniewicz

Ćwiczenia laboratoryjne

z

TECHNOLOGII POWIERZCHNI I POWŁOK

KOSZALIN 2010

SKRYPT WYDZIAŁU MECHANICZNEGO

Do przedmiotów:

- technologia powierzchni i powłok
- inżynieria powierzchni

ISBN 978-83-7365-244-6

Przewodniczący Uczelnianej Rady Wydawniczej
Bronisław Słowiński

Recenzja
Andrzej Zieliński

© Copyright by Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej
Koszalin 2010

WYDAWNICTWO UCZELNIANE POLITECHNIKI KOSZALIŃSKIEJ
75-620 Koszalin, ul. Raławicka 15÷17

Koszalin 2010, wyd. III popr. i uzup., ark. wyd. 5,77

Spis treści

PRZEDMOWA	5
1. WSTĘP	7
2. ORGANIZACJA ĆWICZEŃ W PRACOWNI TECHNOLOGII POWIERZCHNI I POWŁOK	8
3. BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY W PRACOWNI TECHNOLOGII POWIERZCHNI I POWŁOK	11
3.1. ZASADY OGÓLNE	11
3.2. PORAŻENIE PRĄDEM ELEKTRYCZNYM	12
3.3. ZATRUCIA I OPARZENIA CHEMICZNE	14
3.4. POŻARY I OPARZENIA TERMICZNE	15
3.5. SKALECZENIA	16
4. INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z TECHNOLOGII POWIERZCHNI I POWŁOK	19
4.0. PODZIAŁ ĆWICZEŃ	19
4.1. WYBRANE METODY BADAŃ KOROZJI METALI	21
4.2. BADANIE ODPORNOŚCI METALI NA DZIAŁANIE WODY MORSKIEJ	29
4.3. PRZYGOTOWANIE POWIERZCHNI POD POWŁOKI OCHRONNE	33
4.4. POLEROWANIE CHEMICZNE I ELEKTROCHEMICZNE	44
4.5. BADANIE WGLĘBNOŚCI PROCESU ELEKTROPOLEROWANIA W KOMÓRCE SZCZELINOWEJ	47
4.6. BADANIE CHARAKTERYSTYK POLARYZACYJNYCH W PROCESIE ELEKTROPOLEROWANIA	49
4.7. CYNKOWANIE ELEKTROLITYCZNE Z KĄPIELI KWAŚNEJ	60
4.8. ELEKTROLITYCZNE NAKŁADANIE POWŁOKI WIELOWARSTWOWEJ Cu-Ni-Cr	62

4.9. BADANIE WGLĘBNOŚCI ELEKTROLITÓW DO POWLEKANIA GALWANICZNEGO W KOMÓRKACH FIELDA I HULLA	66
4.10. POWŁOKI TECHNICZNE NA PRZYKŁADZIE ZELAZOWANIA STALI	72
4.11. FOSFORANOWANIE STALI I ŻELAZA	74
4.12. CHROMIANOWANIE CYNKU I JEGO STOPÓW	81
4.13. POWŁOKI TLENKOWE NA STALI I ŻELIWIE	85
4.14. ANODOWANIE I BARWIENIE ALUMINIUM	88
4.15. BARWIENIE MIEDZI I JEJ STOPÓW	92
4.16. POWŁOKI Z TWORZYW SZTUCZNYCH – METODA FLUIDYZACYJNA	95
4.17. NAKŁADANIE POWŁOK CERAMICZNYCH	102
4.18. MALOWANIE ZANURZENIOWE – METODA ELEKTROFORETYCZNA	105
4.19. MALOWANIE AUTOFORETYCZNE	109
4.20. POMIAR GRUBOŚCI POWŁOK OCHRONNYCH	112
4.21. BADANIE POWŁOK KONWERSYJNYCH	118
4.22. USUWANIE POWŁOK WADLIWYCH	121
4.23. BADANIE ODPORNOŚCI POWŁOKI MALARSKIEJ NA CHEMIKALIA	126
4.24. BADANIE ODPORNOŚCI POWŁOK NA ŚCIERANIE METODĄ SPADAJĄCEGO ŚCIERNIWA	131
5. LITERATURA	135
6. WYKAZ NORM PODSTAWOWYCH	136
6.1. POLSKIE NORMY Z DZIEDZINY BADAŃ KOROZYJNYCH I POWŁOK OCHRONNYCH	136
6.2. NORMY BRANŻOWE Z DZIEDZINY BADAŃ KOROZYJNYCH I POWŁOK OCHRONNYCH	141
6.3. NORMY MIĘDZYNARODOWE ISO	143

PRZEDMOWA

Niniejszy skrypt do „Ćwiczeń laboratoryjnych z Technologii Powierzchni i Powłok” jest trzecim, rozszerzonym i poprawionym, wydaniem podobnego skryptu z Technologii Powierzchni i Powłok, wydanego w roku 2001, podanego w spisie literatury na końcu książki. Skrypt przeznaczony jest dla studentów Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej. Zawiera on znaczną liczbę ćwiczeń, 24 instrukcje, ponieważ służyć ma kilku różnym kierunkom i specjalnościom, z możliwością wyboru odpowiedniego zestawu ćwiczeń dla różnych specjalności Wydziału.

Poprzednie, drugie wydanie skryptu do ćwiczeń laboratoryjnych zawierało kilka dodatkowych instrukcji do ćwiczeń, poszerzając zakres tematyczny. W niniejszym, trzecim wydaniu skryptu uwzględniono potrzeby kierunku „Transport”, dodano ćwiczenie na temat badania zużycia ściernego powłok dekoracyjno-ochronnych. Poza tym w pozostałych instrukcjach do ćwiczeń naniesiono kilka poprawek.

Zgodnie z oczekiwaniem autora, poza studentami Politechniki Koszalińskiej, skrypt do „Ćwiczeń laboratoryjnych z Technologii Powierzchni i Powłok” może służyć studentom innych ośrodków akademickich w Polsce.

1. WSTĘP

Celem ćwiczeń przewidzianych do realizacji w ramach przedmiotu *Technologia Powierzchni i Powłok* jest praktyczne poznanie różnych rodzajów korozji, metod badań korozyjnych i zapobiegania korozji, poznanie procesów technologicznych przygotowania powierzchni, metod oceny czystości powierzchni, sposobów nakładania powłok metalowych — elektrolitycznych i osadzanych bezprądowo, wybranych metod nanoszenia powłok malarskich i powłok z tworzyw sztucznych, powłok konwersyjnych i ceramicznych, jak również poznanie technologii barwienia metali i metod badań jakości otrzymanych powłok. W programie przewidziano także kilka ćwiczeń służących poznaniu metod badania wgłębności w procesach powlekania galwanicznego, w procesie elektropolerowania oraz przy malowaniu elektroforetycznym.

Niezbędne informacje do każdego ćwiczenia laboratoryjnego przedstawiono w postaci instrukcji. Każda instrukcja zawiera krótkie wprowadzenie teoretyczne, cel ćwiczenia, wykaz aparatury i przyrządów, odczynników i materiałów, sposób przygotowania próbki oraz opis wykonania ćwiczenia, opis wykonania sprawozdania z ćwiczenia, tabelki, wykresy i wnioski. Na końcu każdej instrukcji podano pytania kontrolne będące podstawą do sprawdzenia przygotowania studenta do ćwiczeń laboratoryjnych.

2. ORGANIZACJA ĆWICZEŃ W PRACOWNI TECHNOLOGII POWIERZCHNI I POWŁOK

- Studenci, przygotowani teoretycznie do ćwiczeń, wykonują ćwiczenia w grupach 2-3 osobowych według ustalonego wcześniej harmonogramu.
- Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia każdy student powinien opanować podstawy teoretyczne zawarte w skrypcie *Technologia Powierzchni i Powłok* oraz we wskazanej przez prowadzącego literaturze dodatkowej, celem uzyskania odpowiedzi na zawarte na końcu każdej instrukcji pytania, a także dobrze zapoznać się z przepisami *bhp* i regulaminem obowiązującym w Pracowni.
- Przed przystąpieniem do ćwiczenia prowadzący zajęcia nauczyciel akademicki sprawdza stopień opanowania materiału dotyczącego danego ćwiczenia laboratoryjnego, zwracając szczególną uwagę na zagadnienia *bhp* i *p-poż.*
- W czasie wykonywania ćwiczeń obowiązuje studentów strój/ubiór ochronny, aktywny udział każdego studenta, zachowanie ciszy oraz zakaz spożywania wszelkich pokarmów.
- Niedopuszczalna jest samowolna zmiana stanowiska pracy lub opuszczenie pomieszczenia Pracowni bez zezwolenia. Zakazuje się wykonywania jakichkolwiek czynności nie związanych z ćwiczeniem. Student nie może samowolnie włączać przyrządów i urządzeń bez zezwolenia prowadzącego zajęcia.
- W przypadku zaobserwowania jakiejś nieprawidłowości w toku wykonywanego ćwiczenia, powstania pożaru, oparzenia lub wypadku przy pracy należy natychmiast głośno zawiadomić prowadzącego ćwiczenia i bezzwłocznie przystąpić do gaszenia ognia lub udzielenia pierwszej pomocy.
- W trakcie ćwiczeń studenci notują wyniki doświadczeń i pomiarów, przedstawiając je na koniec każdego ćwiczenia prowadzącemu.
- Na podstawie otrzymanych wyników należy sporządzić odpowiednie zestawienia, tablice danych, wykresy, itd. oraz wyprowadzić zależności, wnioski, itp. Wszystkie te dane należy umieścić w sprawozdaniu, dołączając wymagane instrukcją do danego ćwiczenia podstawowe infor-

macje teoretyczne. Sprawozdanie sporządza każdy student indywidualnie i oddaje je prowadzącemu tuż przed rozpoczęciem następnego ćwiczenia.

- Po zakończeniu ćwiczenia należy zwrócić dokumentację, pobrany sprzęt i materiały oraz uporządkować stanowisko i aparaturę, po czym zawiadomić prowadzącego o zakończeniu ćwiczenia.

Strona tytułowa sprawozdania

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA Wydział Mechaniczny	
L A B O R A T O R I U M Z TECHNOLOGII POWIERZCHNI I POWŁOK	
<u>ĆWICZENIE NR ...</u>	
<u>Temat ćwiczenia:</u>	
<u>Grupa/Dzień tygodnia/Godzina</u>	
Semestr	
Sprawozdanie wykonał	
Data wykonania ćwiczenia	
Data zaliczenia	
Sprawdził/Ocena	
KOSZALIN 2011	

- Na ocenę końcową z ćwiczeń laboratoryjnych składają się oceny częściowe wynikające z oceny wiadomości teoretycznych, realizacji praktycznej, oceny otrzymanych wyników doświadczeń, oceny sprawozdania i oceny przestrzegania podstawowych zasad organizacji ćwiczeń, w tym szczególnie dyscypliny i przepisów *bhp* oraz *p-poż*.
- Odrabianie zaległych ćwiczeń i zaliczanie Pracowni odbywa się na dwóch ostatnich zajęciach z *Technologii Powierzchni i Powłok*.
- Wzór strony tytułowej sprawozdania został zamieszczony wcześniej.

3. BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY W PRACOWNI TECHNOLOGII POWIERZCHNI I POWŁOK

3.1. Zasady ogólne

Studenci, wykonujący ćwiczenia w Pracowni Technologii Powierzchni i Powłok, mają do czynienia z dużym skupieniem czynników stwarzających potencjalne niebezpieczeństwo powstania wypadku przy pracy. Są to palne, trujące i żrące substancje chemiczne, szkło laboratoryjne — łatwo tłukące się, urządzenia pod napięciem, wysoka temperatura roztworów elektrolitów oraz różny sprzęt mechaniczny stwarzający możliwości urazów.

W takich warunkach bezpieczna praca wymaga szczególnej uwagi, znajomości i przestrzegania przepisów *bhp* i *p-poż.* oraz znajomości podstawowych zasad zarówno postępowania w razie zaistnienia wypadku, jak i udzielania pierwszej pomocy osobom poszkodowanym.

Podstawowym warunkiem bezpiecznej pracy są odpowiednie działania profilaktyczne. Dlatego też należy przede wszystkim opanować niezbędny zakres wiedzy teoretycznej dotyczącej sposobu właściwego wykonywania danego ćwiczenia, w tym także zalecenia *bhp*.

Należy wykonywać tylko te czynności i w takiej kolejności, jak to przewiduje instrukcja laboratoryjna, a wszelkie inne działania, często niedokładnie przemyślana inwencja własna, mogą doprowadzić do groźnych następstw.

Jeżeli mimo tego wydarzy się w pracowni pożar lub nieszczęśliwy wypadek, to przede wszystkim należy opanować panikę pamiętając, że szybkie i skuteczne działanie spowoduje stłumienie pożaru w zarodku i może w sposób decydujący wpłynąć na skutki pożaru, a czasem nawet uratować życie poszkodowanemu człowiekowi.

3.2. Porażenie prądem elektrycznym

Porażenie prądem elektrycznym może nastąpić przez dotknięcie nieizolowanych lub źle izolowanych przewodników prądu i metalowych przedmiotów znajdujących się pod napięciem.

Pod wpływem przepływającego przez ciało ludzkie prądu elektrycznego w organizmie człowieka następują szkodliwe zmiany, prowadzące w zależności od wartości prądu, czasu działania i predyspozycji indywidualnych nawet do ciężkich poparzeń i zatrzymania akcji serca — aż do śmierci włącznie.

Zapobieganie porażeniom polega przede wszystkim na stosowaniu właściwej izolacji elektrycznej przewodów, wyłączników, opravek, itp. oraz stosowaniu właściwych bezpieczników topikowych czy automatycznych, uniemożliwiających przepływ przez obwód zbyt dużego prądu. Również poprawnie działający system zerowania, właściwie wykonywane naprawy i częste kontrole stanu izolacji — przeprowadzane przez uprawnionych do tego specjalistów — są zasadniczym elementem działań profilaktycznych przed porażeniem prądem.

Wszelkie operacje załadunkowe i wyładunkowe, instalowanie mieszadeł, termometrów, pobieranie próbek, itp. mogą odbywać się wyłącznie, gdy dane urządzenie jest odłączone od sieci zasilającej.

Podłogi, obuwie, stoły, itd. muszą być stale suche, a nawet zaleca się stosowanie chodników izolacyjnych gumowych w otoczeniu urządzeń zasilanych prądem.

Wszelkie prace związane z usuwaniem awarii, naprawy i wymiany bezpieczników, elementów obwodu elektrycznego, itp. mogą być wykonywane wyłącznie przez osoby posiadające specjalne przygotowanie zawodowe i ważne w danym czasie uprawnienia do takiej pracy.

Pierwsza pomoc w wypadku porażenia prądem elektrycznym polega na następujących działaniach:

- jak najszybciej uwolnić porażonego spod działania prądu,
- udzielić pierwszej pomocy,
- przewieźć poszkodowanego do szpitala.

Uwolnienie porażonego, u którego skurcz mięśni wywołany działaniem prądu spowodował zaciśnięcie dłoni na przewodzie lub przedmiocie znajdującym się pod napięciem i charakterystyczne skrzywienie mięśni twarzy oraz często paraliż strun głosowych lub w przypadku poważniejszym nawet zatrzymanie akcji serca, sinicę ciała i rozszerzenie źrenic, polega na przerwaniu przepływu

prądu przez ciało poszkodowanego. Można to wykonać przez wyłączenie dopływu prądu — przełączenie w pozycję „zero” wyłącznika głównego zasilania znajdującego się w tablicy rozdzielczej z bezpiecznikami — lub też przez wykręcenie (wyłączenie) bezpieczników.

Jeżeli nie można tego dokonać, należy przystąpić do ratowania pod napięciem. Nie wolno dotykać porażonego gołymi rękami, gdyż ratujący też ulegnie porażeniu. Jeżeli jest pod ręką drewniany suchy kij lub drewniane krzesło, to stosując tzw. „dźwignię” należy starać się porażonego oderwać od urządzenia. Jeżeli nie ma takiego przedmiotu, to trzeba odrywać go jedną własną ręką owiniętą kilkakrotnie w suchą odzież (płaszcz, marynarkę, fartuch, koszulę, itp.), a pod swoje nogi podłożyć także warstwę izolacyjną — książkę, część ubrania, drewnianą deskę, itp.

Ratowanie poszkodowanego nieprzytomnego – po odłączeniu go od napięcia - polega na natychmiastowym stosowaniu sztucznego oddychania mającego za zadanie pobudzenie akcji serca. W tym celu nieprzytomnego kładzie się na plecach, pod łopatki podkłada się zwiniętą część odzieży, koc przeciwpożarowy, fartuchy, itp., aby głowa była odchylna do tyłu. Ratujący klęka z prawej strony przy głowie ratowanego, ujmując go prawą ręką za brodę i odchyła głowę mocno w tył, aby udrożnić górne drogi oddechowe. Następnie palcami lewej dłoni chwytając za nos, zatykając obie dziurki, i odciąga głowę ratowanego jeszcze do tyłu, co powoduje rozwarcie ust nieprzytomnego. Ratujący przytyka następnie swoje usta do ust ratowanego i wdmuchuje własne powietrze do jego płuc. Po wdechu odejmuje usta, aby wtłoczone powietrze mogło wydostać się na zewnątrz. Tę czynność wdmuchiwanie do płuc ratowanego powietrza z płuc własnych ratujący powtarza z częstotliwością około 16 oddechów na minutę, to jest co cztery sekundy na jeden oddech, aż do przywrócenia u poszkodowanego odruchu oddychania i powrotu akcji serca, wyczuwalnej jako bicie tętna. Nie należy jednak wdychać powietrza zbyt szybko i w zbyt dużej ilości, aby nie uszkodzić pęcherzyków płucnych.

W każdym przypadku porażenia prądem należy koniecznie wezwać lekarza do poszkodowanego, gdyż niekorzystne zmiany w organizmie, np. migotanie zastawek serca, mogą objawić się później, nawet po kilku dniach od chwili porażenia, poszkodowany musi pozostać pod obserwacją lekarską.

3.3. Zatrucia i oparzenia chemiczne

Wiele substancji chemicznych spotykanych w Pracowni wykazuje działanie toksyczne lub żrące na organizm człowieka. Istnieją też związki chemiczne o działaniu alergicznym w stosunku do osób wykazujących indywidualne uczulenie na określony rodzaj substancji. Te wszystkie oddziaływania powstają na skutek kontaktu danej substancji ze skórą, błonami śluzowymi, przewodem pokarmowym lub drogami oddechowymi człowieka. Działanie trucizn i alergenów zależy od ich rodzaju, od ilości i od częstotliwości kontaktów z nimi organizmu ludzkiego. Niektóre trucizny posiadają zdolność kumulowania się w organizmie i ujawniania swego działania dopiero po pewnym czasie.

Zapobieganie zatruciom i oparzeniom chemicznym polega przede wszystkim na unikaniu kontaktu substancji chemicznych takich, jak np. żywice, utwardzacz, plastyfikatory, barwniki, rozpuszczalniki, itp. z organizmem człowieka. Dlatego też wszelkie operacje z takimi substancjami należy wykonywać bardzo uważnie pod sprawnie działającym wyciągiem oraz stosując środki ochrony osobistej, takie jak fartuchy ochronne, rękawice, okulary, osłony, itp. Niedopuszczalne też jest wykorzystywanie wyposażenia laboratoryjnego do przygotowywania posiłków, spożywania odczynników chemicznych, takich jak NaCl, kwas cytrynowy, NaHCO₃, itd. oraz w ogóle spożywania w Pracowni posiłków czy picia jakichkolwiek napojów. Przy pracach z substancjami toksycznymi powinna pracującemu towarzyszyć druga osoba, dobrze znająca działanie toksyczne tych substancji i zasady udzielania pierwszej pomocy w nagłym wypadku. Po zakończeniu pracy w Pracowni Technologii Powierzchni i Powłok należy dokładnie umyć ręce z użyciem mydła pod bieżącą wodą.

Pierwsza pomoc w wypadku zatrucia lub oparzenia chemicznego polega na odmiennym działaniu w zależności od rodzaju czynnika:

- Kwasy mineralne — kiedy dostaną się do przewodu pokarmowego, należy natychmiast podać tlenek magnezu lub wodę wapienną i tę czynność powtarzać w krótkich odstępach czasu. Można podać mleko i białko z jajka. Nie należy podawać środków wymiotnych, tzw. „sodki”, amoniaku, itp. Przy oparzeniach stężonymi kwasami należy natychmiast dobrze przemyć miejsce oparzenia strumieniem bieżącej wody, przetrzymać pod wodą kilka minut, a następnie przemyć 3% roztworem kwaśnego węgla sodowego, a w razie potrzeby nałożyć opatrunek.

- Stężone wodorotlenki (substancje żrące) — w przypadku dostania się do przewodu pokarmowego należy natychmiast podać 3% roztwór kwasu octowego, kwasu cytrynowego, białka z jajka lub mleko. Nie należy stosować środków wymiotnych. Przy oparzeniach ługami należy natychmiast zmyć oparzone miejsca strumieniem bieżącej wody i przemyć 3% roztworem kwasu octowego. W wypadku uszkodzenia skóry należy na miejsca oparzone nałożyć jałowy opatrunek.
- Rozpuszczalniki: benzen, ksylen i pochodne. Poszkodowanego należy wynieść na świeże powietrze, podać — gdy zachodzi potrzeba — tlen do wdychania, środki pobudzające, takie jak kawa prawdziwa, kardiamid, itp. Gdy następuje utrata przytomności, należy stosować sztuczne oddychanie.
- Rozpuszczalniki: aceton, inne ketony i aldehydy, alkohole. Należy spowodować wymioty, podawać białko z jajka, nie pozwolić poszkodowanemu usnąć. Wynieść poszkodowanego na świeże powietrze.
- Gazy trujące: CO, gaz świetlny, tlenki azotu. Należy przenieść zatrutego na świeże powietrze, a w wypadku utraty przytomności zastosować sztuczne oddychanie, podawać tlen. Chorego ciepło okryć.
- Gazy żrące: HCl, NH₃, SO₂, Cl₂. Należy przenieść poszkodowanego na świeże powietrze, zastosować — gdy zachodzi taka potrzeba — sztuczne oddychanie, podawać do wdychania pary kwasu octowego, gdy wystąpi zatrucie NH₃, natomiast pary amoniaku, gdy nastąpi zatrucie SO₂, Cl₂, HCl, itp. substancjami kwaśnymi.
- Substancje uczulające: żywice melaminowe, utwardzacze aminowe żywic epoksydowych, poliamidy, itp. Po wystąpieniu zaczerwienienia skóry, plam czerwono- lub fioletowo-żółtych, natychmiast należy przerwać kontakt z tymi substancjami i zgłosić się do lekarza dermatologa.

3.4. Pożary i oparzenia termiczne

Zjawisko palenia się podlega takim samym prawom, jak wszelkie reakcje chemiczne gwałtownego utleniania. Aby wystąpił pożar, muszą być spełnione następujące warunki:

- musi być substancja palna, która reaguje z tlenem z powietrza z wydzieleniem dużych ilości ciepła,
- musi być dopływ tlenu do substancji palnej, a produkty spalania takie, jak CO₂ i H₂O stanowią przeszkodę w jego dopływie do miejsca reakcji,

- temperatura substancji palnej musi być wyższa od temperatury zapłonu lub samozapłonu. W przypadku zapłonu konieczne jest jeszcze zainicjowanie pożaru od rozgrzanego przedmiotu lub od ognia.

Te warunki konieczne do wystąpienia pożaru są wskazówkami co do sposobu działań profilaktycznych i sposobu gaszenia pożaru.

Podstawowe zasady gaszenia pożaru:

- odcięcie dopływu tlenu przez wytworzenie na powierzchni palącej się substancji warstwy z produktów niepalących: CO₂, H₂O, CCl₄, piany, proszku niepalnego — którymi napełnione są gaśnice lub inny sprzęt przeciwpożarowy — nakrycie kocem przeciwpożarowym, warstwą piasku, nałożeniem pokrywki, itp.,
- obniżenie temperatury przez schłodzenie CO₂ z gaśnicy śniegowej, wody z hydrantu lub z wiadra, CCl₄ z gaśnicy, piany, itp.,
- eliminowanie źródła ognia i wysokiej temperatury, a także mieszanin samozapalających się — zaolejone szmaty, tlen z butli, papiery pokryte świeżym lakierem olejnym, mieszaniny wybuchowe rozpuszczalników, NH₃, CO, pyły organiczne z powietrzem itd.

W pomieszczeniach Pracowni Technologii Powierzchni i Powłok występuje szereg wymienionych substancji palnych i łatwo dających pary tworzące mieszaniny wybuchowe, dlatego też obowiązują tam szczególne środki ostrożności i rygorystyczne przestrzeganie zasad bezpiecznej pracy. Także ciągle muszą być w pomieszczeniach — sprawne i w dostatecznej ilości — środki gaśnicze przewidziane dla określonego pomieszczenia: kocy przeciwpożarowe, gaśnice, pojemniki z piaskiem, itd. Należy również ściśle przestrzegać instrukcji wykonywania ćwiczenia, stale obserwować swoje stanowisko pracy i natychmiast działać w przypadku wystąpienia nieprawidłowości w realizowanym procesie, w działaniu urządzenia lub w przypadku powstania zagrożenia: wyłączenia się bezpieczników, charakterystycznego „buczenia” silnika czy przegrzewania się izolacji, osłon, powstania iskrzenia, itp., przez odłączenie zasilania w energię elektryczną stanowiska czy urządzenia i powiadomienie o tym prowadzącego ćwiczenia. Nie zaleca się też używać zbyt dużych ilości rozpuszczalników, farb i podobnych materiałów łatwopalnych, a naczynia z takowymi należy stale zakrywać szczelnie właściwymi przykrywkami. Szczególną ostrożność należy zachować przy pracy z parami i gazami tworzącymi z powietrzem mieszaniny wybuchowe: pary rozpuszczalników, H₂ z procesów elektrochemicznych i z trawienia, itp. Takie prace należy wykonywać pod sprawnym i aktualnie pracującym dygestorium.

W przypadku zapalenia się substancji palnej, wybuchu par cieczy organicznej, itp., opanowanie sytuacji zależy od szybkiego i sprawnego działania osoby, która znajduje się najbliżej ogniska ognia. Należy w tej fazie tłumić ogień przy pomocy podręcznych środków gaśniczych: koców przeciw-

pożarowych, piasku, wody, itp. Niezależnie od tego trzeba natychmiast głośno zaalarmować prowadzącego ćwiczenia i pozostałych kolegów w pomieszczeniu, że „pali się”, aby wezwali straż pożarną. Jeżeli w pomieszczeniu ogień, pomimo usiłowań stłumienia go, osiągnął większe rozmiary, to należy do gaszenia użyć gaśnic lub — gdy nie palą się ciecze organiczne — dużych ilości wody.

W przypadku, gdy zapaleniu ulegnie także odzież na człowieku, to poszkodowanego należy przykryć lub owinąć kocem przeciwpożarowym, fartuchem lub inną częścią odzieży i rękami tłumić na nim ogień.

Poparzonego, na którym paliło się ubranie, nie wolno rozbierać, aby nie uszkodzić jednocześnie jego skóry chyba, że skóra nie uległa znacznemu poparzeniu lub poparzone miejsce jest zupełnie odsłonięte. W przypadku lekkich poparzeń na oparzone miejsca przykładają się opatrunki nasyczone rozcieńczonym alkoholem etylowym. W przypadkach cięższych poparzeń nie należy przekłuwać pęcherzy, ani smarować miejsc oparzonych tłuszczem, ale na te miejsca należy nałożyć jałowy opatrunek i przekazać jak najszybciej poszkodowanego pod opiekę lekarza.

3.5. Skaleczenia

Podczas nieumiejętnej pracy ze szkłem laboratoryjnym, cienkimi przedmiotami, sprzętem, itp., mogą powstać skaleczenia lub stłuczenia. Każdy taki przypadek należy natychmiast zgłosić prowadzącemu ćwiczenia. Zabrudzenie czy zaniedbanie nawet małej ranki może bowiem doprowadzić do groźnych następstw i okresowej niezdolności do pracy. Szczególnie dotyczy to urazów oka.

Główną czynnością zapobiegawczą przed skaleczeniami jest wyeliminowanie uszkodzonych naczyń szklanych i po przypadkowym stłuczeniu szklanego przedmiotu dokładne zebranie resztek szkła ze stołów i z podłogi. Używając szkła do ćwiczeń należy zachować szczególną ostrożność w czasie wszelkich manipulacji i zabezpieczać ręce rękawicami ochronnymi, twarz zaś okularami.

Podczas pracy z urządzeniami mechanicznymi należy do odpowiednich czynności stosować właściwe narzędzia: nóż do krojenia, śrubokręt do wkręcania i wykrcania wkrętów, itd. Wszelkie części ruchome powinny posiadać właściwe osłony zabezpieczające, a ciężkie przedmioty należy przemieszczać zawsze przy użyciu odpowiednich środków transportowych.

Pierwsza pomoc w przypadku skaleczeń powinna być udzielona poszkodowanemu natychmiast przez inną osobę znajdującą się najbliżej i znającą podstawowe zasady udzielania tej pomocy. Jeżeli rana jest powierzchowna, to należy przemyć ją 3% roztworem wody utlenionej, usunąć

przy pomocy tamponu z gazy jałowej obce ciała: odłamki szkła, wiórki metaliczne, itp. i nałożyć na skaleczone miejsce jałowy opatrunek, gazę i obandażować. Nie należy stosować jodyny do odkażania rany.

Przy cięższych zranieniach w pierwszym rzędzie należy jak najszybciej zatamować upływ krwi przez zastosowanie opaski uciskowej. Jeżeli zranienie nie obejmuje żyły lub tętnicy, to może udać się zatamować upływ krwi przez opatrunek uciskający samej rany. Jeżeli zranienie jest silne, a z rany wypływa silnym strumieniem jasna, pieniąca się krew, należy silnie ucisnąć miejsce między raną a sercem, aby zacisnąć uszkodzoną tętnicę. W przypadku, gdy krew jest ciemna, wypływająca obficie z rany, wówczas uciskać należy miejsce poniżej rany, aby zacisnąć uszkodzoną żyłę. Gdy zraniona jest inna część ciała niż kończyna, wówczas opatrunek uciskowy trzeba nałożyć bezpośrednio na ranę. Taki opatrunek uciskowy nie może być stosowany dłużej niż 60 minut, gdyż może on doprowadzić do martwicy kończyny. W każdym wypadku zranienia, po udzieleniu pierwszej pomocy, przekazać poszkodowanego pod opiekę lekarza.

Jeżeli zranione zostało oko, to należy je przycisnąć tamponem z waty, obwiązać głowę opaską podtrzymującą tampon i natychmiast przekazać poszkodowanego pod opiekę lekarza okulisty.

W przypadku złamania kończyny, należy ją unieruchomić i natychmiast wezwać pomoc lekarską.

4. INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z TECHNOLOGII POWIERZCHNI I POWŁOK

4.0. Podział ćwiczeń

W części pierwszej ćwiczeń zawarte są dwa ćwiczenia dotyczące korozji metali: wybrane metody badań korozji metali oraz badanie odporności metali na działanie wody morskiej. Następne dwa ćwiczenia dotyczą przygotowania powierzchni pod powłoki ochronne oraz polerowania chemicznego i elektrochemicznego – jako etapów kończących obróbkę powierzchni albo przygotowania powierzchni pod inne pokrycia. Studenci określają także wydajność prądową procesu elektropolerowania. Kolejne dwa ćwiczenia dotyczą badania głębokości w komórce szczelinowej i badania krzywych polaryzacyjnych dających podstawę zrozumienia istoty procesu elektropolerowania.

W następnym etapie studenci poznają galwaniczne procesy powlekania. Dotyczy to cynkowania elektrolitycznego stali — określenie grubości powłoki i wydajności katodowej oraz elektrolityczne nakładanie powłoki wielowarstwowej Cu-Ni-Cr. Potem studenci zajmują się badaniem głębokości elektrolitów do powlekania powlekania galwanicznego w komórkach Fielda lub Hulla. Jedno z ćwiczeń dotyczy uzyskiwania powłok technicznych na przykładzie żelazowania stali.

Następna grupa ćwiczeń obejmuje powłoki konwersyjne na metalach, stopach i powłokach metalowych. Są to przede wszystkim procesy fosforanowania stali, chromianowania cynku i jego stopów oraz otrzymywania powłok tlenkowych na stali i żeliwie. Dalsze ćwiczenia dotyczą anodowania i barwienia aluminium oraz barwienia miedzi i jej stopów.

Kolejna grupa ćwiczeń obejmuje powłoki niemetalowe, a więc: powłoki z tworzyw sztucznych, powłoki ceramiczne, i powłoki malarskie, a w szczególności malowanie zanurzeniowe — elektroforeza i autoforeza.

Wreszcie przewidziano ćwiczenia dotyczące pomiarów grubości powłok ochronnych i badania jakości powłok konwersyjnych. Na zakończenie zaplanowano ćwiczenie z metod usuwania powłok wadliwych. W niniejszym wydaniu dołączono jeszcze ćwiczenie na temat badania ściernego powłok, głównie malarskich.

Na końcu skryptu przytoczono podstawowe normy obejmujące zagadnienia terminologii, metody badania korozji i ochrony przed korozją, klasyfikacji agresywności korozyjnej środowiska, powłok metalowych, materiałów na anody, powłok niemetalowych i konwersyjnych, normy związane z pokryciami i materiałami malarskimi oraz normy dotyczące badań zarówno powłok, jak i materiałów. Normy w zestawieniu pogrupowano na Polskie Normy, normy branżowe oraz normy międzynarodowe.

4.1. Wybrane metody badań korozji metali

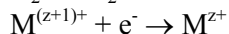
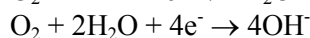
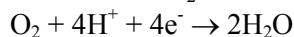
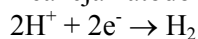
A. Informacje ogólne

Proces niszczenia metali zachodzący podczas działania na nie roztworów elektrolitów jest procesem złożonym. Tworzące się makro- i mikroogniwa korozyjne można rozpatrywać jako układy, w których zachodzą reakcje utleniania i redukcji. Reakcje te są przyczyną powstawania potencjałów elektrodowych.

Większość metali posiada potencjały normalne ujemne w stosunku do standardowej elektrody wodorowej SEW, co powoduje, że gwałtownie reagują one w roztworach kwasów. Oznacza to, że granica metal/elektrolit jest niestabilna tak, że metal staje się anodą i rozpuszcza się zgodnie z reakcją:



Reakcja katodowa, która występuje równocześnie, może być jedną z wielu:



Niejednorodności występujące w metalu lub w środowisku korozyjnym przewodzącym prąd elektryczny są przyczyną powstawania korozji elektrochemicznej. Obecność tych niejednorodności determinuje tworzenie się ogniw lokalnych, tzw. mikroogniw. Obserwuje się przepływ prądu między anodami i katodami, przy czym strefy anodowe ulegają zniszczeniu. Ogniwa korozyjne, tzw. ogniwa krótkozwarte, powstają również w wyniku kontaktu dwóch metali o różnej skłonności do korozji elektrochemicznej.

B. Pomiar szybkości korozji

Aby oszacować, czy uszkodzenie korozyjne jest groźne, konieczne jest określenie szybkości korozji. Najprostszą metodą oceny szybkości korozji jest umieszczenie przedmiotu w ośrodku korozyjnym i określenie ubytku masy w określonych odstępach czasu. W ten sposób można ocenić, czy przedmiot będzie uszkodzony w okresie np. pięciu lat.

Korozja elektrochemiczna podlega prawom kinetyki elektrochemicznej: procesom rozpuszczania metalu odpowiada dodatni prąd elektryczny związany z przechodzeniem kationów M^{z+} z powierzchni metalu do środowiska korozyjnego. Zależność między masą skorodowanego metalu i ilością przenieszonego ładunku elektrycznego opisuje prawo Faradaya:

$$\Delta m = m_1 - m_2 = \frac{MQ}{zF}, \quad (4.1.2)$$

gdzie:

Δm - masa skorodowanego metalu w [g],

m_1 - masa metalu przed korozją,

m_2 - masa metalu po korozji,

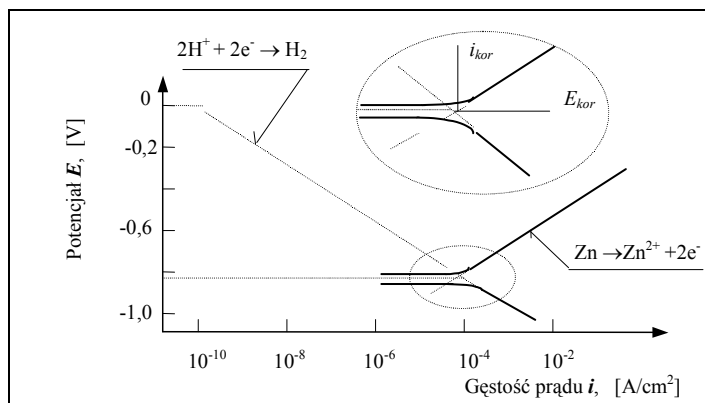
M - mol korodującego metalu (55,85 g dla stali węglowych),

Q - ilość przenieszonego ładunku w [As],

z - ilość elektronów biorących udział w reakcji, stopień utlenienia,

F - stała Faradaya, równa 96487 As czyli 26,8 Ah.

Informacje na temat szybkości korozji można uzyskać w ciągu bardzo krótkiego okresu czasu przez pomiary elektrochemicznych krzywych polaryzacji prąd-potencjał korodującego metalu (rys. 4.1.1). Metoda może służyć do wyznaczania szybkości korozji metali ulegających w danym środowisku korozji równomiernej. Wartość potencjału równowagowego metalu przyjmowana jest jak dla wykresów Pourbaix, czyli liczona dla stężenia jonów metalu równego 10^{-6} mol/dm³. Potencjał korozyjny metalu można zmierzyć, natomiast pokazanych na wykresie linii polaryzacji procesów anodowego i katodowego nie można wyznaczyć drogą bezpośredniego pomiaru, lecz drogą ekstrapolacji linii pomiarowych (linie ciągłe na rysunku 4.1.1).



Rys. 4.1.1. Zasada ekstrapolacji linii doświadczalnych (linie ciągłe) w celu uzyskania wartości gęstości prądu korozji i_{kor}

Zgodnie z teorią elektrod mieszanych (zwartych ogniw korozyjnych), jeżeli metal ulega korozji, przez jego powierzchnię płyną przeciwnie skierowane, lecz tej samej wartości prądy $I_a = I_k$. Przy założeniu równości powierzchni anodowych i katodowych słuszną jest również zależność dla gęstości prądów $i_a = i_k$.

Przedstawioną na rys. 4.1.1 (w układzie półlogarytmicznym) linię polaryzacji katodowej korodującego metalu (cynku) można podzielić na dwie części. Pierwsza jest krzywoliniowa. Dopiero gdy wielkość wewnętrznego prądu anodowego jest pomijalnie mała, linia polaryzacji staje się prostą. Jest to znak, że proces katodowy stosuje się do zależności Tafela (proces katodowy znajduje się pod kontrolą aktywacyjną):

$$\eta = \pm b \log \frac{i}{i_o}, \quad (4.1.3)$$

gdzie:

- η - nadpotencjał,
- b - współczynnik równania Tafela [mV],
- i - gęstość prądu [mA/cm²],
- i_o - gęstość prądu wymiany [mA/cm²].

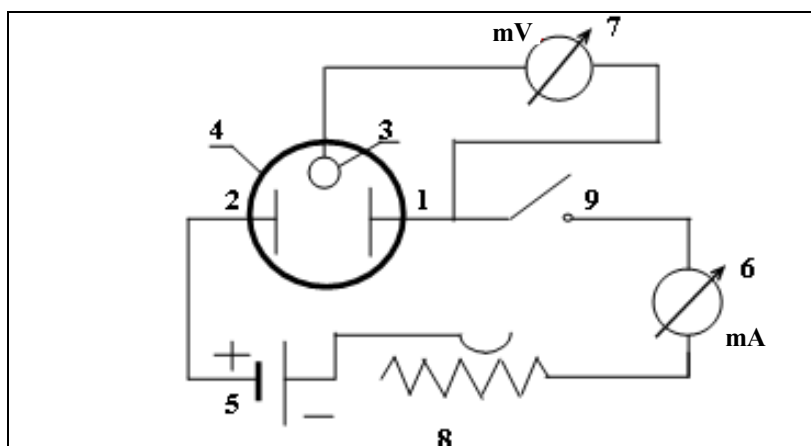
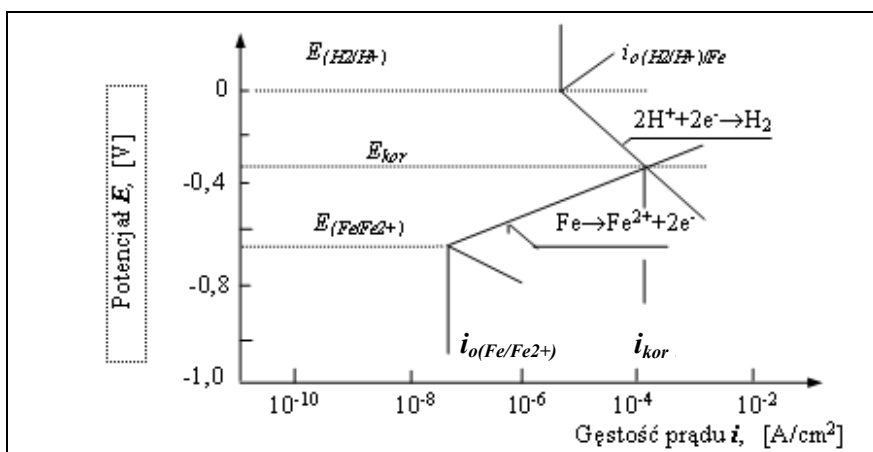


Fig. 4.1.2. Schemat układu do pomiaru polaryzacji elektrod metodą galwanostatyczną (badanie zależności potencjału od prądu): 1 - elektroda badana, 2 - elektroda pomocnicza, 3 - elektroda odniesienia, 4 - naczynie do pomiarów elektrochemicznych, 5 - zasilacz prądu stałego, 6 - miliamperomierz, 7 - miliwoltomierz o wysokiej rezystancji, 8 - rezystor o zmiennym oporze, 9 - włącznik prądu

Prostoliniowy przebieg linii polaryzacji katodowej uzyskuje się zazwyczaj, jeśli potencjał próbki obniży się o ok. 50 mV poniżej potencjału korozyjnego E_{kor} . Aby pomiary szybkości korozji tą metodą odznaczały się wysoką dokładnością, zależność Tafela (rys. 4.1.1) powinna obowiązywać w szerokim zakresie wielkości prądów, powinien być tylko jeden proces katodowy, nie powinno być wpływu polaryzacji steżeniowej. W tak dobranych warunkach pomiarowych dokładność metody jest bardzo wysoka.

Obwód elektryczny, w którym można zrealizować elektrochemiczną metodę wyznaczania szybkości korozji pokazano na rys. 4.1.2. W układzie tym można wyróżnić dwa obwody elektryczne. Pierwszy — obwód prądowy — obejmuje: elektrodę badaną 1, włącznik prądu 9, miliamperomierz 6, zmienny opór elektryczny 8, zasilacz prądu stałego 5, elektrodę pomocniczą 2 i roztwór elektrolitu. Drugi — obwód pomiaru potencjału — obejmuje: elektrodę badaną 1, miliwoltomierz 7, elektrodę odniesienia 3 i roztwór elektrolitu. Układ taki nazywa się *układem galwanostatycznym*.

Z wielkości prądu korozji I_{kor} można obliczyć np. korozję stali w H_2SO_4 wg wzorów:



Rys. 4.1.3. Wykres obrazujący sytuację próbki żelaza, roztwarzającej się w odtlenionym 0,1M HCl (pH=0); $i_{o(H_2/H^+)/Fe}$ - gęstość prądu wymiany elektrody wodorowej realizowanej na powierzchni żelaza, $i_{o(Fe/Fe^{2+})}$ - gęstość prądu wymiany elektrody żelaznej, i_{kor} - gęstość prądu korozji żelaza, $E_{(H_2/H^+)}$ - potencjał równowagowy elektrody wodorowej dla określonego stężenia jonów wodorowych, $E_{(Fe/Fe^{2+})}$ - potencjał równowagowy elektrody żelaznej dla stężenia jonów żelaza równego 10^{-6} mola/dm³, E_{kor} - potencjał korozyjny próbki

$$K_1 = \frac{0,985 \cdot M \cdot i_{kor}}{z} \quad [\text{g/m}^2 \times \text{d}] \quad \text{lub} \quad (4.1.4)$$

$$K_2 = \frac{0,3265 \cdot M \cdot i_{kor}}{z \cdot \gamma} \quad [\text{mm/a}] \quad (4.1.5)$$

gdzie:

a – *annum* (rok), d – dzień,

i_{kor} – gęstość prądu korozji w $[\text{A/dm}^2]$,

γ – masa właściwa elektrody ($\gamma_{\text{Fe}} = 7,86 \text{ g/cm}^3$).

Przypadek pokazany na rys. 4.1.3 dotyczy warunków roztwarzania żelaza w odtlenionym 0,1M roztworze kwasu solnego, przy czym i_{kor} określa gęstość prądu korozji żelaza.

C. Proste badania korozyjne

Badania odporności korozyjnej metali i ich stopów pokrytych lub nie pokrytych powłokami ochronnymi i dekoracyjnymi wykonuje się za pomocą metod laboratoryjnych, metod przyspieszonych odtwarzających w sposób sztuczny warunki występujące w czasie użytkowania wyrobów oraz w próbach terenowych długotrwałych, w naturalnych warunkach eksploatacji lub magazynowania wyrobów.

Wyróżnia się następujące metody oceny zmian korozyjnych:

(a) opisy mikro- i makroskopowe połączone z opisem stanu powierzchni próbek, uwzględniającym zmianę barwy, połysku, rodzaj punktów, plam korozyjnych i innych uszkodzeń powierzchni,

(b) liczenie punktów i plam oraz pomiar ich średnicy, głębokości, itp.

(c) określenie procentu skorodowanej powierzchni,

(d) metody grawimetryczne (wagowe), które polegają na oznaczeniu ubytku lub przyrostu masy na skutek korozji,

(e) określenie wielkości zmian własności mechanicznych metalu, w tym wytrzymałości na rozciąganie, zginanie, itp.,

(f) określenie zmian własności elektrycznych takich jak zmiana oporności elektrycznej w czasie procesu korozyjnego, wywołana zmniejszaniem się przekroju badanej próbki lub zmianami w strukturze,

(g) metody wykrywania zmian korozyjnych za pomocą wywoływania barwnych reakcji chemicznych między produktami korozji a specjalnie dobranym odczynnikiem chemicznym, zwanym indykatozem korozji,

(h) określenie wielkości zmian własności optycznych poprzez pomiar stopnia utraty połysku,

(i) różne metody fizyczne, jak ultradźwiękowe, elektromagnetyczne, radiometryczne, itp.

Zależnie od rodzaju i przeznaczenia wyrobu dobiera się odpowiednią metodę badania i oceny wielkości zmian korozyjnych. W metodzie wizualnej procent skorodowanej powierzchni określa się wg wzoru:

$$p = \frac{n}{N} \cdot 100, \quad (4.1.6)$$

gdzie:

n – ilość kwadratów, których co najmniej 50% powierzchni zajmują punkty lub plamy korozyjne,

N – ilość kwadratów o boku 5 mm obejmujących daną powierzchnię.

Ocenę stopnia korozji można wykonać przy pomocy pomiarów własności elektrycznych i ich zmian pod wpływem korozji. W czasie procesu korozyjnego obserwuje się zmniejszenie przekroju próbki badanego metalu oraz obniżanie spójności ziaren w wyniku korozji międzykrystalicznej. Zachodzi zmiana oporności elektrycznej, której pomiar może służyć jako podstawa oceny stopnia i rodzaju korozji.

Stopień skorodowania badanej próbki wyraża się procentową zmianą oporności elektrycznej czujnika w odniesieniu do oporności elektrycznej zabezpieczonego powłoką izolacyjną wzorca, wg wzoru:

$$v_t = \frac{R_t - R_o}{R_o} \cdot 100\%, \quad (4.1.7)$$

gdzie:

R_o – oporność wzorca w [Ω],

R_t – oporność czujnika po upływie czasu t w [Ω].

D. Metoda wagowa oznaczania stopnia korozji

Metoda wagowa daje dobre i porównywalne wyniki w przypadku korozji równomiernej, zawodzi natomiast w innych rodzajach korozji takich, jak: punktowej, selektywnej, wżerowej, strukturalnej, itp.

Oznaczenie szybkości korozji tą metodą opiera się na pomiarze ubytku masy metalu po usunięciu produktów korozji powstałych w efekcie procesu korozyjnego przebiegającego w określonym czasie i środowisku. Szybkość korozji w jednostkach wagowych v_c w [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$] oblicza się ze wzoru:

$$v_c = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (4.1.8)$$

gdzie:

m_1 – masa próbki przed korozją w [g],

m_2 – masa próbki po usunięciu produktów korozji w [g],

S – czynna powierzchnia próbki w [m²],

t – czas trwania procesu korozyjnego [d].

Szybkość korozji wyraża się też często w jednostkach liniowego ubytku przekroju I_p . Jako jednostkę przeciętnego zużycia przekroju przyjmuje się 1 mm ubytku przekroju na rok, czyli I_p [mm/a] lub dobowo [μ m/d].

Tablica 4.1.1. Odczynniki do chemicznego usuwania produktów korozji wg PN-74/H-04600

Metal lub stop	Skład roztworu	Warunki	Uwagi
1	2	3	4
Stale węglowe, żeliwa	HCl 1 dm ³ , Sb ₂ O ₃ 20g SnCl ₂ 50 g	Temp. otoczenia 15-20 min	Roztwór Clarka
	HCl 20-25%, urotropina	Temp. otoczenia	
	HCl 20-25%, SnCl ₂ 1% urotropina 0,5%		
Stale odporne na korozję	HNO ₃	Temperatura otoczenia	
Cu i jej stopy	H ₂ SO ₄ 50 cm ³ H ₂ O 950 cm ³	20-40°C	
Al i jego stopy	H ₃ PO ₄ 85% 35 cm ³ CrO ₃ 20 g, H ₂ O 945 cm ³	98-100°C	
Zn i jego stopy	Kwas octowy lodowaty 50 cm ³ H ₂ O 950 cm ³	20-40°C	
Sn i jej stopy	HCl 100 cm ³ H ₂ O 900 cm ³	20-40°C	
Pb i jego stopy	Kwas octowy lodowaty 50 cm ³ H ₂ O 950 cm ³	20-40°C	
Mg i jego stopy	CrO ₃ 200 g, BaCrO ₄ 20 g Ag ₂ CrO ₄ 10 g, H ₂ O 770 cm ³	Temperatura wrzenia	

Średnią szybkość korozji v_p wyrażoną w jednostkach I_p oblicza się ze wzoru:

$$v_p = a \cdot v_c, \quad (4.1.9)$$

gdzie:

$a = \frac{365}{\gamma}$ jest współczynnikiem przeliczeniowym zależnym od rodzaju

tworzywa,

γ – gęstość tworzywa w $[\text{g}/\text{cm}^3]$.

E. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie szybkości korozji metodą wagową i wyrażenie jej w jednostkach wagowych oraz liniowego ubytku przekroju. Ważnym celem ćwiczenia jest doświadczalne poznanie metod usuwania produktów korozji z powierzchni metalu oraz poznanie uszkodzenia podłoża. Na podstawie doświadczeń student oceni stopień odporności korozyjnej tworzywa metalicznego na działanie czynnika korozyjnego w określonym czasie.

F. Aparatura i przyrządy

- waga analityczna,
- suwmiarka,
- numerator,
- zlewki,
- polerka mechaniczna.

G. Odczynniki i materiały

- próbki z blachy stalowej bez pokrycia i z pokryciem skorodowanym,
- rozpuszczalnik organiczny,
- odczynniki wg tablicy 4.1.1.

H. Przygotowanie próbek

Do badań przygotować 9 próbek o powierzchni co najmniej 10 cm^2 dla wyrobów walcowanych, a 20 cm^2 dla odlewów. Powierzchnię cięcia wygładzić przez szlifowanie, a powierzchnię próbki przygotować zgodnie z instrukcją 4.3.

Próbki ponumerować w pobliżu krawędzi i odtłuścić za pomocą rozpuszczalnika organicznego. Naroża i krawędzie oraz otwory w próbkach służące do ich umocowania w aparaturze izolować przy użyciu odpowiedniej masy izolującej wg PN-74/H-04600. Substancję izolującą nakłada się w stanie stopionym. Ustalić wymiary czynnej powierzchni próbek, zważywszy je uprzednio z dokładnością do 0,5% masy próbki.

I. Wykonanie ćwiczenia

Przygotowane próbki umieścić w środowisku korozyjnym naturalnym lub sztucznym. Po określonych z góry czasach badania wyjmować po 3 próbki, opisać stan ich powierzchni ustalając typ i charakter korozji, a następnie przystąpić do usuwania produktów korozji. Produkty korozji usunąć metodami mechanicznymi, gdy istnieje pewność, że nie nastąpi przy tym uszkodzenie metalu podłoża, chemicznie lub elektrochemicznie w roztworach o składzie wg PN-74/H-04600 (tablica 4.1.1).

Jeżeli zniszczenia korozyjne wystąpiły w postaci korozji równomiernej, próbki po usunięciu produktów korozji zważyć ponownie i wyznaczyć szybkość korozji v_c i v_p .

J. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać opis wykonania oznaczenia szybkości korozji, rodzaj materiału, skład chemiczny środowiska, temperaturę, i stan przygotowania powierzchni. Wyniki podać w tablicy 4.1.2.

Tablica 4.1.2.

Nr próbki	m_1	m_2	S	t	v_c	γ	a	v_p

Tablica 4.1.3. Skala odporności metali na korozję, wg PN-78/H-04608

Lp.	Liniowa szybkość korozji v_p [mm/a]	Stopień odporności korozyjnej [°k]
1	poniżej 0,001	1
2	powyżej 0,001 do 0,005	2
3	powyżej 0,005 do 0,01	3
4	powyżej 0,01 do 0,05	4
5	powyżej 0,05 do 0,1	5
6	powyżej 0,1 do 0,5	6
7	powyżej 0,5 do 1,0	7
8	powyżej 1,0 do 5,0	8
9	powyżej 5,0 do 10,0	9
10	powyżej 10,0	10

Na podstawie wyników doświadczeń wykonać wykres zależności szybkości korozji od czasu trwania próby. Podać wnioski odnośnie stopnia i grupy odporności korozyjnej w danym środowisku dla badanego materiału. W tym celu posłużyć się wskazówkami znajdującymi się w PN-78/H-04608 (tablice 4.1.3 i 4.1.4).

Tablica 4.1.4. Szybkość korodowania i stopnie odporności korozyjnej niektórych metali w naturalnych środowiskach korozyjnych klimatu umiarkowanego

Metal	Rodzaj atmosfery							
	przemysłowa		miejska		nadmorska		wiejska	
	v_p [mm/a]	stopień odporn. koroz.	v_p [mm/a]	stopień odporn. koroz.	v_p [mm/a]	stopień odporn. koroz.	v_p [mm/a]	stopień odporn. koroz.
Stal	0,04÷ 0,16	4÷6	0,03÷ 0,07	4÷5	0,06÷ 0,23	5÷6	0,004÷ 0,006	2÷3
Cynk	0,003÷ 0,020	2÷4	0,001÷ 0,007	2÷3	0,0005 ÷0,015	1÷4	0,0002 ÷0,004	1÷2
Kadm	0,010÷ 0,030	4	0,002÷ 0,015	2÷6	0,002÷ 0,006	2÷3	0,001÷ 0,006	2÷3
Miedź	0,003÷ 0,004	2	0,0015 ÷0,003	2	0,004	2	0,0019	2
Nikiel	0,004÷ 0,006	2÷3	0,0024	2	0,0028	2	0,0011	2
Ołów	0,0018÷ 0,0037	2	0,0013 ÷ 0,002	2	0,0018	2	0,0007 ÷ 0,0014	1÷2

v_p - liniowa szybkość korozji

K. Pytania kontrolne

- (1) Podać sposób oceny wielkości zmian korozyjnych powstałych w czasie prób korozyjnych lub w czasie użytkowania wyrobu metalowego.
- (2) Elektrochemiczne określenie szybkości korozji.
- (3) Ocena stopnia korozji przy pomocy pomiarów własności elektrycznych.
- (4) Podać szybkość korozji stali ($\gamma_{Fe} = 7,86 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) w jednostkach wagowych, jeżeli liniowy ubytek przekroju pręta stalowego wynosi 0,32 mm/a.
- (5) Zasada wyznaczania szybkości korozji metodą wagową.

4.2. Badanie odporności metali na działanie wody morskiej

A. Wprowadzenie

Do oceny stopnia odporności korozyjnej metali i ich stopów w określonym środowisku stosuje się oznaczanie szybkości korozji metodą wagową. Metoda ta daje dobre i porównywalne wyniki w przypadkach korozji równomiernej, zawodzi natomiast w innych rodzajach korozji, takich jak korozja punktowa, wżerowa, selektywna, strukturalna, itp.

Oznaczenie szybkości korozji tą metodą opiera się na pomiarze ubytku masy metalu po usunięciu produktów korozji powstałych w efekcie procesu korozyjnego w określonym czasie i środowisku. Bardzo wiele budowli, konstrukcji i urządzeń pracuje w warunkach oddziaływania wody morskiej. Jest to naturalny czynnik korozyjny o zwiększonej agresywności oddziaływania w stosunku np. do wielu innych środowisk naturalnych.

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie odporności powłok Zn, Al, Cu, Pb nałożonych na próbki z blachy stalowej oraz samej blachy St3. Ocenic należy zależność skorodowania poszczególnych rodzajów powłok od czasu ekspozycji w środowisku wody morskiej oraz oszacować odporność korozyjną powłok i metalu podłoża.

C. Aparatura i przyrządy

- wanna do odfuszczenia,
- waga analityczna,
- suszarka,
- szkło laboratoryjne,
- zawieszki.

D. Odczynniki i materiały

- woda morska z Bałtyku,
- aceton,
- metanol,
- próbki ze stali St3, z powłoką Zn, Al, Cu, Pb naniesionych metodami — zanurzeniową i galwaniczną.

E. Wykonanie ćwiczenia

Przygotować po 2 próbki ze stali St3, z powłoką Zn, Al, Cu, Pb o wymiarach 100×50×1 mm z otworem ϕ 2,5 mm służącym do mocowania próbek. Próbki ponumerować od 1 do 10. Powierzchnie próbek odłuszczyć zgodnie z instrukcją przygotowania powierzchni i suszyć ciepłym powietrzem. Przygotowane próbki zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 10^{-4} g. Następnie próbki włożyć do przygotowanych wcześniej zlewek z wodą morską.

Czasy ekspozycji próbek będą wynosić: jeden dzień*, tydzień, miesiąc, 3 miesiące. Po tych okresach próbki wyjmować, suszyć, dokonać oceny wizualnej. Zwrócić szczególną uwagę na rozmiary zniszczeń, rodzaj i ilość produktów korozji oraz równomierność skorodowania. Następnie usunąć z powierzchni osad i luźno przylegające produkty korozji. Przy wstępnej ocenie stopnia skorodowania posłużyć się normą PN-67/H-04633.

Tablica 4.2.1. Charakterystyka roztworów stosowanych do usuwania produktów korozji

Rodzaj tworzywa	Gęstość tworzywa [g/cm ³]	Skład roztworu	Temperatura kąpeli [°C]	Szybkość korozji tworzywa w roztworze	
				Ubytek masy V_o^* [mg/cm ² min]	Ubytek liniowy V_l^* [μm/min]
Powłoka Zn	7,0	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 10% H ₂ O 90%	20-25	0,3067	0,438
Powłoka Al	2,7	85% H ₃ PO ₄ 3,5% CrO ₃ 2% H ₂ O 94,5%	98-100	0,0124	0,045
Powłoka Cu	8,0	H ₂ SO ₄ (1,84) 5%	20-25	0,0759	0,095
Stal St3	7,8	HCl 20% Urotropina 0,5% H ₂ O 79,5%	20-25	0,0205	0,026

***Uwaga:** Próbki po okresie jednodobowego zanurzenia w wodzie morskiej będą przygotowane wcześniej przez prowadzącego ćwiczenie, natomiast pozostałe okresy ekspozycji oraz badania będą prowadzone przez studentów.

F. Sposób oceny szybkości korozji

Po zakończeniu oceny stopnia skorodowania przystąpić do wyznaczenia szybkości korozji powłok lub stali w przypadku próbek bez powłoki. W tym celu z powierzchni próbek usunąć produkty korozji przez zanurzenie w roztworze o odpowiednim składzie. Składy roztworów oraz parametry pracy kąpieli podano w tablicy 4.2.1.

Po usunięciu produktów korozji próbki umyć w bieżącej wodzie i osuszyć strumieniem ciepłego powietrza. Wyszuszone próbki zważyć na wadze analitycznej. Otrzymane wyniki pozwolą na wyznaczenie szybkości korozji, mierzonej jako wartość ubytku masy na jednostkę powierzchni i czasu wg wzoru:

$$V_o^* = \frac{\Delta m_o - \Delta m_r}{S \times t} \quad \text{lub} \quad V_o^* = \frac{W}{t}, \quad (4.2.1)$$

gdzie:

V_o^* – szybkość korozji w środowisku korozyjnym,

Δm_o – zmiana masy próbki po określonym czasie ekspozycji w środowisku korozyjnym (w wodzie morskiej),

Δm_r – zmiana masy próbki wywołana oddziaływaniem na powłokę lub stal roztworów stosowanych do usuwania produktów korozji,

S – powierzchnia próbki,

t – czas ekspozycji w środowisku korozyjnym,

W – ubytek korozyjny na jednostkę powierzchni.

Wartości szybkości korozji poszczególnych typów powłok i stali w roztworach służących do usuwania produktów korozji podano w tablicy 4.2.1. Na tej podstawie należy obliczyć zmianę masy próbki Δm_r .

Liniową szybkość korozji oblicza się ze wzoru:

$$V_l^* = \frac{V_o^*}{\gamma}, \quad (4.2.3)$$

gdzie: γ – gęstość materiału powłokowego lub stali, podane w tablicy 4.2.1.

Wartości podane w tej tablicy są jedynie przybliżone do wartości gęstości powłok otrzymanych metodą elektrolityczną lub zanurzeniową. Dokładne wartości gęstości nie są możliwe do jednoznacznego określenia ze względu na różną budowę powłok w różnych miejscach. Obliczone wartości liniowej szybkości korozji mają znaczenie orientacyjne.

G. Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy podać cel ćwiczenia oraz opisać przebieg doświadczeń. Wyniki doświadczeń przedstawić w tablicach, wg wzorów przedstawionych poniżej (tablice 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4). Wykonać wykresy $v_o^* = f(t)$ oraz sformułować wnioski.

Tablica 4.2.2. Ocena procentu skorodowania powłok Zn i Al oraz częstotliwość występowania punktów korozyjnych na powłoce Cu w czasie ekspozycji w stojącej wodzie morskiej

Rodzaj powłoki	Nr próbki	Procent skorodowania lub częstotliwość występowania punktów korozyjnych			
		1 dzień	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiące
Zn	1				
	2				
	3				
Wartość średnia					
Al	1				
	2				
	3				
Wartość średnia					
Cu	1				
	2				
	3				
Wartość średnia					

Tablica 4.2.3. Wyniki oględzin próbek z powłoką Zn, Al, Cu, Pb i stali St3 eksponowanych w wodzie morskiej po usunięciu produktów korozji

Czas ekspozycji	Ilość próbek	Opis stanu powierzchni po usunięciu produktów korozji				
		Powłoka Zn	Powłoka Zn	Powłoka Zn	Powłoka Zn	Bez powłoki

Tablica 4.2.4. Wyniki badań zależności czasowej ubytku korozyjnego i szybkości korozji powłok Zn, Al, Cu, Pb oraz stali St3 w stojącej wodzie morskiej

Rodzaj powłoki	Nr próbki	Czas ekspozycji	Ubytek korozyjny		Szybkość korozji		Uwagi
			[g/m ²]	[μm]	[g/m ² d]	[μm/d]	

H. Pytania kontrolne

- (1) Podać zasadnicze parametry oceny korozji powłok w środowisku wody morskiej.
- (2) Podać sposób oceny szybkości korozji.

4.3. Przygotowanie powierzchni pod powłoki ochronne

A. Informacje wstępne

Proces korozyjny zaczyna się zwykle na powierzchni metalu. Najbardziej rozpowszechnioną techniką zapobiegania korozji jest stosowanie powłok ochronnych, których głównym zadaniem jest odcięcie bezpośredniego kontaktu metalu ze środowiskiem korozyjnym. Najlepsze jednak i prawidłowo dobrane pokrycie ochronne nie spełni swego zadania, jeżeli zostanie nałożone na zanieczyszczoną powierzchnię metalu, uniemożliwiająca bezpośredni styk powłoki z metalem podłoża. Z tego właśnie względu bardzo ważna jest prawidłowa ocena stopnia i rodzaju zanieczyszczenia powierzchni metalu, na który nanosi się powłokę oraz dobór najskuteczniejszej metody oczyszczania.

Tradycyjny schemat przygotowania powierzchni przed nałożeniem powłoki galwanicznej składa się zwykle z następujących operacji:

- odtłuszczenie wstępne,
- trawienie,
- płukanie zimne,
- odtłuszczenie chemiczne,
- płukanie gorące i zimne,
- odtłuszczenie elektrochemiczne,
- płukanie gorące i zimne,
- aktywacja powierzchni,
- płukanie zimne.

W przedstawionym schemacie zakłada się, że próbki zostały przygotowane na drodze obróbek mechanicznych wcześniej. Podany schemat stanowi minimum wymaganych operacji, z których nie należy rezygnować, natomiast w miarę potrzeby poszczególne operacje można powtarzać lub włączyć do nich inne metody, takie jak np. odtłuszczenie z równoczesnym działaniem ultradźwięków.

O dokładności wykonania tych operacji można się często przekonać dopiero po całkowitym zakończeniu odpowiedniego procesu galwanicznego, a niekiedy nawet po upływie dłuższego czasu od jego zakończenia.

Należy zwrócić szczególną uwagę, aby od chwili założenia części na odpowiednim uchwycie do całkowitego zakończenia procesu, z nakładaniem powłoki włącznie, nie dotykać przedmiotu obrabianego ręką, ani też nie doprowadzać do styku z wyposażeniem galwanizerni.

Tablica 4.3.1. Własności podstawowych składników kąpeli do od tłuszczania

Nazwa składnika	Wzór chemiczny	Własności	Uwagi
1	2	3	4
Wodorotlenek sodu lub potasu	NaOH KOH	Silne własności zmydlające, słabe emulgujące; trudno zmywalne z przedmiotów	Nie stosuje się do oczyszczania metali łatwo reaktywnych, np. Al, Zn, Sn, Pb i ich stopów
Węglan sodu (soda) Węglan potasu (potaż)	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	Własności zmydlające słabsze niż wodorotlenków; znaczne działanie zwilżające i emulgujące; względnie łatwo zmywalne, mniejsza od wodorotlenków agresywność względem metali łatwo reaktywnych	Najczęściej stosowany składnik kąpeli odtłuszczających, zwłaszcza łagodnego działania
Fosforan trójsodowy	Na ₃ PO ₄ × 12H ₂ O	Własności emulgujące i zwilżające; łatwo zmywalny z przedmiotów	Łagodny środek odtłuszczający, w działaniu podobny do krzemianów, chętnie stosowany do obróbki metali reagujących z NaOH lub Na ₂ CO ₃
Polifosforany sodowe	Zależny od związku	Własności emulgujące i zwilżające; zmywalność zależna od rodzaju związku	Działanie podwyższonej temperatury, zwłaszcza przy wysokich pH, powoduje względnie szybką hydrolizę do Na ₃ PO ₄ . Stosuje się jako dodatek do tradycyjnych kąpeli odtłuszczających w ilości 2 g/dm ³

m-krzemian sodowy	Na_2SiO_3	Własności emulgujące i zwilżające; łatwo zmywalne z przedmiotów	Łagodne środki, w działaniu podobne do fosforanów, chętnie stosowane do obróbki metali reagujących z NaOH lub Na_2CO_3 ; nie zaleca się stosować w procesie anodowym ze względu na możliwość wydzielania się na przedmiocie warstewki krzemionki
o-krzemian sodowy	Na_4SiO_4		
Czteroboran sodowy (boraks)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Słabe własności zmydlające i emulgujące	Stosuje się w wyjątkowych przypadkach jako dodatek do kąpieli odtłuszczających, wychodzi coraz bardziej z użycia
Cyjanek sodu lub potasu	NaCN KCN	Stosuje się niekiedy jako składnik kąpieli do elektrochemicznego odtłuszczania, zwłaszcza miedzi i mosiądzu ze względu na równoczesne usuwanie warstewek tlenkowych	Na skutek nie wyróżniających się specjalnie własności, a przy tym znacznej szkodliwości i wysokiej cenie stopniowo ma coraz bardziej ograniczone użycie
Mydła	Zależny od związku	Silne działanie emulgujące	Zastosowanie coraz bardziej zanikające
Zwilżacze	Zależny od związku	Silne działanie emulgujące i zwilżające	Należy stosować wyłącznie do kąpieli odtłuszczających, chemicznych

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest uzyskanie odpowiedniej jakości powierzchni metalu lub stopu stanowiącego podłoże dla metalowych powłok ochronnych i dekoracyjnych.

C. Aparatura i przyrządy

- wanna do odtłuszczenia alkalicznego,
- wanna do odtłuszczenia elektrochemicznego,
- elektrolizer,
- przewody elektryczne,
- zlewki,
- płuczka ultradźwiękowa.

D. Materiały i odczynniki

- | | |
|-------------------------------------|--|
| – próbki metali i stopów | – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ |
| – metanol | – Na_2SiO_3 |
| – czterochloroetylen CCl_4 | – HNO_3 |
| – NaOH | – HCl |
| – Na_2CO_3 | – H_2SO_4 |
| – H_2F_2 | |

E. Przebieg ćwiczenia

- (1) Próbki odtłuścić wstępnie w kąpeli w czterochlorku węgla CCl_4 a następnie w metanolu i w płuczce ultradźwiękowej.
- (2) Przeprowadzić odtłuszczenie chemiczne w kąpeli alkalicznej dobranej z tablicy 4.3.1.
- (3) Wypłukać w gorącej wodzie w temperaturze 80-90°C, następnie w bieżącej zimnej wodzie.
- (4) Dobrać odpowiednią kąpiel z tablicy 4.3.2 i odtłuścić próbki elektrochemicznie. Następnie wypłukać w gorącej i zimnej wodzie. Jako zasadę należy przyjąć, że płukanie gorące w procesie przygotowania powierzchni stosuje się zawsze bezpośrednio po operacji odtłuszczenia. Wynika to z konieczności możliwie szybkiego spłukania obecnych na powierzchni mydeł, które w przypadku spłukiwania zimną wodą ulegają żelowaniu i są bardzo trudne do usunięcia, stając się niekiedy przyczyną licznych złuszczeń powłoki.
- (5) Dodać odpowiednią kąpiel trawiącą z tablicy 4.3.3, przeprowadzić trawienie chemiczne. Po zakończeniu trawienia próbki należy dokładnie wypłukać.
- (6) Ocenić wygląd powierzchni próbek po trawieniu oraz wstępnie ocenić czystość powierzchni metodą *przerw wodnych*. Metoda ta jest najczęściej stosowana w praktyce. Opiera się ona na założeniu, że na oczyszczonym i opłukanym przedmiocie, w miejscach wolnych od zanieczyszczeń tłuszczami, pozostaje ciągła warstewka wodna, zaś w miejscach niecałkowicie odtłuszczonych następuje jej przerwanie.
- (7) W celu dokładniejszej oceny przygotowania powierzchni należy użyć innych roztworów o znanym napięciu powierzchniowym, podanym w tablicy 4.3.4.

Tablica 4.3.2. Skład podstawowych kąpielii do odtłuszczania metali i parametry pracy

Rodzaj podłoża	Skład kąpielii [g/dm ³]	Temperatura [°C]	Rodzaj odtłuszczania	Gęstość prądu [A/dm ²]	Czas odtłuszczenia [min]
1	2	3	4	5	6
Stal (ewentualnie powłoka niklowa nałożona elektrochemicznie)	NaOH 30-50 Na ₂ CO ₃ 30-50 Na ₃ PO ₄ 12 H ₂ O 30-50	8,5±5	Chemiczne	-	Zależnie od potrzeb
	oraz ewentualnie NaSiO ₃ 20-30 Zwilżacz* 0,05-0,1		Elektrochemiczne	5-10	3-5
Miedź Mosiądz	NaOH 5 Na ₂ CO ₃ 20-30 Na ₃ PO ₄ ×12H ₂ O 20-30 Zwilżacz* 0,05-0,1		Chemiczne wyłącznie Cu Elektrochemiczne -mosiądz	- Cu 3-6 2-5	Zależnie od potrzeb do 5 2-3 1-3
Stopy cynku (Znal)	NaOH 5 Na ₂ CO ₃ 20-25 Na ₃ PO ₄ 20-25	75±5	Elektrochemiczne	10-15 katodowo, pod koniec kilka s anodowo	45-60 s
Aluminium, cyna, ołów	NaOH 5-10 Na ₃ PO ₄ 10-7,5 oraz ewentualnie Na ₂ SiO ₃ 10-12,5 Zwilżacz* 0,05-0,1	60±5	Chemiczne	-	Zależnie od potrzeb maksymalnie 3-5
Aluminium i jego stopy	NaOH 5-10 oraz Na ₂ CO ₃ 25-30 lub Na ₃ PO ₄ 20-25 lub rzadziej Na ₂ SiO ₃ do 20	85±5	Chemiczne	-	Zależnie od potrzeb 1-3
			Elektrochemiczne	2-5	3-5

* **Uwaga:** zwilżacz można stosować w kąpielach do odtłuszczania chemicznego. Do kąpielii przeznaczonych do odtłuszczania elektrochemicznego nie należy dodawać zwilżaczy tworzących pianę. (Dotyczy tabl. 4.3.2)

Tablica 4.3.4. Skład roztworów do badania czystości powierzchni - dane charakterystyczne

Nr roztworu	Stężenie etanolu [% obj.]	Napięcie powierzchniowe $\sigma, \times 10^{-2}$ [N/m]	Masa właściwa [g/cm ³]
1	33	3,60	0,995
2	9,3	5,34	0,985
3	Woda destylowana	7,20	1,000
4	Stężony węgiel potasu K₂CO₃ 520 g/dm³	9,12	1,377

F. Sprawozdanie

W sprawozdaniu, poza krótką częścią teoretyczną, podać opis przygotowania próbek oraz wyniki doświadczeń wraz z oceną czystości powierzchni. Podać wnioski.

G. Przygotowanie teoretyczne

- (1) Rodzaje i pochodzenie zanieczyszczeń powierzchni metali i stopów.
- (2) Mechaniczne metody przygotowania powierzchni.
- (3) Fizykochemiczne metody oczyszczania.
- (4) Oczyszczanie i odtłuszczenie.
- (5) Trawienie i dotrawianie – metody i środki.
- (6) Mycie i płukanie.
- (7) Elektrochemiczne odtłuszczenie powierzchni.
- (8) Metody oceny czystości powierzchni.

4.4. Polerowanie chemiczne i elektrochemiczne

Elektropolowanie jest charakterystycznym procesem roztwarzania metalu w warunkach pseudopasywności. Efekt wypolerowania powierzchni można często uzyskać bez udziału prądu elektrycznego (polerowanie chemiczne) lub częścięj z jego udziałem (elektropolowanie).

A. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie chemicznego i elektrochemicznego polerowania metali, parametrów procesu oraz wyznaczenie wydajności prądowej elektropolowania.

B. Wykonanie ćwiczenia

Przygotować jedną z podanych kąpeli do polerowania chemicznego i elektrochemicznego. Do polerowania miedzi i jej stopów zastosować:

metoda chemiczna - polerowanie

H₃PO₄ ($\gamma = 1,65 \text{ g/cm}^3$) 500 cm³

CH₃COOH lodowaty 300 cm³

HNO₃ ($\gamma = 1,42 \text{ g/cm}^3$) 200 cm³

Temperatura 70°C

Czas 2 min

... *wyblyszczanie*

H₃PO₄ ($\gamma = 1,65 \text{ g/cm}^3$) 300 cm³

CH₃COOH lodowaty 650 cm³

HNO₃ ($\gamma = 1,42 \text{ g/cm}^3$) 50 cm³

Temperatura 20°C

Czas – do uzyskania lustrzanego połysku.

elektropolowanie

H₃PO₄ ($\gamma = 1,65 \text{ g/cm}^3$) 950 cm³

Alkohol n-butyłowy 50 cm³

Parametry pracy

Gęstość prądu $i_A = 2,5 \text{ A/dm}^2$

Temperatura 20°C

Czas 3-5 min

Po polerowaniu próbki płukać i przechowywać w 2,5% roztworze K₂Cr₂O₇.

Do polerowania aluminium i jego stopów zastosować:

metoda chemiczna
polerowanie

H₂SO₄ ($\gamma = 1,84 \text{ g/cm}^3$) 250 cm³
H₃PO₄ ($\gamma = 1,65 \text{ g/cm}^3$) 700 cm³
HNO₃ ($\gamma = 1,42 \text{ g/cm}^3$) 50 cm³
Temperatura 85°C
Czas 0,5-2 min

metoda elektrochemiczna
elektropolowanie

H₂SO₄ ($\gamma = 1,84 \text{ g/cm}^3$) 43 cm³
H₃PO₄ ($\gamma = 1,65 \text{ g/cm}^3$) 750 cm³
CrO₃ 117,5 g
COOH ($\gamma = 1,055 \text{ g/cm}^3$) 1,45 cm³
Temperatura 75-80°C
Czas 2-5 min
Gęstość prądu $i_A = 10-20 \text{ A/dm}^2$

Do polerowania stali węglowych zastosować:

metoda chemiczna
polerowanie

H₂C₂O₄·2H₂O 28 g
H₂SO₄ ($\gamma = 1,84 \text{ g/cm}^3$) 0,54 cm³
H₂O₂ 30% 40 cm³
Woda destylowana do 1 dm³
Temperatura 20°C
Czas 20-60 min

metoda elektrochemiczna
elektropolowanie

H₃PO₄ ($\gamma = 1,65 \text{ g/cm}^3$) 235 cm³
H₂SO₄ ($\gamma = 1,84 \text{ g/cm}^3$) 217 cm³
CrO₃ 30 g
Woda destylowana 170 cm³
Temperatura 70-85°C
Gęstość prądu i_A 40-50 A/dm²
Czas 2-10 min

Do polerowania elektrolitycznego stali kwasoodpornych zastosować:

H₃PO₄ ($\gamma = 1,65 \text{ g/cm}^3$) 300 cm³
H₂SO₄ ($\gamma = 1,84 \text{ g/cm}^3$) 180 cm³
H₂O destyl. 3-5 cm³
Kwas mlekowy 21 cm³ na 1 dm³ kąpieli
Gęstość prądu i_A 80 A/dm²
Temperatura 66-80°C
Czas 1-10 min.

Po polerowaniu próbki płukać wodą i etanolem, a następnie suszyć strumieniem ciepłego powietrza. Próbki podlegające elektropolowaniu zważyć przed i po polerowaniu celem obliczenia wydajności prądowej procesu.

C. Obliczenie wydajności prądowej procesu elektropolerowania stali ε_a

Wydajność prądową procesu elektropolerowania stali ε_a oblicza się z zależności

$$\varepsilon_a = \frac{m_1 - m_2}{m_t} \cdot 100\% , \quad (4.4.1)$$

gdzie: $m_t = k I t$,

k – równoważnik elektrochemiczny obliczany ze wzoru

$$k = \frac{A}{z}, \quad [\text{g/Ah}] \quad (4.4.2)$$

we wzorze (4.4.2):

A – masa atomowa (odczytać z tablic),

z – stopień utlenienia lub liczba elektronów biorących udział w reakcji.

W przypadku polerowania stopów, takich jak np. stal kwasoodporna czy mosiądz, równoważnik elektrochemiczny k_s oblicza się ze wzoru:

$$k_s = \frac{100}{\frac{P_1}{k_1} + \frac{P_2}{k_2} + \dots + \frac{P_n}{k_n}}, \quad [\text{g/Ah}] \quad (4.4.3)$$

gdzie: $P_1, P_2 \dots$ – zawartość poszczególnych składników w stopie metali,

k_1, k_2, \dots – równoważnik elektrochemiczny każdego ze składników stopu.

D. Przygotowanie teoretyczne:

- (1) Polerowanie chemiczne, metale i elektrolity,
- (2) Polerowanie elektrolityczne stali, zasada procesu, parametry obróbki,
- (3) Krzywa polaryzacji anodowej i jej znaczenie,
- (4) Wyjaśnić mechanizm elektrochemiczny obu procesów — polerowania chemicznego i elektrochemicznego.

4.5. Badanie wgłębności procesu elektropolerowania w komórce szczelinowej

A. Wstęp

Po zanurzeniu do roztworu elektrolitu i podłączeniu prądu na powierzchni przedmiotu ustala się pierwotny rozdział gęstości prądu, zależny od czynników geometrycznych. Między tym rozdziałem prądu a rozdziałem metalu, czyli efektywnym rozdziałem prądu występuje zwykle różnica, a stopień tego zróżnicowania zmienia się w zależności od roztworu. Wgłębność TP jest więc funkcją

$$TP = f\left(\rho_e, \frac{dE}{di}, \varepsilon\right)_T, \quad (4.5.1)$$

gdzie dE/di jest nachyleniem krzywej polaryzacji i funkcją gęstości prądu i , podobnie jak wydajność prądowa ε , podczas gdy opór właściwy ρ_e danego roztworu elektrolitu jest wartością stałą. W efekcie wgłębność należy rozpatrywać jako funkcję gęstości prądu i .

B. Cel ćwiczenia

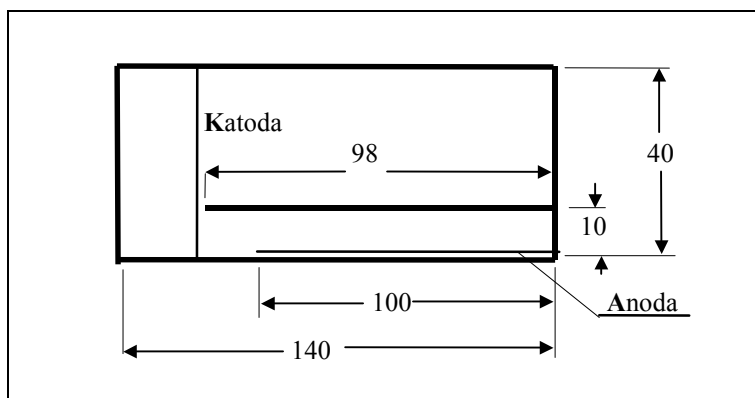
Celem ćwiczenia jest zbadanie zdolności rozpraszania elektrolitów w procesie polerowania elektrochemicznego. Na podstawie ćwiczenia studenci mogą ocenić możliwość wypolerowania głębokich otworów oraz powierzchni prostopadłych do płaszczyzny elektrody.

C. Aparatura i przyrządy

- elektrolizer laboratoryjny,
- waga laboratoryjna,
- suwmiarka,
- przewody i zaciski,
- komórka szczelinowa (rys. 4.5.1).

D. Odczynniki i materiały

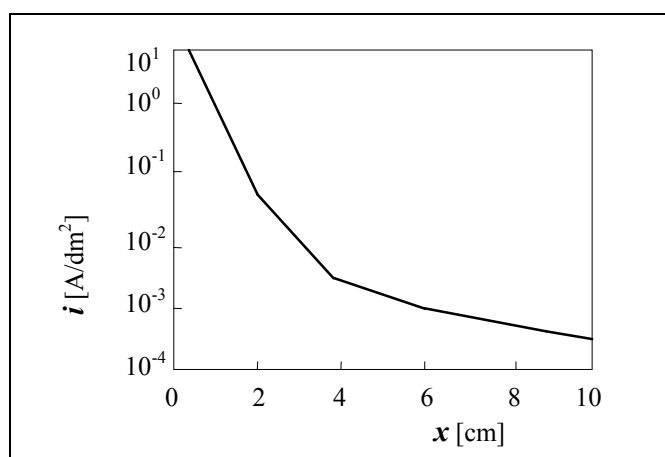
- katoda - blacha 1H18N9T o wymiarach 50×40×1,22 mm,
- anoda - blacha 1H18N9T o wymiarach 100×10×1,22 mm,
- roztwory elektrolitów do polerowania stali kwasoodpornych.



Rys. 4.5.1. Komórka szczelinowa do badań wgłębności - widok z góry

E. Wyniki pomiarów

Po określonym czasie polerowania w komórce szczelinowej dokonać pomiarów grubości na 0,5-centymetrowych odcinkach anody i wraz z wynikami badań ubytku masy umieścić je w tabelce. Następnie wykreślić na jednym wykresie rozkład pierwotny i wtórny prądu, mając wyniki rozdziału pierwotnego (rys. 4.5.2). Przedstawić stosowne wnioski.



Rys. 4.5.2. Pierwotny rozdział prądu na anodzie w komórce szczelinowej

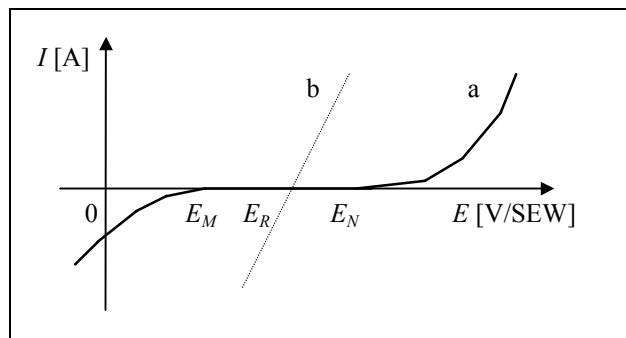
F. Pytania kontrolne

- (1) Definicja wgłębności.
- (2) Sposoby pomiaru wgłębności.
- (3) Podać, od czego zależy wgłębność.

4.6. Badanie charakterystyk polaryzacyjnych w procesie elektropolerowania

A. Zmiana ładunku elektrycznego na granicy faz metal/roztwór

Przy badaniu krzywych zależności prądu od potencjału $I = f(E)$ możliwe są dwa rodzaje reakcji odpowiadające reakcjom odwracalnym (rys. 4.6.1 b) oraz nieodwracalnym (rys. 4.6.1 a).

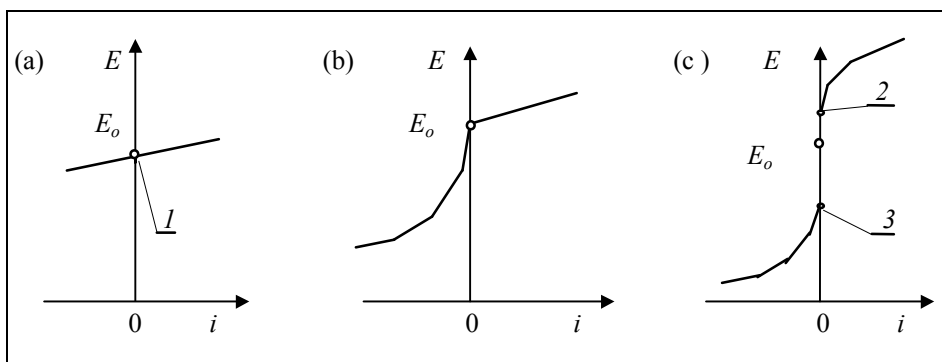


Rys. 4.6.1. Krzywe zależności prądu od potencjału $I = f(E)$ dla reakcji: (a) nieodwracalnych oraz (b) odwracalnych

W przypadku reakcji nieodwracalnej (a) w zakresie potencjałów E_M do E_N elektroda nosi nazwę „elektrody idealnie polaryzowalnej”. Nie płynie tutaj wyraźny prąd faradayowski i nie ma procesu wymiany ładunku z otoczeniem. W przypadku reakcji odwracalnej ustala się potencjał równowagi E_R (rys. 4.6.1 b).

Różne sposoby zachowania się krzywych polaryzacji reakcji elektrochemicznych pokazano na rys. 4.6.2. W elektrochemii na osi odciętych odkładany jest zwykle prąd I lub gęstość prądu i , natomiast na osi rzędnych – potencjał elektrochemiczny E .

W zakresie potencjałów od E_M do E_N na rys. 4.6.1 (lub E_2 do E_3 na rys. 4.6.2) prąd nie płynie i zakłada się, że nie ma reakcji elektrochemicznej. Zewnętrzne wymuszenie, czyli zmiana potencjału polaryzacji elektrody E ,



Rys. 4.6.2. Krzywe polaryzacji reakcji elektrochemicznych: (a) reakcja odwracalna, gdy stałe szybkości obu reakcji są bardzo duże (1 – potencjał redoks), (b) reakcja nieodwracalna – jedna ze stałych szybkości dwóch odwrotnych reakcji jest mała, (c) reakcja nieodwracalna (2 – potencjał utleniania, 3 – potencjał redukcji); i – gęstość prądu

powoduje modyfikację powierzchni elektrody jako kondensatora, na którego powierzchni pojawia się ładunek elektryczny Q . Można zatem zmierzyć pojemność elektryczną C powstałego „kondensatora”, która wynosi:

$$C = \frac{Q}{E} \quad (4.6.1)$$

Pojemność C kondensatora płaskiego określa się wzorem:

$$C = \frac{D_e \cdot S_k}{4\pi \cdot d_k} \quad (4.6.2)$$

gdzie:

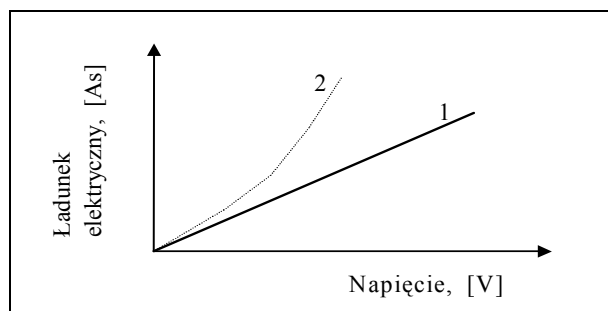
D_e – stała dielektryczna elektrolitu w najbliższym sąsiedztwie elektrody,

S_k – powierzchnia „okładek kondensatora” utworzonego przez warstwę podwójną, cm^2 ,

d_k – odległość między „okładkami kondensatora”, cm .

Jeżeli wyznaczy się zależność $Q = f(E)$, czyli w praktyce zależność ładunku od napięcia, wówczas możliwe są dwa przypadki (rys. 4.6.3). Dla przypadku teoretycznego (przypadek 1 na rys. 4.6.3)

$$C = \frac{dQ}{dE} \quad (4.6.3)$$



Rys. 4.6.3. Zależności $Q = f(E)$ dla przypadków: 1 – teoretycznego, 2 – występującego w praktyce

oraz dla przypadku praktycznego, gdy C zmienia się wraz ze zmianą napięcia wg krzywej 2 na rys. 4.6.3 (np. w przypadku elektrody zanurzonej do roztworu elektrolitu). Przyjmuje się zwykle, że przypadek 2 należy opisać dwoma równaniami:

— pojemność całkowita C_E przy danej wartości potencjału E , V

$$C_E = \frac{Q}{E},$$

— oraz pojemność różniczkowa C_d obrazująca właśnie wspomnianą zależność

$$(C_d)_E = \left(\frac{dQ}{dE} \right)_E. \quad (4.6.4)$$

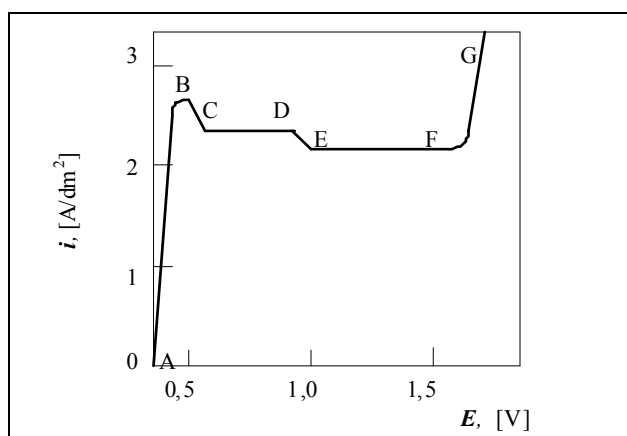
B. Specyfika roztworów do elektropolerowania i mechanizm procesu

W odróżnieniu od roztworów spotykanych i badanych w chemii, elektrochemii, czy galwanotechnice, roztwory do elektropolerowania oparte głównie na kwasach H_3PO_4 i H_2SO_4 charakteryzują się bardzo wysokim stężeniem elektrolitu i minimalną zawartością wody. W roztworach takich nie ma wolnych cząsteczek wody, gdyż w typowym roztworze do polerowania elektrolitycznego na 1 mol łącznej ilości elektrolitu (H_2SO_4 , H_3PO_4 , sole) przypada 0,6 mola wody, która jest związana w sferze hydratacyjnej anionów bądź kationów. Podstawowym warunkiem przejścia do roztworu utlenionego atomu metalu jest możliwość jego hydratacji, utworzenia pary jonowej lub kompleksu. Wskutek deficytu wody na anodzie, potęgowanego jeszcze

rozkładem wody z wydzieleniem tlenu, powstają warunki tworzenia nierozpuszczalnych połączeń chemicznych tworzących cienką błonkę oraz tzw. warstwę lepłą. Dalsze utrudnienie powoduje tworzenie się warstewek pasywacyjnych (pseudopasywacja anody). Duża oporność roztworu elektrolitu powoduje wydzielanie znacznych ilości ciepła, co sprzyja konwekcji. Sprzyja jej również zmiana gęstości roztworu. W tych warunkach szczególnego znaczenia nabierają procesy transportu i mechanizm procesu elektrodowego.

C. Charakterystyki polaryzacyjne

Bardzo istotne informacje uzyskuje się na podstawie charakterystyk polaryzacyjnych, zwanych też charakterystykami woltamperometrycznymi, charakterystykami prądowo-napięciowymi lub dokładniej $i_a = f(E)$, gdzie: i_a – gęstość prądu anodowego, E – potencjał anody względem normalnej elektrody odniesienia. Typową zależność gęstości prądu anodowego od potencjału przyłożonego do elektrody miedzianej w roztworze kwasu ortofosforowego pokazano na rys. 4.6.4.

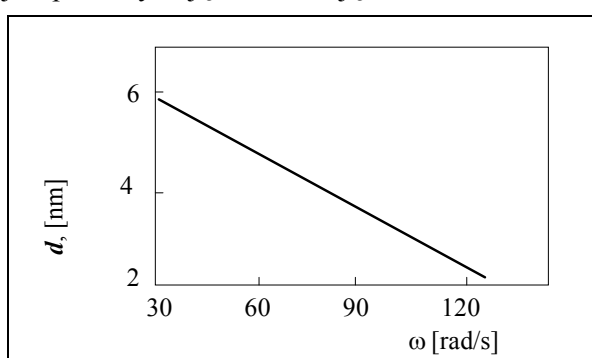


Rys. 4.6.4. Typowa krzywa polaryzacji anodowej miedzi w roztworze H_3PO_4 : *AB* – aktywne rozpuszczanie metalu, trawienie powierzchni, *EF* – zakres „najlepszego ECP”, *FG* – zakres „gazowania” anody

Odcinek AB krzywej polaryzacji bardzo mocno zależy od potencjału anody. Jest to zakres aktywnego rozpuszczania miedzi, powodujący trawienie warstwy wierzchniej próbki. Następnie w stosunkowo szerokim zakresie potencjału anodowego (około 1 V dla układu Cu/H_3O_4) występuje niemal po-

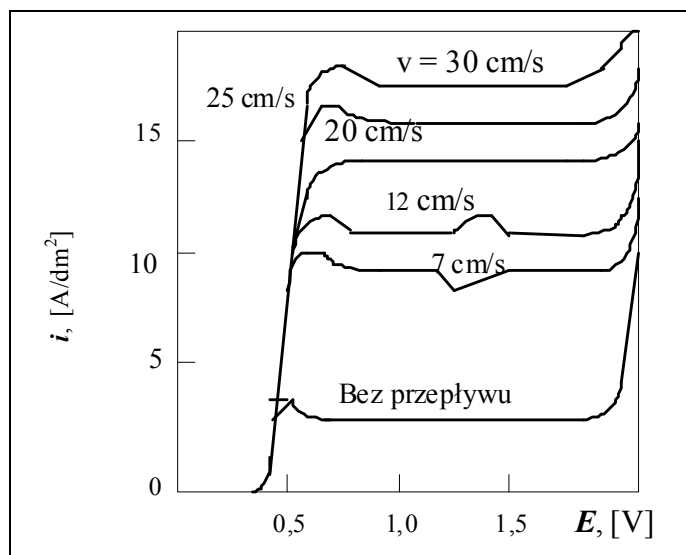
ziomy odcinek krzywej, tzw. *plateau* krzywej polaryzacji, odpowiadający gęstości prądu granicznego i_{gr} . Odcinek BD krzywej, a w szczególności BC, odpowiada rozpuszczaniu powierzchni, dającemu jasną strukturę metalu, nie zawsze dobrze wygładzoną. Następny odcinek krzywej polaryzacji, EF odpowiada zakresowi „najlepszego elektropolerowania”, a otrzymana powierzchnia jest gładka i błyszcząca.

Dalszy wzrost przyłożonego napięcia (odcinek FG na krzywej) powoduje gwałtowny, ciągły wzrost gęstości prądu anodowego i wydzielanie się pęcherzyków tlenu na powierzchni próbki. Przy braku mieszania na powierzchni metalu powstaje *pitting* w postaci widocznych pod mikroskopem małych wżerów. Właśnie w tym obszarze *plateau* krzywej polaryzacji pojawia się bardzo cienka (rzędu nanometrów), niewidoczna warstewka produktów rozpuszczania anodowego (rys. 4.6.5) oraz znacznie grubsza (od paru mikrometrów do milimetrów), przesycona warstwa lepka. Na ogół proces kontrolowany jest przez dyfuzję i konwekcję.

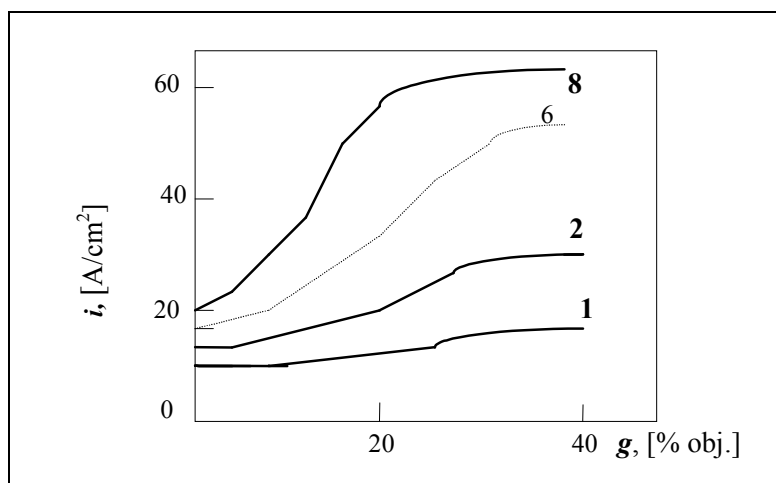


Rys. 4.6.5. Zależność grubości d warstewki produktów reakcji od prędkości kątowej ω zbadana dla układu $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$

Zarówno sam przebieg krzywej polaryzacji, jak i poziom/wartość prądowa *plateau* zależą od wielu czynników, w tym głównie od temperatury roztworu (wzrost), stężenia kwasów (wzrost), rosnącej zawartości rozpuszczonego metalu (spadek), oraz mieszania (rys. 4.6.6 – zwiększenie względnej szybkości roztworu względem polerowanej powierzchni metalu daje wzrost poziomu *plateau*). Są to naturalne efektywne sposoby zwiększania anodowej gęstości prądu. Dodać należy, że można zwiększyć intensywność procesu elektropolerowania poprzez zastosowanie ultradźwięków lub zewnętrznego pola magnetycznego. Dodatkowy efekt zwiększający intensywność procesu EP uzyskuje się wprowadzając do roztworu cząstki stałe, np. ścierniwo, co pokazano na kolejnym rysunku 4.6.7.



Rys. 4.6.6. Krzywe polaryzacji anodowej miedzi w 6 M H_3PO_4 w temperaturze pokojowej. Na rysunku podano względną szybkość przepływu elektrolitu w komorze przepływowej



Rys. 4.6.7. Wpływ zawartości cząstek stałych g w elektrolicie na wzrost gęstości prądu anodowego dla różnych prędkości kątowych anody: 1 – 40,5 rad/s, 2 – 77,5 rad/s, ... 8 – 300 rad/s

Przy polerowaniu stali krzywe polaryzacyjne spełniają nieco inną rolę. Zakres *plateau*, na ogół mniejszy niż przy polerowaniu miedzi, świadczy jedynie o możliwości uzyskania lepszej lub gorszej powierzchni. Zakres „najlepszego EP” znajduje się bowiem poza obszarem *plateau*, w kierunku wyższych potencjałów anody. Jest to więc zakres „gazowania” elektrody, a zatem dla uzyskania dobrych wyników jakości powierzchni konieczne jest zapewnienie odpowiednich warunków hydrodynamicznych dla szybkiego odprowadzenia gazu.

D. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie zasady budowy stanowiska i badania charakterystyk polaryzacyjnych w procesie polerowania elektrolitycznego metali.

Zadaniem studentów będzie wyznaczenie krzywej polaryzacji anodowej stali w określonym roztworze elektrolitu z zastosowaniem wirującej elektrody dyskowej.

E. Aparatura i przyrządy

- wirująca elektroda dyskowa,
- potencjostat-galwanostat,
- przewody elektryczne,
- zlewki,
- termometr 0-100 °C,
- elektroda odniesienia Hg-Hg₂SO₄-H₂SO₄ o potencjale +0,61 V/SEW.

F. Materiały i odczynniki

- próbki stalowe ϕ 14 i ϕ 20,
- roztwór elektrolitu na bazie H₃PO₄ i H₂SO₄.

G. Przebieg i wykonanie ćwiczenia

Charakterystyki polaryzacyjne zdejmować przy dwóch prędkościach obrotowych anody: 100 obr/min oraz 1000 obr/min. Ustawić zakres zmian potencjału dla E_{ref} w przedziale 0-1,5 V (potencjometr U_{min} ustawić na wartość zero).

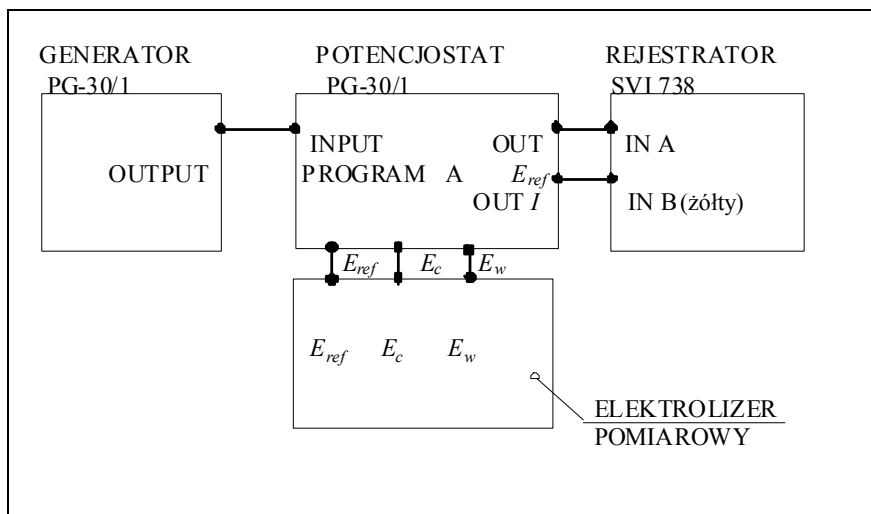
Przygotować jeden z roztworów do polerowania podanych w instrukcji 4.4. Uruchomić stanowisko badawcze (rys. 4.6.8, rys. 4.6.9 i rys. 4.6.10) i dalsze postępowanie wykonać zgodnie z podanymi niżej zaleceniami.

Przygotowanie generatora (przed włączeniem zasilania)

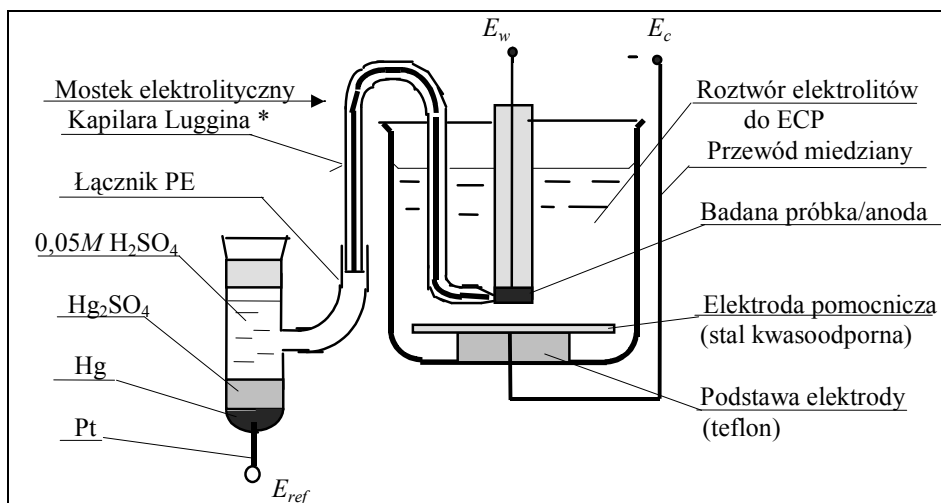
- ustawić wartość napięć wyjściowych:
 - U_{\max} na wartość +1. Potencjometr [1] i przycisk [2]
 - U_{\min} na wartość -1. Potencjometr [3] i przycisk [4]
- ustawić przełączniki:
 - ◇ LINEAR/STAIRCASE w położenie LINEAR
 - ◇ wcisnąć przełączniki STOP/MIN i STOP/MAX
 - ◇ $\gamma(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$ na wartość "100", a potencjometr na wartość 0.1
 - ◇ $\Delta U(\text{mV})$ na wartość "50"
 - ◇ MANUAL ustawić na "1", a przycisk INT./EXT. na INT. (wciśnięty)

Przygotowanie POTENTIOSTAT-u (przed włączeniem zasilania)

- ustawić:
 - ◇ przełącznik TIME CONSTANT w pozycję "4"
 - ◇ przełącznik U_{ref} w położenie "+"
 - ◇ potencjometr U_{ref} w położenie "0"
 - ◇ przełączniki INPUT PROGRAM A, B i C w położenie wyciśnięty
 - ◇ przełącznik E_{ref} pod wyświetlaczem w położenie OFF (wyciśnięty)
 - ◇ przełącznik E_c w pozycje ON (wciśnięty), a przełącznik CONTROL/WORK w pozycję CONTROL
 - ◇ potencjometr IR-COMP. w pozycję "0" a przełącznik w położenie OFF (wyciśnięty)
 - ◇ przełącznik CURRENT RANGE w położenie "500"



Rys. 4.6.8. Schemat blokowy układu pomiarowego



Rys. 4.6.9. Układ elektrolizera z siarczanową elektrodą odniesienia

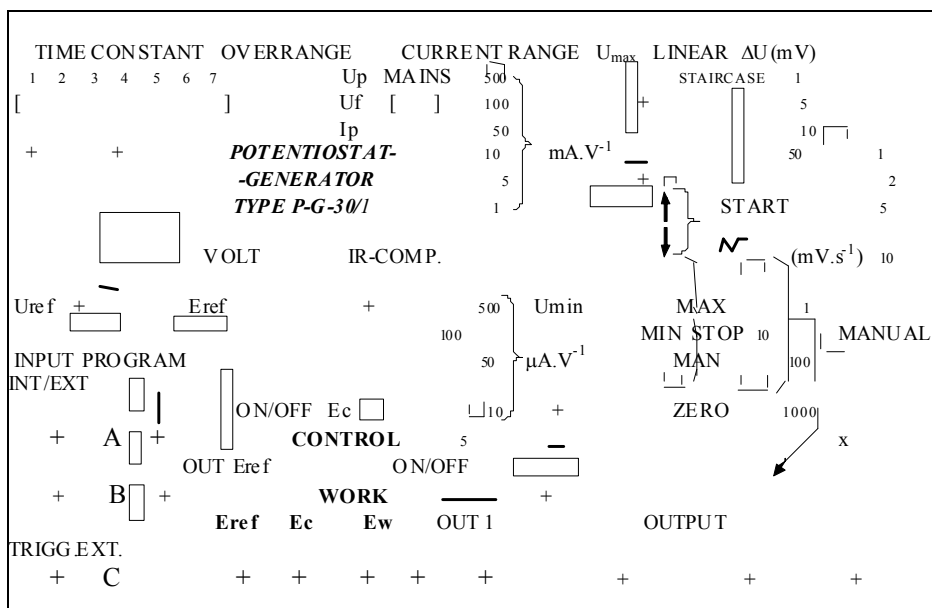
Sprawdzić poprawność połączeń przewodów porównując je ze schematem blokowym (rys. 4.6.9)

- w przypadku stwierdzenia różnic powiadomić prowadzącego ćwiczenie.
- Przygotowanie rejestratora wyników pomiarów polega na :*
- podłączeniu przewodów przetwornika A/C umieszczonego w mikrokomputerze,
 - SVI 738 z wyjściami OUT Eref oraz OUT I potencjostatu PG-30/1,
 - umieszczeniu dyskietki z oprogramowaniem przetwornika w napędzie dyskietek.

Przygotowanie elektrolizera (rys.4.6.9) polega na:

- umieszczeniu elektrody pomocniczej na dnie zlewki z kąpielą do polerowania,
- przygotowaniu i podgrzaniu roztworu elektrolitu,
- umocowaniu w uchwycie próbki przeznaczonej do badania,
- ustawieniu elektrody odniesienia E_{ref} ,
- połączeniu przewodów między elektrodami a potencjostatem.

***Uwaga:** W literaturze polskiej nieraz spotykana jako kapilara Ługgina, chociaż Hans Luggin, współpracownik Arrheniusa i Habera, był właśnie autorem kapilary będącej zakończeniem mostka elektrolitycznego.



Rys. 4.6.10. Widok płyty czołowej potencjostatu-galwanostatu

- ◇ Po wykonaniu czynności przygotowujących potencjostat do pracy włączyć zasilanie przyrządu (przyrząd w tym stanie powinien stabilizować swoją pracę przez okres około 15 minut),
 - ◇ Włączyć łąźnię wodną w celu uzyskania temperatury elektrolitu, przy której ma być prowadzony pomiar.
 - ◇ Włączyć mikrokomputer SVI 738 i uruchomić program do obsługi przetwornika A/C (standardowo program startuje sam po włączeniu komputera)
 - ◇ Ustawić parametry określające zakres zmian potencjału na elektrodzie E_{ref} oraz szybkość ich zmian.
- Parametry podaje prowadzący ćwiczenie. Do regulacji zakresu służą potencjometry U_{max} i U_{min} oraz przełączniki „+/-”. Szybkość zmian potencjału reguluje się potencjometrem sprzężonym z przełącznikami $\sqrt{(mV \cdot s^{-1})}$ (obok gniazda OUTPUT).
- ◇ Uruchomić generator przyciskiem START, a po zaświeceniu się diody przy klawiszu MAN odczytać wartość z wbudowanego woltomierza.
 - ◇ Uruchomić generator ponownie, ale w przeciwnym kierunku. Po zatrzymaniu się dokonać odczytu.
 - ◇ Przyciskiem ZERO wyzerować napięcie na wyjściu generatora.

Wykonanie pomiaru

- Wyzerować generator (ustawić przełącznik CONTROL/WORK w położenie WORK).
- Potwierdzić wyzerowanie generatora na komputerze.
- Nacisnąć START i obserwować charakterystykę na monitorze komputera.
- Wydrukować wyniki wykonanych pomiarów.
- Zmienić parametry generatora wg wskazań prowadzącego i powtórzyć pomiar.

Po zakończeniu badań:

- Wyzerować generator.
- Przełączyć CONTROL/WORK w położenie WORK.
- Wyłączyć INPUT PROGRAM.
- Wyłączyć potencjostat.

*Uwaga: w przypadku zmiany potencjostatu-galwanostatu, przed przystąpieniem do ćwiczenia zaleca się **dokładne zapoznanie się z instrukcją obsługi.***

H. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać schematy ideowy i blokowy stanowiska badawczego, opisać sposób uzyskiwania krzywych polaryzacji oraz na podstawie otrzymanych krzywych wyciągnąć stosowne wnioski.

I. Przygotowanie teoretyczne — pytania kontrolne

- (1) Typowa krzywa polaryzacji anodowej.
- (2) Wpływ warunków obróbki na przebieg krzywej polaryzacji.
- (3) Jakie wnioski należy wyciągnąć z przebiegu krzywej polaryzacyjnej przy polerowaniu stali?
- (4) Sposoby zwiększania gęstości prądu i efektywności procesu EP.

4.7. Cynkowanie elektrolityczne z kąpeli kwaśnej

A. Informacje ogólne

Galwaniczne powłoki cynkowe są często stosowane do ochrony stali i żeliwa przed korozją. Z uwagi na położenie cynku w szeregu napięciowym (potencjał bardziej ujemny niż żelaza $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V/SEW) powłoki cynkowe osadzane elektrolitycznie na żeliwie lub stali mają charakter powłok anodowych.

Kąpiele kwaśne, ze względu na małą wgłębność, stosuje się do cynkowania prostych powierzchni. Bardzo istotną zaletą cynkowania elektrolitycznego jest to, że powłoka pozostaje nienaruszona nawet przy głębokim tłoczeniu. W zależności od przeznaczenia powłokę cynkową zabezpieczyć można dodatkowo przez chromianowanie lub fosforanowanie. Do kąpeli kwaśnych zalicza się kąpiele siarczanowe, chlorkowe i fluoroboranowe pracujące przy pH około 4. Najbardziej rozpowszechnione są kąpiele siarczanowe, które oprócz podstawowego składnika $ZnSO_4$ zawierają związki zwiększające przewodność elektryczną elektrolitu, bufory oraz substancje koloidalne wpływające na rozdrobnienie ziarna osadzanych powłok.

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest otrzymanie z kwaśnej kąpeli siarczanowej półbłyszczącej powłoki cynkowej, określenie grubości powłoki i wydajności prądowej kąpeli.

C. Wykonanie ćwiczenia

Przygotować roztwór elektrolitu o składzie:

$ZnSO_4 \times 7H_2O$	210 g/dm ³
$Na_2SO_4 \times 7H_2O$	100 g/dm ³
$Al_2(SO_4)_3 \times 7H_2O$	30 g/dm ³
Dekstryna	10 g/dm ³

pH = 3,8-4,4

Powierzchnię katody oczyścić i odtłuścić zgodnie z instrukcją przygotowania powierzchni pod powłoki galwaniczne.

Następnie próbkę-katodę zważyć i określić powierzchnię czynną katody. Podłączyć próbkę do elektrolizera. Proces cynkowania prowadzić bez mieszania elektrolitu w temperaturze 18-20°C. Wielkość natężenia prądu, stałą w czasie trwania procesu, wyliczyć na podstawie gęstości prądu — 1-2 A/dm² i powierzchni czynnej katody. Czas trwania procesu (8-25 min) podaje prowadzący. Po naniesieniu powłoki wyłączyć prąd, wyjąć katodę, oplukać, wysuszyć i zważyć.

D. Opracowanie wyników

Na podstawie przyrostu masy katody określić wydajność prądową procesu cynkowania oraz grubość naniesionej powłoki wg wzorów:

- wydajność prądowa

$$\varepsilon = \frac{m_r}{m_t} \times 100\% = \frac{m_2 - m_1}{k \cdot I \cdot t} \times 100\%, \quad (4.7.1)$$

gdzie:

m_r – masa rzeczywista produktu powstałego podczas elektrolizy, g

m_t – masa teoretyczna produktu wg I prawa Faradaya;

- średnia grubość naniesionej powłoki

$$G_m = \frac{t \cdot I \cdot \varepsilon \cdot k}{\gamma \cdot S}, \quad (4.7.2)$$

gdzie:

G_m – średnia grubość powłoki, μm

t – czas trwania elektrolizy, s

I – natężenie prądu, A

ε – wydajność prądowa, %

k – równoważnik elektrochemiczny metalu, g/As ($k = \frac{A}{26,8z}$, [g/Ah])

γ – gęstość osadzonego metalu, g/cm³

S – wielkość pokrytej powierzchni, m²

A – masa atomowa lub A_p - równoważnik chemiczny ($A_{Zn} = 32,69$)

z – ilość elektronów biorących udział w reakcji, stopień utlenienia.

Dla cynku: $k = 0,3388 \cdot 10^{-3}$ g/As, $\gamma = 7,14$ g/cm³.

Uwaga: w sprawozdaniu podać także jednostkową masową grubość powłoki Zn, w g/m².

E. Przykładowe pytania kontrolne

- (1) Podać warunki otrzymywania błyszczących powłok cynkowych na stali i żeliwie.
- (2) Zasada ochrony podłoża stalowego przez powłokę cynkową.
- (3) Przyczyny nierównomiernego odkładania się powłoki cynkowej.
- (4) Znaczenie wgłębności i wydajności prądowej w procesach nakładania powłok metalowych.

4.8. Elektrolityczne nakładanie powłoki wielowarstwowej Cu-Ni-Cr

A. Informacje wstępne

Bardzo często spotykaną powłoką wielowarstwową na stali jest powłoka typu Cu-Ni-Cr. Powłoki niklowe stosowane są przeważnie jako powłoki dekoracyjno-ochronne. Jednym z najbardziej powszechnych sposobów elektrolitycznego powlekania metali jest niklowanie galwaniczne. Dla całkowitego odizolowania podłoża stalowego od środowiska korozyjnego nakładane powłoki Ni muszą mieć odpowiednią grubość, często powyżej 25 μm . Miedź w takiej powłoce wielowarstwowej spełnia rolę dodatkowej podwarstwy oraz bardzo dobrze wyrównuje mikronierówności podłoża. Poprawę własności antykorozyjnych i wyglądu zewnętrznego uzyskuje się przez pokrycie powłoki niklowej cienką warstwą chromu. Powłoka chromowa charakteryzuje się wysokim współczynnikiem odbicia światła, niską ścieralnością i dużą twardością.

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wytworzenie na stali trójwarstwowej powłoki ochronno-dekoracyjnej typu Cu-Ni-Cr. Następnym celem jest określenie wydajności prądowych poszczególnych procesów katodowych przy nanoszeniu powłok galwanicznych oraz obliczenie grubości otrzymanych powłok.

C. Aparatura i przyrządy

- wanna do odtłuszczania alkalicznego,
- wanna do odtłuszczania elektrochemicznego,
- elektrolizer,
- przewody elektryczne, zaciski,

- zlewki, termometr 0-50°C,
- waga analityczna.

D. Odczynniki i materiały

- CuSO₄×5H₂O
- H₂SO₄
- NiSO₄×7H₂O
- NiCl₂×6H₂O
- Na₂SO₄
- H₃BO₄
- CrO₃
- NaOH
- Na₂CO₃
- Na₃PO₄×12H₂O
- papier ścierny o gradacji 180, 240, 320, 400, 480, 600
- bibuła
- próbki z blachy stalowej 100×40×0,8
- próbki z blachy Cu 100×40×0,8
- czterochlorek węgla lub ksylen.

E. Przygotowanie kąpeli

Skład kąpeli do miedziowania i parametry pracy:

CuSO ₄ ×5H ₂ O	200 g/dm ³
H ₂ SO ₄ stęż.	60 g/dm ³
Temperatura	30°C
Gęstość prądu	1-10 A/dm ²

Skład kąpeli do niklowania:

NiSO ₄ ×7H ₂ O	250-350 g/dm ³
NiCl ₂ ×6H ₂ O	20-40 g/dm ³
Na ₂ SO ₄	30-40 g/dm ³
H ₃ BO ₄	30-40 g/dm ³

Skład kąpeli do chromowania:

CrO ₃	400 g/dm ³
H ₂ SO ₄	4 g/dm ³

Skład kąpeli do odtłuszczania elektrolitycznego:

NaOH	40 g/dm ³
Na ₂ CO ₃	30 g/dm ³
Na ₃ PO ₄ ×12H ₂ O	30 g/dm ³

F. Odtłuszczenie wstępne i szlifowanie

Wykonać wstępne odtłuszczenie przez pocieranie powierzchni próbek skrawkami bibuły nasyconymi czterochlorkiem węgla do momentu kiedy na skrawku bibuły nie widać śladów zanieczyszczeń. W zależności od chropowatości powierzchni blach, próbkę szlifować papierem ściernym kolejno o odpowiedniej gradacji. Następnie powierzchnię ponownie przetrzeć skrawkami bibuły nasyconej czterochlorkiem węgla.

G. Odtłuszczenie ostateczne

Odtłuszczenie ostateczne wykonać w przygotowanej wcześniej kąpeli. Zastosować następujące parametry procesu: gęstość prądu $i_k = 3-4 \text{ A/dm}^2$, temperatura kąpeli $45-50^\circ\text{C}$, czas odtłuszczenia katodowego - około 10 minut. Katodę wypłukać, wysuszyć i zważyć.

Przygotowaną i dokładnie odtłuszczoną próbkę z miedzi lub mosiądzu, po zważeniu na wadze analitycznej, aktywować w 5-8% roztworze H_2SO_4 w temperaturze otoczenia w czasie około 30 s. Przeprowadzić kolejno niklowanie i chromowanie.

Próbkę stalową pokryć warstwą elektrolitycznej miedzi.

- *MIEDZIOWANIE*

Przygotowaną i dokładnie odtłuszczoną próbkę stalową, po zważeniu na wadze analitycznej, aktywować w 5-8% roztworze H_2SO_4 w temperaturze otoczenia w czasie około 30 s. Przeprowadzić miedziowanie.

- *NIKLOWANIE*

Przeprowadzić proces niklowania we wcześniej przygotowanym roztworze do niklowania galwanicznego. Parametry procesu niklowania:

i_k	3-5 A/dm^2
Temperatura	$42-48^\circ\text{C}$
Czas procesu	9-5 min

Po tej operacji próbkę wypłukać, wysuszyć i zważyć.

Przed operacją chromowania próbkę należy ponownie aktywować w 13% roztworze kwasu siarkowego z dodatkiem dwuchromianu sodowego lub potasowego, np. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15-20 g/dm^3 .

- *CHROMOWANIE*

Proces chromowania galwanicznego przeprowadzić we wcześniej przygotowanej kąpeli. Parametry procesu chromowania:

i_k	5-12 A/dm^2
Temperatura	$43-50^\circ\text{C}$
Czas procesu	8-15 min

Po tej operacji próbkę wypłukać, wysuszyć i zważyć.

H. Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy podać:

- dane dotyczące przedmiotu pokrywanego,
- skład jakościowy i ilościowy kąpeli,
- warunki pracy poszczególnych kąpeli,
- proces technologiczny,

- charakterystykę otrzymywanych powłok,
- ewentualne wady otrzymanych powłok.
- wyniki obliczeń wydajności prądowej poszczególnych procesów, ε_{Cu} , ε_{Ni} , ε_{Cr}

$$\varepsilon = \frac{m_r}{m_t} \times 100\% = \frac{m_2 - m_1}{k \cdot I \cdot t} \times 100\% \quad (4.8.1)$$

- wyniki obliczeń grubości otrzymanych powłok, $G_m(Cu)$, $G_m(Ni)$, $G_m(Cr)$

$$G_m = \frac{t \cdot I \cdot \varepsilon \cdot k}{\gamma \cdot S}, \quad (4.8.2)$$

gdzie:

m_r – masa rzeczywista produktu powstałego podczas elektrolizy, g

m_t – masa teoretyczna produktu wg I prawa Faradaya, g

t – czas trwania elektrolizy, s

I – natężenie prądu, A

k – równoważnik elektrochemiczny metalu, g/As, ($k = \frac{A}{26,8z}$, [g/Ah])

γ – gęstość osadzanego metalu, g/cm³

S – wielkość pokrytej powierzchni, m²

A – masa atomowa, lub A_p – równoważnik chemiczny,

z – ilość elektronów biorących udział w reakcji, stopień utlenienia.

Dane tablicowe:

□ równoważnik chemiczny $A_{Cu(II)} = 31,78$; $A_{Cu(I)} = 63,57$;

$A_{Ni(II)} = 29,34$; $A_{Cr(III)} = 17,34$; $A_{Cr(IV)} = 8,67$

□ gęstość powłoki $\gamma_{Cu} = 8,93$ g/cm³; $\gamma_{Ni} = 8,90$ g/cm³; $\gamma_{Cr} = 7,00$ g/cm³

– wnioski końcowe.

I. Pytania kontrolne

- (1) Powłoki wielowarstwowe i cel ich stosowania.
- (2) Podać zasadnicze różnice między procesami niklowania i chromowania
- (3) Ochrona anodowa, katodowa i protektorowa.
- (4) Powłoki anodowe; powłoki katodowe.
- (5) Wydajność prądowa kąpieli i sposoby jej poprawiania.
- (6) Wgłębność elektrolitów i mikrowygładzanie.
- (7) Istotne właściwości kąpieli galwanicznych.
- (8) Własności powłok galwanicznych.
- (9) Podać zasadnicze rodzaje procesów niklowania i chromowania.

Uwaga: w sprawozdaniu podać także jednostkową masową grubość badanej powłoki w g/m².

4.9. Badanie wgłębności elektrolitów do powlekania galwanicznego w komórkach Fielda i Hulla

A. Wiadomości ogólne

Wgłębność kąpieli jest pojęciem stosowanym przy badaniu rozdziału metalu, będącego wynikiem efektywnego rozdziału gęstości prądu na powierzchni, zdolności rozpraszania oraz równomierności otrzymywanej powłoki galwanicznej. Metody stosowane do pomiarów rozdziału metalu polegają na użyciu komórek elektrolitycznych różniących się między sobą przede wszystkim wzajemnym rozmieszczeniem elektrod, warunkujących uzyskanie określonego pierwotnego rozdziału gęstości prądu.

Najbardziej rozpowszechnione metody pomiaru wgłębności, z zastosowaniem elektrod umieszczonych równolegle, to metoda Haringa-Bluma (rys. 4.9.1) i metoda Fielda (rys. 4.9.2). W metodzie Haringa katody umieszczone są po obu stronach anody, w metodzie Fielda — po jednej stronie. Obie metody umożliwiają obliczenie zdolności rozpraszania TP kąpieli wg zależności:

$$TP = \frac{\frac{l_2}{l_1} - \frac{m_1}{m_2}}{\frac{l_2}{l_1}} \times 100 \quad \text{lub} \quad TP = \frac{p - \frac{m_1}{m_2}}{p} \times 100, \quad (4.9.1)$$

gdzie:

m_1, m_2 – ilości wydzielonego metalu na częściach powierzchni katody odległych odpowiednio o l_1, l_2 .

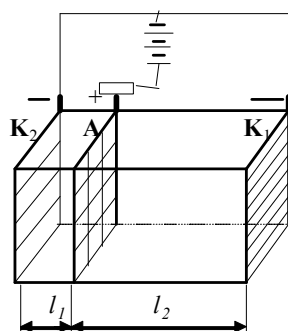
W równaniu tym zdolność rozpraszania określona jest czynnikami, które w warunkach laboratoryjnych łatwo można zmierzyć. Wzór jednak ma tę wadę, że przy optymalnej zdolności rozpraszania ($m_1/m_2=1$) wartość 100% uzyskuje się tylko w przypadku, gdy $p=2$.

Zdolność rozpraszania wg Fielda można zapisać jako:

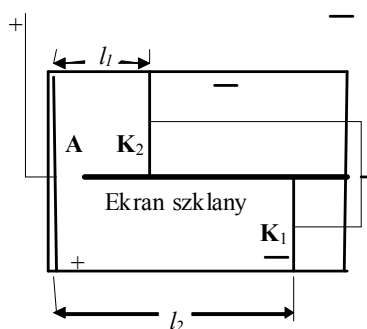
$$TP = \frac{p - \frac{m_1}{m_2}}{p + \frac{m_1}{m_2} - 2}, \quad (4.9.2)$$

według którego optymalna zdolność rozpraszania wynosi 100% niezależnie od stosunku l_2/l_1 . Ze względu na liniową zależność $\lg m_1/m_2$ od $\lg p$ dogodnie jest stosować tzw. logarytmiczny wskaźnik wgłębności/zdolności rozpraszania:

$$A = \frac{\lg p}{\lg \frac{m_1}{m_2}}, \quad (4.9.3)$$



Rys. 4.9.1. Schemat komórki Haringa-Bluma do pomiaru zdolności rozpraszania



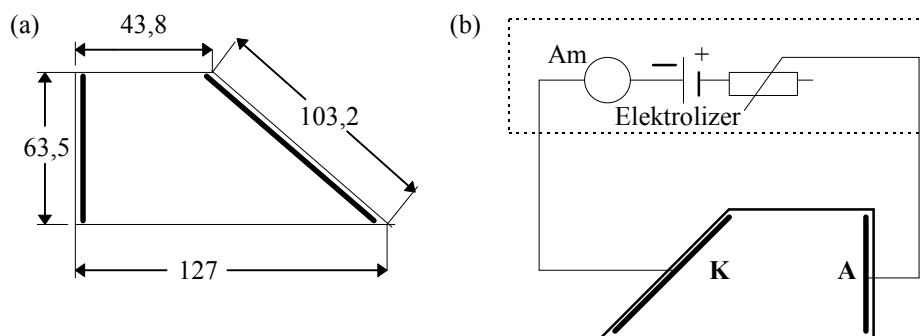
Rys. 4.9.2. Schemat komórki Fielda do pomiaru zdolności rozpraszania

Bardzo często stosuje się metody badania zdolności rozpraszania roztworu elektrolitu w komórkach z zastosowaniem elektrod umieszczonych skośnie. Do metod tych należy metoda pomiaru w komórce Hulla (rys. 4.9.3). Jest ona bardzo wygodna w szczególności przy wyznaczaniu optymalnych gęstości prądu w procesach powlekania galwanicznego. Przekrój komórki Hulla jest trapezem, przy czym katoda jest umieszczona pod kątem 39° w stosunku do anody. Katodą jest wypolerowana blaszka o długości 100 mm. Do komórki wlewa się zawsze jednakową ilość kąpieli, np. 250 cm^3 .

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie wgłębności dwóch kąpieli używanych w procesie cynkowania, (1) kąpieli siarczanowej oraz (2) kąpieli amonowej z użyciem jednej z proponowanych komórek elektrolitycznych, Haringa-Bluma

lub Fielda. Drugim celem ćwiczenia jest wyznaczenie optymalnej gęstości prądu w komórce Hulla w procesie niklowania. Studenci mają zbadać możliwość uzyskania powłoki o równomiernej grubości.



Rys. 4.9.3. Schemat komórki Hulla (a) z wymiarami oraz schemat połączeń elektrycznych (b) do wyznaczania optymalnej gęstości prądu w komórce Hulla

C. Aparatura i przyrządy

- komórka Haringa-Bluma, lub
- komórka Fielda,
- komórka Hulla,
- elektrolizer,
- waga analityczna,
- suwmiarka.

D. Odczynniki i materiały

- ♥ do badań w komórce Haringa-Bluma lub komórce Fielda
 - siarczan cynkowy $ZnSO_4 \times 7H_2O$
 - siarczan sodowy $Na_2SO_4 \times 10H_2O$
 - siarczan glinowy $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$
 - tlenek cynku ZnO
 - chlorek amonowy NH_4Cl
 - tiomocznik CH_4N_2S
 - dekstryna
 - katody - blaszki stalowe
 - anoda - płytki Zn (cynk elektrolityczny)

- ♠ do badań w komórce Hulla
 - kąpiel niklowa
 - trójchloroetylen
 - alkohol metylowy
 - anoda niklowa (nikiel elektrolityczny)
 - katoda Cu lub mosiężna
 - papier ścierny o gradacji od 180 do 540.

E. Przebieg ćwiczenia

♥ Przygotowane roztwory kąpeli amonowej i kwaśnej siarczanowej wlać do jednej z komórek, Haringa-Bluma lub Fielda (około 400 cm³). Powierzchnie katod oczyścić i odtłuścić zgodnie z instrukcją przygotowania powierzchni pod powłoki galwaniczne. Próbkę zważyć na wadze analitycznej. Zmontować układ pomiarowy zgodnie z rys. 4.9.1 lub rys. 4.9.2.

W komórce Haringa-Bluma lub Fielda przeprowadzić proces elektrolityczny cynkowania z poszczególnych kąpeli, siarczanowej i amonowej, w czasie 20 minut (1200 s) w temperaturze otoczenia. Proces prowadzić przy stałym natężeniu prądu, obliczonym na podstawie katodowej gęstości prądu, wynoszącej średnio 1 A/dm² oraz czynnej powierzchni katod. Po zakończeniu powlekania galwanicznego wyłączyć prąd, wyjąć katody, opłukać, wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza, a następnie zważyć próbki.

♠ Płytkę miedzianą o wymiarach 100×70×1 mm oczyścić papierem ściernym, a następnie przemyć strumieniem wody. Opłukaną płytkę odtłuścić przez potarcie watą nasyoną czterochloroetylenem. Po osuszeniu zamontować katodę w komórce Hulla. Kąpiel do niklowania składa się z:

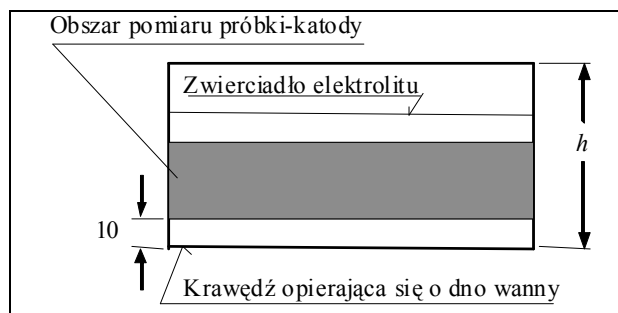
NiSO ₄ ×7H ₂ O	300 g/dm ³
NiCl ₂ ×6H ₂ O	30 g/dm ³
H ₃ BO ₃	30 g/dm ³

Do komórki Hulla wlać około 250 cm³ roztworu do niklowania. Katoda musi być zanurzona na głębokość około 5 cm. Połączyć obwód elektryczny zgodnie z rys. 4.9.3 i ustalić prąd o natężeniu 1 A. Włączyć grzanie elektrolizera tak, aby temperatura elektrolitu wyniosła około 40 °C.

Nakładanie powłoki prowadzić w czasie około 15 minut i po tym czasie wyłączyć źródło prądu. Wyjąć katodę z kąpeli, opłukać wodą destylowaną, następnie alkoholem metylowym i wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza.

F. Opracowanie wyników doświadczeń

♥ Podczas badań w prostopadłościennych komórkach elektrolitycznych typu Haringa-Bluma lub Fielda odległość anody od jednej z katod (**K**₁) jest zwykle pięciokrotnie większa, niż od drugiej katody (**K**₂). Wyniki pomiarów zestawień w odpowiedniej tabelce. Na podstawie przyrostu masy próbek-katod określić wgłębnosć poszczególnych roztworów elektrolitów wg wzorów (4.9.1) - (4.9.3).



Rys. 4.9.4. Obszar pomiarów krycia katody w komórce Hulla

♣ Do określenia jakości powłoki i gęstości prądu i wziąć pod uwagę wygląd środkowej części próbki, tj. odcinek o szerokości 3 cm mierząc od dna komórki Hulla (rys. 4.9.4).

Do wyznaczenia gęstości prądu w dowolnym punkcie elektrody należy posłużyć się tablicą 4.9.1. W pierwszej pionowej kolumnie tablicy zostały zamieszczone odcinki o szerokości 0,5 cm na które podzielona została katoda, przyjmując za punkt zerowy krawędź pionową katody położoną najbliżej anody

Tablica 4.9.1. Obciążenia prądowe na poszczególnych odcinkach katody

Odległość od czoła katody [cm]	Natężenie prądu na poszczególnych odcinkach katody przy stosowaniu następujących gęstości prądu			
	1 A/dm ²	2 A/dm ²	3 A/dm ²	4 A/dm ²
0	-	-	-	-
1	5,10	10,2	15,30	20,40
1,5	4,18	8,36	12,54	16,72
2	3,52	7,04	10,56	14,08
2,5	3,01	6,02	9,03	12,04
3	2,60	5,20	7,80	10,40
3,5	2,25	4,50	6,75	9,00
4	1,94	3,88	5,82	7,76
4,5	1,67	3,34	5,01	6,58
5	1,43	2,86	4,29	5,72
5,5	1,22	2,44	3,66	4,88
6	1,02	2,04	3,06	4,08
6,5	0,84	1,68	2,52	3,36
7	0,67	1,34	2,01	2,68
7,5	0,51	1,02	1,53	2,04
8	0,36	0,72	1,08	1,44

w komórce Hulla; w następnych kolumnach pionowych — efektywne gęstości prądu, które ustalają się na poszczególnych odcinkach katody w przypadku stosowania gęstości prądu 1 A/dm², 2 A/dm², 3 A/dm², 4 A/dm². Po nałożeniu powłoki pewną trudność może stanowić zanotowanie wyników dotyczących opisu wyglądu powłoki. Aby uniknąć konieczności fotografowania powłoki otrzymanej na katodzie, przyjmuje się symbolikę opisującą rodzaje powłok, jak na rys. 4.9.5.

F. Wykonania sprawozdania

W sprawozdaniu poza krótką częścią teoretyczną należy podać:

- schemat technologiczny procesu nakładania powłoki Zn w komórkach Haringa-Bluma lub Fielda,
- określenie zdolności rozpraszania dla każdej z badanych kąpeli do cynkowania,
- schemat technologiczny procesu nakładania powłoki Ni w komórce Hulla,
- narysować katodę w skali 2:1 z zaznaczonymi rodzajami powłok stosując symbole podane na rys. 4.9.5,

	Błyszcząca		Prążkowa
	Półbłyszcząca		Proszkowa
	Matowa		Spalona chropowata
	Pęcherzowata		Popękana, krucha, łamliwa
	Porowata		Bez powłoki

Rys. 4.9.5. Symbolika oznaczania różnych rodzajów powierzchni powłok

- wskazać zakres uzyskiwania najlepszej powłoki i wyznaczyć przedział gęstości prądu, przy której się ona wydzieliła,
- sprawozdanie zakończyć wnioskami z ćwiczenia.

G. Zagadnienia teoretyczne do przygotowania

- (1) Parametry galwanotechniki.
- (2) Własności powłok galwanicznych.
- (3) Cel stosowania powłok ochronnych i ich podział.
- (4) Wyjaśnić co to są powłoki anodowe i katodowe.
- (5) Wyjaśnić pojęcia wgłębności, zdolności rozpraszania, zdolności krycia oraz sposoby ich wyznaczania.

4.10. Powłoki techniczne na przykładzie żelazowania stali

A. Informacje wstępne

Powłoki żelazne nie nadają się do ochrony przed korozją. Elektrolityczne żelazowanie znalazło jednak zastosowanie do celów specjalnych: przy regeneracji części stalowych, w galwanoplastyce oraz do pokrywania miedzianych grotów lutownic, aby zapobiec wzajemnej dyfuzji lutowia i miedzi.

Wytrzymałość powłok żelaznych na rozciąganie wynosi 309-480 MPa, ich twardość HV 150-400 kG/mm², a plastyczność 5-25% w zależności od stopnia nawodorowania. Nawodorowanie można w znacznej mierze usunąć przez wygrzewanie w temperaturze 175-205°C w ciągu 10-15 min. Obróbka cieplna przez 30 min w temperaturze 480-540°C powoduje przejście żelaza w stan wyżarzony (miękki).

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z typami kąpeli oraz poznanie technologii żelazowania stali. Korzystając z zależności podanych w instrukcji 4.8 studenci określą także wydajność procesu żelazowania i grubość naniesionej powłoki.

C. Aparatura i przyrządy

- elektrolizer laboratoryjny,
- waga analityczna,
- przewody elektryczne, zaciski,
- zlewki,
- termometr 0-80°C.

D. Odczynniki i materiały

- katody - płytki stalowe 100×40×0,8 mm
- anoda - płytka z żelaza Armco 100×40×3 mm
- kąpiel chlorkowa o składzie:
 - chlorek żelazawy FeCl₂×2H₂O 300-450 g/dm³
 - chlorek wapniowy CaCl₂ 150-190 g/dm³

Temperatura 90°C, katodowa gęstość prądu 4-8 A/dm² bez mieszania i do 20 A/dm² — z mieszaniem; pH kąpieli 1,2-1,8

- wata stalowa odtłuszczona
- węgiel aktywny Carbopol H

– kąpiel siarczanowo-chlorkowa o składzie:

- siarczan żelazawy FeSO₄×2H₂O 250 g/dm³
- chlorek żelazawy FeCl₂×2H₂O 36 g/dm³
- chlorek amonowy NH₄Cl×2H₂O 20 g/dm³

Temperatura 27-70°C, katodowa gęstość prądu do 10 A/dm² — konieczne poruszanie katodą.

E. Wykonanie ćwiczenia

Kąpiele do żelazowania są łatwe w obsłudze. Przy stosowaniu kąpieli chlorkowych konieczny jest sprawnie działający wyciąg. Kontrolować należy pH kąpieli. Większe ilości związków żelazowych, zwłaszcza przy pH powyżej 2-2,2 dla kąpieli chlorkowych i powyżej 2,8 dla siarczanowych stają się nierozpuszczalne i wytrącają się w postaci wodorotlenku żelazowego Fe(OH)₃, który staje się przyczyną chropowatości i przypalania powłok.

F. Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy podać proces technologiczny, określić wydajność procesu żelazowania i grubość naniesionej powłoki. Podać wnioski odnośnie stosowania procesu.

G. Pytania kontrolne

- (1) Podać zasadnicze typy kąpieli do żelazowania.
- (2) Nawodorowanie powłok i jego skutki.
- (3) Podać zastosowanie procesu żelazowania, jego zalety i wady.

4.11. Fosforanowanie stali i żeliwa

A. Wiadomości wstępne

Powłoki fosforanowe należą do grupy powłok konwersyjnych, tj. takich, które w odpowiednio dobranym środowisku związków chemicznych tworzą się na powierzchni metalu wskutek reakcji ze środowiskiem:



gdzie:

M – metal,

A – anion reagujący,

z – stopień utlenienia anionu,

m, n – współczynniki stechiometryczne.

Proces tworzenia się powłoki konwersyjnej jest więc procesem korozji sztucznie wywołanym i kierowanym, w wyniku którego na powierzchni metalu tworzy się warstwa ściśle związana z metalem, nierozpuszczalna w wodzie i w wywołującym ten proces środowisku oraz o własnościach izolatora elektrycznego.

Powłoki konwersyjne wytwarzają się wskutek procesów elektrochemicznych wywołanych w mikroogniwach. Fosforanowanie jest typową reakcją topochemiczną. (*Reakcja topochemiczna* jest reakcją heterogeniczną, wielofazową, przebiegającą na granicy faz: ciało stałe/ciecz, podczas której własności stałych produktów reakcji określane są stanem powierzchni ciała stałego).

Przyjmując, że szybkość tworzenia fosforanów, wyrażająca się wielkością pokrycia powierzchni metalu, jest funkcją wielkości powierzchni mikroanod, zależność tę można zapisać jako:

$$-\frac{dF_A}{dt} = kF_A, \quad (4.11.2)$$

gdzie:

t – czas,

k – stała szybkości reakcji,
 F_A – powierzchnia anod mikroogniw.

Po scałkowaniu i przyjęciu stałej całkowania

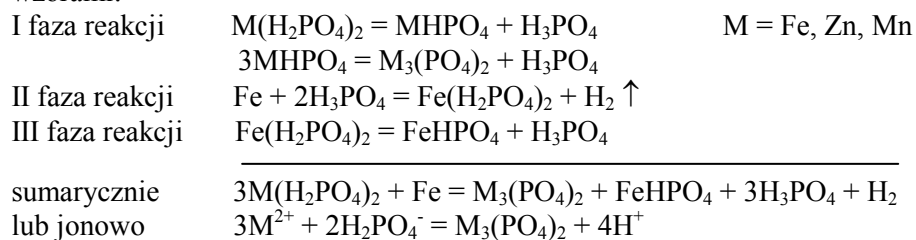
$$-\ln F_A = kt + const, \text{ dla } t = 0, F_A = F_A^0, const = -\ln F_A^0$$

$$kt = \ln \frac{F_A^0}{F_A} \quad \text{lub} \quad t = \frac{2,3}{k} \log \frac{F_A^0}{F_A} \quad (4.11.3)$$

Z równania (4.11.2) wynika, że szybkość procesu będzie się zmniejszać wykładniczo w miarę zakrywania powłoką obszarów anodowych na powierzchni metalu. Całkowitą pasywność metalu uzyskuje się przy powłokach o porowatości poniżej 0,01% ogólnej powierzchni.

B. Budowa powłoki fosforanowej

Fosforanowaniem nazywa się procesy chemiczne i elektrochemiczne mające na celu wytworzenie na powierzchni warstewki fosforanów o określonych właściwościach. Proces fosforanowania stosuje się do wytworzenia powłok na stali, żeliwie, cynku, aluminium i magnezie. Podstawą procesu fosforanowania jest zjawisko pokrywania powierzchni przedmiotu (stalowego) warstewką fosforanu (żelazawego) przy zanurzeniu tego przedmiotu w rozcieńczonym roztworze kwasu fosforowego, zgodnie ze wzorami:



Powłoki fosforanowe, zwykle o porowatości 0,5-2%, nie dają wystarczającej ochrony przed korozją i muszą być dodatkowo pokrywane olejami, smarami, lakierem lub farbą.

Powłoki, w skład których wchodzi związek metalu, pochodzącego z soli znajdujących się w kąpeli, zwykle nazywa się pseudokonwersyjnymi w odróżnieniu od konwersyjnych, tworzonych przez związki metalu podłoża. Odpowiednio do tego, za fosforanowanie pseudokonwersyjne uważa się proces fosforanowania stali za pomocą kąpeli zawierających, obok kwasu fosforowego, także jednopodstawione rozpuszczalne fosforany cynku lub manganu.

Fosforanowanie konwersyjne zachodzi pod działaniem roztworów kwasu fosforowego, fosforanów metali ciężkich (Zn lub Mn) lub alkalicznych (Na lub NH_4^+). Obecność w kąpeli do fosforanowania substancji o właściwościach utleniających, takich jak azotany, azotyny lub chlorany, nadtlenek wodoru lub różne substancje organiczne, znacznie skraca czas fosforanowania i pozwala również na obniżenie temperatury procesu.

C. Główne zastosowania powłok fosforanowych

Od czasów Cosletta (1906), twórcy procesu fosforanowania, nastąpiło znaczne skrócenie czasu procesu z kilku godzin do kilku-kilkunastu minut, a w liniach pokrywania blach metodą ciągłą nawet do 3-15 s. Drugą zmianą w technologii jest obniżenie temperatury procesu z około 100°C do $40-60^\circ\text{C}$, a dla niektórych kąpeli – do temperatury pokojowej. Również grubość powłoki fosforanowej z około 15 g/m^2 zmniejszyła się do 5 g/m^2 , a w nowoczesnych zestawach powłokowych uzyskuje się warstwy fosforanowe o masie $1-3 \text{ g/m}^2$.

W zależności od wymaganych właściwości, można wymienić pięć zasadniczych zastosowań przemysłowych powłok fosforanowych:

- powłoki antykorozyjne, nasycane zwykle olejami lub smarami, stosowane przede wszystkim jako ochrona wyrobów na okres magazynowania,
- powłoki stanowiące podkład pod powłoki malarskie; zadaniem tych powłok jest zwiększenie przyczepności zestawu powłok organicznych do podłoża i podwyższenie właściwości ochronnych,
- powłoki izolacyjne dla celów elektrotechnicznych,
- powłoki ułatwiające obróbkę plastyczną stali na zimno,
- powłoki przeciwcierne zmniejszające współczynnik tarcia części współpracujących.

Podstawowymi składnikami typowej powłoki fosforanowej są hopeit i/lub fosfofillit. Hopeit, o wzorze $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, ma strukturę ortorombową, natomiast fosfofillit $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ strukturę jednoskośną. Oba związki są niezależnie krystalizującym ortofosforanami. Charakteryzuje je znaczne podobieństwo struktur. Różnice istnieją natomiast w symetrii oktaedrowych wchodzących w odpowiednie komórki elementarne obu kryształów.

Rozpuszczalność hopeitu i fosfofillitu, w warunkach korozyjnych, jest istotna tylko w tych przypadkach, gdy w procesie wytwarzania powłok ochronnych (powłoka fosforanowa + powłoka organiczna) nie występują narażenia termiczne. W zdecydowanej większości zastosowań powłok fosforanowych ulegają one jednak dehydratacji w zakresie temperatur $120-180^\circ\text{C}$, tzn. w temperaturach utwardzania powłok organicznych (powłoki piecowe). Hopeit ulega dehydratacji w niższych temperaturach niż fosfofillit.

W obu przypadkach powstają formy dwuwodne odpowiednich związków. Jedną z ważniejszych różnic jest zdolność do rehydratacji form dwuwodnych. Dwuwodna forma hopeitu $Zn_3(PO_4)_2 \times 2H_2O$ ponownie przyłącza dwie cząsteczki wody tworząc hopeit wtórny, natomiast dwuwodna forma fosfyllitu nie ulega rehydratacji. Im niższa jest temperatura, w której przebiega dehydratacja, tym szybciej ulega rehydratacji forma dwuwodna hopeitu. Wynikają z tego określone konsekwencje dla właściwości ochronnych. Przede wszystkim tworzeniu się hopeitu wtórnego towarzyszy ekspansja objętościowa powłoki, co prowadzi do osłabienia przyczepności powłoki organicznej.

Niestety hamowanie reakcji korozyjnych hopeitu, w tym z depolaryzacją tlenową, jest gorsze. Obserwuje się większą rozpuszczalność hopeitu wtórnego, nawet w porównaniu z hopeitem bezpośrednio wytworzonym. Dwuwodna forma fosfyllitu $Zn_2Fe(PO_4)_2 \times 2H_2O$ jest trudniej rozpuszczalna od dwuwodnej formy hopeitu. Tłumaczy to obserwację zauważoną podczas badań w komorze solnej, dotyczącą braku powłok hopeitowych na podłożu pod spęcherzoną powłoką organiczną, podczas gdy powłoka fosfyllitowa nadal blokowała część powierzchni przed dostępem elektrolitu. Jest to zatem struktura złożona (powłoka fosforanowa + powłoka organiczna), a **podstawą do interpretacji** może być różnica komórek elementarnych hopeitu i fosfyllitu oraz rodzaj wiązań powłoka-podłoże.

D. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie procesu fosforanowania zanurzeniowego oraz wykazanie, jaki wpływ na jakość powłok fosforanowych na stali wywierają: temperatura, czas fosforanowania, oraz sposób przygotowania powierzchni.

E. Aparatura i przyrządy

- | | |
|--------------------------------------|------------------------|
| – wanna do odłuszczenia alkalicznego | – termometr 0-25°C |
| – ultratermostat | – termometr 0-50°C |
| – waga analityczna | – suszarka |
| – płuczka wodna | – eksykator z $CaCl_2$ |
| – zegar | – szkło laboratoryjne |
| – sekundomierz | – mikroskop optyczny. |

F. Odczynniki i materiały

- | | |
|-------------------|-------------------------|
| – preparat SFD-1 | – $K_2Cr_2O_7$ |
| – preparat KL-66A | – $CuSO_4 \times 5H_2O$ |

- preparat KL-66B
- preparat KL-66C
- aceton
- NaOH
- Na₂SiO₃
- Na₃PO₄
- HCl
- H₃PO₄
- NaCl
- K₃Fe(CN)₆
- fenoloftaleina
- papier ścierny 180, 240
- papier ścierny 320, 480
- wiórki stalowe
- bibuła filtracyjna.

G. Przygotowanie próbek

20 próbek z blachy stalowej St0 o wymiarach 100×40×0,6 mm ponumerować i przygotować następująco. Próbki nr 1-13 oczyścić z produktów korozji przy użyciu papieru ściernego dobierając gradację papieru zależnie od stopnia skorodowania powierzchni próbek. Ostatecznie szlifowanie kończyć papierem o ziarnistości 480.

Próbki odtłuścić za pomocą rozpuszczalnika organicznego. Próbki nr 14-19 po wstępnym odtłuszczeniu w roztworze alkalicznym (zob. instrukcja przygotowania powierzchni) i wypłukaniu najpierw w ciepłej, a potem w zimnej wodzie, trawić w 10-13% roztworze HCl z dodatkiem Tardiolu D jako inhibitora. Następnie próbki płukać zimną wodą, po tym wodą destylowaną i wysuszyć. Próbkę nr 20 odtłuścić rozpuszczalnikiem organicznym.

H. Wykonanie ćwiczenia

Próbki o numerach 1-7 fosforanować w kąpeli FD-1, otrzymanej przez rozcieńczenie 48 cm³ koncentratu SFD-1 wodą destylowaną do objętości 1 dm³. Stężenie kąpeli do fosforanowania wyraża się w punktach, tj. ilości cm³ 0,1M NaOH, które trzeba zużyć na miareczkowanie 10 cm³ próbki kąpeli wobec fenoloftaleiny, jako wskaźnika.

Przed rozpoczęciem właściwego użytkowania kąpeli należy świeżą kąpiel przepracować, wrzucając do niej odtłuszczone wiórki stalowe i gdy próbne fosforanowanie daje powłoki właściwej jakości, oznacza to, że kąpiel jest gotowa do eksploatacji. Po analitycznym sprawdzeniu stężenie kąpeli powinno wynosić 35-40 punktów.

Zlewkę o objętości 1500 cm³ umieścić w ultratermostacie i po ogrzaniu fosforanować próbki w warunkach podanych w tablicy 4.11.1:

Tablica 4.11.1. Warunki fosforowania

Nr próbki	Czas fosforowania [s]	Temperatura, [°C]	Nr próbki	Czas fosforowania, [s]	Temperatura, [°C]
1	900	60	5	1500	98
2	900	75	6	3600	98
3	900	90	7	900	100
4	900	98			

Każdą próbkę po wyjęciu z kąpeli do fosforowania płukać dwukrotnie w zimnej wodzie, raz w wodzie gorącej o temperaturze 90°C i pasywować w roztworze zawierającym 90 g/dm³ K₂Cr₂O₇ w ciągu 1200 s, a następnie suszyć w strumieniu gorącego powietrza.

Próbki o numerach 8-10 i 14-16 aktywować w 0,4% roztworze kąpeli KL-66A w czasie 180 s w temperaturze 50°C przy mieszaniu roztworu, a następnie płukać przez 120 s w wodzie destylowanej o temperaturze 80°C.

Pozostałe próbki przez 120 s płukać wodą destylowaną o temperaturze 80°C. Próbki o numerach 8-20 fosforować w kąpeli o składzie

- preparat KL-66B 48 cm³
- NaOH 10% 8 cm³
- woda destylowana 1 dm³

w temperaturze 50°C w czasie 420 s. Po fosforowaniu próbki wypłukać w zimnej wodzie przez 120 s, a następnie w wodzie destylowanej o temperaturze 80°C i pasywować w roztworze o składzie:

- preparat KL-66C 1 cm³
- H₃PO₄ 100% 200 cm³
- woda destylowana 1 dm³

w czasie 120 s w temperaturze 50°C i suszyć strumieniem ciepłego powietrza.

Badanie ochronnych właściwości warstewek fosforanowych na próbkach o numerach 1-7 przeprowadzić w następujący sposób. Na powierzchnię każdej próbki pokrytej warstewką fosforanową nanieść pipetą w różne miejsca po 3 krople roztworu o składzie:

- 0,2M CuSO₄ 40 cm³
- NaCl 10% 20 cm³
- 0,1M HCl 1,5 cm³.

Jako kryterium odporności przyjąć czas, który upłynie od momentu nałożenia kropli roztworu do chwili zmiany barwy kropli z niebieskozielonej na brązową lub różową. Powłoka wykazuje dobre właściwości ochronne, jeżeli czas ten jest równy lub większy od 300 s, średnie — 120-240 s, obniżone — 55-60 s, bardzo złe — poniżej 55 s. Wyniki zestawić w tablicy 4.11.2:

Tablica 4.11.2.

Nr próbki	Czas fosforanowania [s]	Temperatura fosforanowania [°C]	Czas od momentu nałożenia do zmiany barwy kropli [s]				Wnioski
			1 kropla	2 kropla	3 kropla	średni	

Pozostałe próbki poddać badaniom wg zaleceń instrukcji dotyczącej badania powłok konwersyjnych (4.21). Wyniki zestawić w tablicy 4.11.3 podanej poniżej.

Tablica 4.11.3.

Nr próbki	Sposób przygotowania powłoki	Ocena wyglądu zewnętrznego	Struktura powłoki - obserwowana pod mikrosk.	Masa jednostk powierzchni powłoki [g/m ²]	Szczelność powłoki [n/cm ²]*	Wnioski dotyczące właściwości ochronnych powłoki

*n – średnia arytmetyczna z liczby porów na określonej powierzchni powstających na bibule (niebiesko zabarwione punkty) – zob. instrukcja-ćwiczenie 4.21

I. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać opis wykonania fosforanowania próbek ze stali, parametry procesu oraz ich wpływ na właściwości powłok konwersyjnych. Na końcu sprawozdania podać wnioski odnośnie wpływu czasu i temperatury oraz sposobu przygotowania powierzchni na jakość uzyskiwanych powłok.

J. Przykładowe pytania kontrolne

- (1) Podział i charakterystyka powłok konwersyjnych.
- (2) Podać rodzaje konwersyjnych powłok fosforanowych.
- (3) Kinetyka tworzenia się powłoki fosforanowej na stali i żeliwie.
- (4) Zależność struktury powłoki fosforanowej na stali od składu kąpieli i warunków fosforanowania.
- (5) Podać zasadnicze zastosowania powłok fosforanowych.

4.12. Chromianowanie cynku i jego stopów

A. Wiadomości wstępne

Chromianowanie polega na obróbce chemicznej lub elektrochemicznej niektórych metali i stopów, względnie powłok metalicznych, w roztworach do chromianowania. Podstawowe składniki roztworu to: kwas chromowy, chromiany, dwuchromiany i inne składniki stosowane jako aktywatory.

W wyniku tej obróbki powstaje powłoka konwersyjna, mająca dobre właściwości ochronne, a składająca się ze związków chromu na trzecim i szóstym stopniu utlenienia.

Konwersyjne powłoki chromianowe wytwarza się na powierzchniach wyrobów cynkowych (odlewy Zn, galwaniczne i zanurzeniowe powłoki Zn) oraz na kadmowych powłokach galwanicznych. Chromianowaniu poddawane są poza tym powierzchnie takich metali, jak Ag, Mg, Al, Cu, Sn. Właściwości powłok chromianowych zależą od wielu czynników, a przede wszystkim od rodzaju metalu podłoża, sposobu przygotowania powierzchni, składu kąpieli do chromianowania, warunków wytwarzania powłok, itd.

B. Cele chromianowania

Procesy chromianowania powłok galwanicznych i metali stosowane są w celu:

- zwiększenia odporności korozyjnej metalu lub metalowej powłoki ochronnej,
- zmniejszenia podatności powierzchni na tworzenie się na nich odcisków palców,
- zwiększenia przyczepności powłok malarskich lub innych powłok organicznych,
- uzyskania efektów barwnych lub dekoracyjnych.

Grubość powłok chromianowych wynosi najczęściej 0,1-1 μm . W czasie procesu chromianowania z powierzchni zdejmowana jest pewna ilość metalu, rzędu 0,2-2 μm . Powłoki chromianowe są przed wysuszeniem porowate i żelowate, łatwo ścieralne, wykazujące dobre własności absorpcyjne. Po wysuszeniu można uzyskać powłokę całkowicie szczelną.

C. Wytwarzanie powłok chromianowych

Powłoki chromianowe wytwarzane są w roztworach kwasu chromowego lub w roztworach chromianów zawierających dodatki innych związków, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. W roztworze do chromianowania zachodzi utlenianie metalu na powierzchni kosztem redukcji pewnej ilości chromu Cr^{6+} do Cr^{3+} z jednoczesnym przejściem jonów metalu podłoża do roztworu. W czasie rozpuszczania się metalu na granicy metal/roztwór wartość pH wzrasta do wielkości, przy której chrom Cr^{3+} wytrąca się jako żel. W żelu tym są zaokludowane pewne ilości chromu Cr^{6+} z roztworu oraz związki tworzące się z udziałem jonów chromianowego metalu. W ten sposób tworzy się powłoka chromianowa działająca ochronnie. Najczęściej podawany jest następujący skład chemiczny powłok:



Cienkie powłoki jasne zawierają głównie związki chromu Cr^{3+} , natomiast grubsze powłoki żółte zawierają zarówno związki Cr^{3+} jak i Cr^{6+} . Te ostatnie związki ulegają łatwiejszemu rozpuszczaniu w roztworach wodnych. Powłoki zielone i oliwkowozielone mają skład podobny do składu powłok o barwie żółtej, lecz w tych samych środowiskach związki chromu Cr^{6+} wydzielają się z nich znacznie wolniej. nierozpuszczalne powłoki bezbarwne, pozostające po zmyciu rozpuszczalnych chromianów, składają się głównie z tlenków chromu.

D. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest otrzymanie powłok chromianowych na podłożu cynkowym w kąpeli o różnych składach chemicznych, poznanie technologii procesu oraz właściwości wytworzonych powłok.

E. Aparatura i przyrządy

- wanna do odtłuszczenia elektrolitycznego,
- płuczka,
- zlewka,
- suszarka,
- mikroskop optyczny.

F. Odczynniki i materiały

- blacha stalowa cynkowana ogniowo, lub $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- blacha stalowa cynkowana galwanicznie HNO_3 ($\gamma = 1,42 \text{ g/cm}^3$)

- | | |
|--|--------------------------------------|
| - Na ₂ CO ₃ techniczny | - CrO ₃ |
| - NaOH techniczny | - HCOOH |
| - H ₂ SO ₄ (γ = 1,84 g/cm ³) | - KCr(SO ₄) ₂ |
| - Na ₂ SO ₄ | - NaCl. |

G. Przygotowanie próbek

12 próbek z blachy z galwaniczną lub zanurzeniową powłoką cynkową oczyścić, o ile nie chromianuje się zaraz po nałożeniu galwanicznej powłoki cynkowej. Jeżeli proces chromianowania wykonuje się po pewnym czasie od nałożenia powłoki, to aktywuje się ją przez zanurzenie w 0,5% roztworze HNO₃ lub w roztworze alkalicznym.

Oczyszczanie i odtłuszczanie powłok zanurzeniowych wykonuje się przez zanurzenie w roztworze zawierającym 20 g/dm³ NaOH w temperaturze 65-70°C w czasie 20-60 s, a następnie płucze się w gorącej wodzie i aktywuje przez zanurzenie w 2% roztworze H₂SO₄ na czas 20-30 s.

H. Wykonanie ćwiczenia

Przygotować cztery roztwory do chromianowania:

<i>pierwszy</i>	Na ₂ Cr ₂ O ₇	200 g/dm ³	
	H ₂ SO ₄ (γ = 1,84 g/cm ³)	6 g/dm ³	
	temperatura	20°C	
	czas zanurzenia	10 s	
<i>drugi</i>	KCr(SO ₄) ₂	100 g/dm ³	
	NaCl	25 g/dm ³	
	temperatura	20°C	
	czas zanurzenia	10 s	
<i>trzeci</i>	Na ₂ Cr ₂ O ₇	200 g/dm ³	
	Na ₂ SO ₄	10 g/dm ³	pH = 1,2
	temperatura	20°C	
	czas zanurzenia	10 s	
<i>czwarty</i>	KCr(SO ₄) ₂	20 g/dm ³	
	HNO ₃ (γ = 1,42 g/cm ³)	6 g/dm ³	
	temperatura	20°C	
	czas zanurzenia	10 s.	

Aktywowane próbki wypłukać w wodzie, a następnie zanurzyć po 2 sztuki w każdej z czterech podanych kąpeli, z zachowaniem podanych warunków. Po wyjęciu z kąpeli próbki płukać, a następnie suszyć w strumieniu ciepłego powietrza o temperaturze około 40°C. Tak przygotowane próbki poddać badaniom:

- określenia barwy na drodze wizualnej,
- obserwacji mikroskopowych wytworzonej powłoki,
- po upływie co najmniej 24 h od wytworzenia powłoki — odporności na ścieranie przez pocieranie skrawkiem bibuły, przy wywieraniu lekkiego nacisku palcem. Na bibule powinno powstać co najwyżej lekkie zabarwienie.

I. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać cel ćwiczenia, opis wykonania procesu chromianowania wraz z parametrami oraz właściwości powłok chromianowych. Podać wnioski odnośnie wpływu czasu, temperatury i przygotowania powierzchni na jakość uzyskiwanych powłok.

J. Przykładowe pytania kontrolne

- (1) Zasadnicze cele chromianowania metali.
- (2) Proces chromianowania metali.
- (3) Właściwości chromianowych powłok dekoracyjno-ochronnych.
- (4) Metody badania powłok chromianowych.

4.13. Powłoki tlenkowe na stali i żeliwie

A. Wiadomości ogólne

Konwersyjne powłoki tlenkowe na stali i żeliwie zbudowane są z tlenku żelazowo-żelazawego Fe_3O_4 , który może występować w postaci częściowo uwodnionej. Struktura, wygląd zewnętrzny i własności ochronne tych powłok zmieniają się w zależności od ich grubości. Bardzo cienkie powłoki (2-4 nm) nie zmieniają wyglądu zewnętrznego powierzchni, ale również nie chronią ich przed działaniem korozji. Grube powłoki, powyżej 2 μm , są matowe, koloru czarnego lub szarawoczarnego i posiadają małą odporność na działania chemiczne. Najbardziej odpowiednie powłoki mają grubość 0,6-0,8 μm .

Odporność na korozję powłok tlenkowych na stali i żeliwie bez dodatkowego zabezpieczenia jest nieznaczna i w pewnym stopniu zależy od warunków procesu. Powierzchnie przedmiotów pokrywa się zatem dodatkowo olejami i smarami lub woskiem. Wymagają one stałej konserwacji. Stosuje się je również, gdy wymagane jest czarne zabarwienie powierzchni stali, np. w przyrządach optycznych.

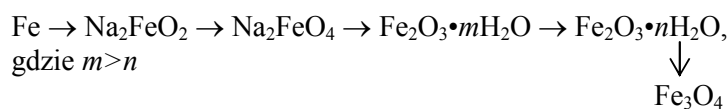
Warto zaznaczyć, że istnieje możliwość uzyskiwania powłok tlenkowych na stali i żeliwie nie tylko koloru czarnego, ale także niebieskiego lub brązowego.

Proces oksydowania stali nie powoduje kruchości wodorowej stali o wysokiej wytrzymałości. Znalazł więc on zastosowanie przy zabezpieczaniu przed korozją wyrobów sprężystych takich, jak resory czy sprężyny.

B. Zasada procesu oksydowania

Zasada chemicznego oksydowania stali i żeliwa opiera się na przekształceniu warstewki powierzchniowej metalu w jego najbardziej trwałą tlenek — magnetyt. Warstewkę Fe_3O_4 można otrzymać w temperaturze powyżej 300°C przez reakcję żelaza z przegrzaną parą wodną.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą oksydowania stali jest metoda polegająca na wytworzeniu powłoki tlenkowej w stężonych roztworach alkaliów z dodatkiem takich utleniaczy, jak azotan lub azotyn sodowy, w temperaturze powyżej 100°C. Proces jest dość skomplikowany. Uważa się, iż żelazo reaguje ze stężonym roztworem alkaliów w obecności utleniaczy z wytworzeniem rozpuszczalnej soli podżelazinu sodowego poprzez następujące stadia procesu:



— lub też tworzy związki nitrozowe $\text{Fe}(\text{NO})_n$ zdolne do utleniania Fe^{2+} .

Najlepsze wyniki oksydowania stali uzyskuje się w roztworach o stężeniu NaOH 800-900 g/dm³ w temperaturach 140-145°C.

C. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie praktyczne procesu oksydowania stali i żeliwa szarego w roztworach o różnej zawartości składników zasadowych i utleniaczy, dobór parametrów procesu i ocena właściwości powłok tlenkowych.

D. Odczynniki i materiały

- wodorotlenek sodu NaOH
- azotan sodu NaNO_3
- azotyn sodu NaNO_2
- dwuchromian sodu $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- tiosiarczan sodu,
- octan ołowiowy.

E. Wykonanie ćwiczenia

Przygotować roztwory do czernienia stali i żeliwa:

<i>pierwszy</i>	NaOH	960 g	Temperatura kąpieli: 122-128°C
	NaNO_3	11,3 g	Czas operacji: 10-15 minut
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	11,2 g	
	H_2O	1 dm ³	
<i>drugi</i>	NaOH	750 g	Temperatura kąpieli: 138-146°C
	NaNO_3	220 g	Czas operacji: 20-120 minut
	NaNO_2	60 g	
	H_2O	1 dm ³	

Uwaga: zwrócić szczególną uwagę na bhp — osłona twarzy, okulary ochronne, rękawice. Uzupełniać wodę w trakcie procesu.

trzeci — utlenianie na kolor niebieski
 tiosiarczan sodu 7,5 g
 octan ołowiowy 1,9 g
 woda 1 dm³

Roztwór podgrzać do temperatury wrzenia. Jest to proces elektrochemiczny, zatem przygotować należy oprócz przedmiotów-katod, także elektrody-anody stalowe. Czas obróbki wynosi 2-4 minut, gęstość prądu 0,2-0,3 A/dm².

F. Przygotowanie próbek

Oczyścić, polerować i odtłuszczać próbki zgodnie z instrukcją przygotowania powierzchni pod powłoki ochronne. Przed oksydowaniem próbki aktywować przez zanurzenie w 2% roztworze H₂SO₄ i płukać w zimnej wodzie. Dobrać parametry odpowiednie dla każdej kąpiel.

Po upływie czasu oksydowania próbki płukać dwukrotnie w zimnej wodzie, a następnie w roztworze 20-30 g/dm³ twardego mydła i suszyć w suszarce w temperaturze 100-110°C. Część próbek natłuścić olejem maszynowym lub wrzecionowym, ogrzanym do temperatury 100-115°C. Dokonać oceny stanu powierzchni.

Próbki nie pokryte olejem zanurzyć do roztworu wodnego 20 g/dm³ CuSO₄•5H₂O. Próbę uważa się za dodatnią, jeżeli powłoka w ciągu 30 s zanurzenia w roztworze nie pokryje się plamami wydzielonej kontaktowo miedzi.

G. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać kąpiele i parametry obróbki stosowanej na ćwiczeniu oraz wyniki czernienia próbek. W przypadku barwienia stali na inny kolor podać opis procesu i opis otrzymanej powierzchni.

H. Przykładowe pytania kontrolne

- (1) Budowa tlenkowych powłok konwersyjnych.
- (2) Odporność powłok tlenkowych na korozję.
- (3) Zastosowanie powłok tlenkowych na stali i żeliwie.
- (4) Zasada procesu otrzymywania powłok tlenkowych.

4.14. Anodowanie i barwienie aluminium

A. Wstęp

Aluminium jest metalem bardzo reaktywnym ($E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,69 \text{ V/SEW}$). W rzeczywistości Al nie reaguje gwałtownie z wodą, ale pokrywa się natychmiast w powietrzu powłoką tlenkową. Warstewka ochronna powstająca na powierzchni metalu bezpośrednio po jej odsłonięciu ma grubość około 1-2 nm i w ciągu kilku następnych tygodni ulega pogrubieniu do 5 nm, po czym wzrost jej ustaje. Jest warstewka bemitu powstającego wg reakcji:



Reakcja ta zachodzi szczególnie łatwo w temperaturze powyżej 75°C i można ją przyspieszyć przez dalsze podwyższanie temperatury. Powłoki otrzymywane tą metodą (*bemitowanie*) mogą osiągnąć grubość do 2 μm tak, że grubość ich dla niektórych celów jest wystarczająca (np. przed malowaniem).

Anodowe oksydowanie (eloksowanie) polega na dalszym wytwarzaniu powłoki tlenkowej na aluminium, stosując odpowiednie parametry procesu technologicznego. Na początku anodowego utleniania aluminium powstaje stosunkowo cienka i twarda warstwa „zaporowa”, na której wyrastają sześciokątne słupy. Graniastosłupy te są w środku puste. Wielkość tych pustych przestrzeni albo porów decyduje w istotnym stopniu o jakości powłoki. Stwierdzono, że nie zależy ona od napięcia formowania, a jedynie od rodzaju stosowanego elektrolitu. Grubość warstewki zaporowej i grubość ścianek zależy przede wszystkim od napięcia elektrolizy.

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu parametrów procesu anodowego utleniania w roztworze H₂SO₄ na jakość powłok tlenkowych na aluminium i/lub jego stopach. Następnie w doświadczalnie ustalonych optymalnych warunkach anodowego utleniania wykonać powłoki tlenkowe na próbkach Al oraz barwić je w roztworze barwnika organicznego i poddać obróbce wykończającej.

C. Aparatura i przyrządy

- zestaw do anodowego utleniania aluminium,
- zasilacz prądu stałego,
- ultratermostat,
- sekundomierz,
- pehametr,
- przewody elektryczne,
- zlewki.

D. Odczynniki i materiały

- blacha Al lub duraluminiowa,
- blacha ołowiana,
- H₂SO₄ stężony,
- CH₃COOH stężony,
- K₂Cr₂O₇ cz.d.a.,
- NH₄OH stężony,
- barwniki.

E. Przygotowanie próbek i kąpeli

Próbki wyciąć z blachy Al o wymiarach 40×20×0,8 mm. Powierzchnię próbek polerować mechanicznie zgodnie z instrukcją przygotowania powierzchni. Następnie przygotować kąpiel do utleniania anodowego:

H ₂ SO ₄ 100%	200 g/dm ³
CH ₃ COOH 100%	80 g/dm ³
woda destylowana do	1 dm ³ .

Po dokładnym wymieszaniu kąpeli po czasie 24 h poddać kąpiel przepracowaniu, polegającym na przepuszczeniu przez nią takiej ilości prądu elektrycznego, aby przy zastosowaniu katody Pb i anody Al zawartość w niej glinu wyniosła przynajmniej 0,6 g/dm³. Z kolei przygotować kąpiel barwiącą zgodnie ze wskazówkami zawartymi w tabelicy 4.14.1.

W niewielkiej zlewce umieścić odważoną ilość suchego barwnika potrzebnego do sporządzenia określonej kąpeli. Barwnik zalać taką ilością wody destylowanej, aby po roztarciu otrzymać jednorodną pastę. Pastę rozcieńczyć niewielką ilością wrzącej wody destylowanej koniecznej do otrzymania stężonego roztworu. Stężony roztwór barwnika rozcieńczyć do żądanej objętości kąpeli barwiącej wodą destylowaną o temperaturze 60-70°C. Doprowadzić pH roztworu do wymaganej wartości przez dodanie 10% CH₃COOH lub wodorotlenku amonu.

Tablica 4.14.1. Warunki użycia kąpeli barwiących (do wyrobów aluminiowych anodowanych w roztworze H_2SO_4) w zależności od stosowanego barwnika

L.p.	Nazwa barwnika	Stężenie barwnika [g/dm ³]	Temperatura barwienia, °C	pH kąpeli	Odporność na światło
1	2	3	4	5	6
1	Fiolet poloksal. 6B	0,4-2,0	65-70	do 6	2-4
2	Żółcień poloksalowa 2GLL	0,4-2,0	65-70	4-4,5	7-8
3	Żółcień poloksal. GL	0,4-2,0	55-70	5	6
4	Oranż poloksal.RLL	0,4-2,0	60-65	5-6	7
5	Czerwień poloksal. 2G	0,4-2,0	65-70	5,0-5,5	3
6	Bordo poloksal. G	0,5-3,0	55-60	4,0-5,0	5
7	Róż poloksal. 2BL	0,4-2,0	60-65	5,5	5-6
8	Fiolet poloksal. 2R	0,2-1,0	65-70	4,0-4,5	4-5
9	Błękit turkusowy poloksalowy GLL	0,6-3,0	55-60	7,0-7,5	7-8
10	Granat poloksal. G	0,2-1,0	65-70	5,0-5,5	5
11	Granat poloksal. B	0,2-1,0	67-72	6,0-6,5	4-5
12	Czerń poloksal. GLL	1,0-10	60-65	4,0-4,5	7-8

F. Wykonanie ćwiczenia

W zlewce z roztworem elektrolitu umieszczonej w termostacie mocować 2 katody z blachy Pb, a między nimi w jednakowej odległości zamocować utlenianą próbkę, jako anodę w tym układzie. Po włączeniu katod i anody w obwód prądu ustalić napięcie na 12 V i utrzymywać je na tym poziomie przez cały czas oksydowania próbki. Co 60 s odczytywać na amperomierzu natężenie przepływającego przez elektrolit prądu dbając o to, aby temperatura roztworu podczas trwania doświadczenia nie uległa zmianie. Próbki utleniać kolejno przez 600, 900, 1200 i 1800 s. Po upływie czasu próbki płukać w zimnej, a następnie w ciepłej wodzie i suszyć.

(a) Badanie odporności powłoki tlenkowej

Na środek każdej z utlenionych próbek nałożyć w bliskiej od siebie odległości 2 krople roztworu o składzie:

$K_2Cr_2O_7$	3 g
HCl ($\gamma = 1,16 \text{ g/cm}^3$)	25 cm ³
Woda destylowana	75 cm ³

Zmierzyć czas, który upłynie od położenia kropli roztworu do chwili, gdy na peryferiach kropla zmieni barwę z pomarańczowej na zieloną. Przyjąć, że

powłoka tlenkowa o dobrych właściwościach ochronnych powinna oprzeć się działaniu roztworu w temperaturze 18-21°C przez co najmniej 300 s. Najlepsze próbki przeznaczyć do barwienia.

(b) Barwienie próbek

Wybrane próbki zanurzyć do przygotowanego roztworu barwnika na czas 10-45 min, zależnie od żądanej intensywności zabarwienia. Przed barwieniem zalecane jest aktywowanie powierzchni próbek przez zanurzenie w 32% roztworze HNO₃ na czas 2-3 s. Zanurzone w roztworze barwiącym próbki nie mogą stykać się ze sobą, ani ze ściankami naczynia. Maksymalny jednorazowy wsad powinien być tak dobrany, aby na 1 dm² barwionej powierzchni przypadało minimum 0,3-0,5 dm³ kąpeli barwiącej.

Po wyjęciu z kąpeli próbki płukać w zimnej wodzie przez 1-2 minuty, a następnie poddać je uszczelnianiu.

(c) Uszczelnianie powłok

Uszczelnianie jest bardzo istotnym zabiegiem, od którego zależą właściwości antykorozyjne i wytrzymałościowe. W celu uszczelnienia, próbki dokładnie opłukane — zabarwione lub bezbarwne — zanurzyć w wodzie destylowanej o temperaturze 98°C i pH = 5,5-6,0 na czas równy czasowi utleniania próbki. Po upływie tego czasu próbki płukać w gorącej wodzie, przetrzeć czystą wilgotną szmatką lnianą i suszyć.

G. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać opis stosowanych technologii wytwarzania powłok tlenkowych na aluminium, opis z wynikami badań odporności powłok tlenkowych, tabelkę z wartościami natężenia prądu przepływającego przez elektrolit pod stałym napięciem 12 V, wizualną ocenę jakości wybarwienia powłok oraz stosowne wnioski.

I. Pytania kontrolne

- (1) Podział i charakterystyka powłok konwersyjnych.
- (2) Budowa powłoki tlenkowej na aluminium.
- (3) Metody wytwarzania powłok tlenkowych i anodowych na Al.
- (4) Rola elektrolitu w budowie powłoki konwersyjnej na Al.
- (5) Podać technologię barwienia.
- (6) Mechanizm uszczelniania powłok konwersyjnych na aluminium.

4.15. Barwienie miedzi i jej stopów

A. Wstęp

Na metalach można uzyskiwać bardzo szeroką gamę barw i odcieni stosując obróbkę cieplną, zanurzenie w chemikaliach lub poprzez procesy elektrolityczne. Przy barwieniu metali i stopów wynik obróbki często zależy bardziej od zręczności operatora, niż od stosowanego środka i zmienia się wraz ze zmianą składu podłoża. Inny efekt uzyskuje się na przykład z danego roztworu na mosiądzu żółtym, a inny na ciemnym.

Użycie środka chemicznego określa się jako utlenianie. Najstarsza metoda uzyskiwania szerokiego zakresu barw, od jasnobrązowych do czarnych, polega na zanurzeniu w alkalicznych roztworach siarczków. Oryginalna jest tutaj tzw. *wątroba siarczana* jako mieszanina wielosiarczków potasu i tiosiarcznanu potasu. Modyfikacją tej receptury są siarczki sodu, baru, czy amonu, dające różne odcienie.

Powierzchnie stopów miedzi barwione w siarczkach wymagają szczerkowania na sucho lub na mokro i muszą być zabezpieczone na zewnątrz powłoką lakierową. Kolory kontrastowe uzyskuje się przez dodatkowe przetarcie pastą, polerowanie środkami nietłuszczającymi, itp. Małe wyroby można kolorować w zbiornikach, następnie utrwaląc przez bębnowanie w odpowiednich środkach lub kulkowanie.

Roztwory siarczków muszą być odpowiednio rozcieńczone, ponieważ wzrost stężenia powoduje gruboziarnistość struktury i słabą przyczepność.

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie technologii otrzymywania różnych barw i odcieni miedzi, mosiądzu i brązu.

C. Odczynniki i materiały

- | | |
|---|--|
| – tiosiarczan sodu | – chlorek cynku CuCl_2 |
| – azotan żelazowy $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | – kwas octowy |
| – nadchloran potasu KClO_4 | – gliceryna |
| – siarczan niklowy $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ | – nadmanganian potasu KMnO_4 |
| – siarczan miedziowy $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ | – siarczan amonowo-niklawy
$\text{NiSO}_4 \times (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ |
| – chlorek amonu NH_4Cl | – próbki - blaszki Cu, mosiądzu,
brązu. |
| – chlorek sodu NaCl | |
| – siarczek baru BaS | |

D. Wykonanie ćwiczenia

Przygotować stosowne ilości roztworów do barwienia w następujących kolorach:

- (a) *zieleń antyczna* na mosiądzu
- | | |
|---|-------------------|
| NiSO ₄ × (NH ₄) ₂ SO ₄ × 6H ₂ O | 60 g |
| Tiosiarczan sodu | 60 g |
| Woda | 1 dm ³ |
| Temperatura | 70-72°C |
- (b) *ciemna zieleń* na mosiądzu
- | | |
|-----------------------------------|-------------------|
| Fe(NO ₃) ₃ | 7,5 g |
| Tiosiarczan sodu | 50 g |
| Woda | 1 dm ³ |
| Temperatura | 70-72°C |
- (c) *kolor brązowy* na miedzi i mosiądzu
- | | |
|---------------------------------------|-------------------|
| KClO ₄ | 41,2 g |
| NiSO ₄ × 6H ₂ O | 20,6 g |
| CuSO ₄ × 5H ₂ O | 180 g |
| Woda | 1 dm ³ |
| Temperatura | 90-100°C |
- (d) *kolor brązowo-czekoladowy* na mosiądzu
- | | |
|---------------------------------------|-------------------|
| KMnO ₄ | 7,5 g |
| CuSO ₄ × 5H ₂ O | 7,5 g |
| Woda | 1 dm ³ |
| Temperatura | 93-98°C |
- (e) *kolor jasnobrązowy* na miedzi i mosiądzu
- | | |
|---|-------------------|
| BaS | 3,75 g |
| (NH ₄) ₂ CO ₃ | 1,87 g |
| Woda | 1 dm ³ |

Uwaga: po zabiegu powierzchnię wyszczotkować na mokro i zanurzyć ponownie.

- (f) *patyna lub antyk Verde* – 2 roztwory
- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1 ⇒ Cu NO ₃ | 30 g |
| NH ₄ Cl | 30 g |
| CaCl ₂ | 30 g |
| Woda | 1 dm ³ |

2 ⇒	Kwas octowy	1 dm ³
	NH ₄ Cl	300 g
	NaCl	105 g
	Wodorowinian potasu	105 g
	CuC ₂ H ₃ O ₂	05 g
	Woda	1 dm ³

(g) *zieleń Tiffany'ego*

	CuSO ₄	60 g
	NH ₄ Cl	30 g
	NaCl	30 g
	ZnCl ₂	7,5 g
	Kwas octowy	15 g
	Gliceryna do	7,5 g
	Woda	1 dm ³

(h) *czern* na miedzi

Wątroba siarczana (mieszanina wielosiarczków potasu i tiosiarczanu potasu) 1,87 g/dm³ wody. Temperatura pokojowa, czas zanurzenia — 1 min.

Jeżeli nalot tworzy się zbyt szybko, oznacza to, że warstewka siarczanu miedzi jest zbyt gruboziarnista, gąbczasta, nie przylegająca do podłoża. Należy wówczas zmniejszyć stężenie roztworu.

C. Przygotowanie próbek

Powierzchnię próbek czyścić i odtłuszczać zgodnie z instrukcją przygotowania powierzchni.

D. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać technologię barwienia oraz wyniki, w tym głównie równomierność uzyskanej powłoki.

E. Pytania kontrolne

- (1) Od czego zależy barwa powierzchni?
- (2) Podać sposoby utrwalania barw.

4.16. Powłoki z tworzyw sztucznych – metoda fluidyzacyjna

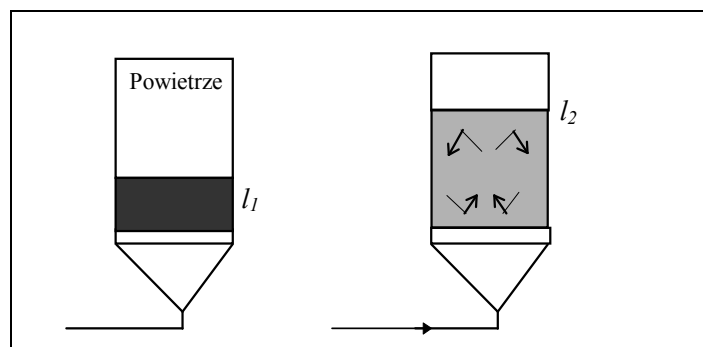
A. Wstęp

Tworzywa sztuczne posiadają wiele cennych zalet takich, jak: odporność na działanie czynników agresywnych, dobre własności izolacyjne, dekoracyjne, itp. Znalazły one zastosowanie do wykonywania powłok ochronnych i dekoracyjnych na przedmiotach metalowych i niemetalowych. Do wytwarzania powłok z tworzyw sztucznych stosuje się materiały w postaci proszku, zawiesiny w cieczy, past i w stanie ciekłym. Dobór metody uzależniony jest przede wszystkim od właściwości fizycznych i chemicznych tworzywa.

B. Powlekanie fluidyzacyjne

Powlekanie fluidyzacyjne polega na wytwarzaniu powłok ze sproszkowanych tworzyw sztucznych na przedmiotach (głównie metalowych) przez podgrzanie ich do temperatury topnienia tworzywa powłokowego i zanurzenie w zawiesinie tego tworzywa, czyli w złożu fluidalnym wytworzonym w urządzeniu zwanym *fluidyzatorem*. Zjawisko fluidyzacji polega na zetknięciu fazy stałej (proszku) z fazą gazową (sprężone powietrze) i utrzymaniu cząstek proszku w strumieniu przepływającego gazu (złożu fluidalne).

Fluidyzowany proszek, którego cząsteczki wykonują względem siebie ruchy, odkłada się na powierzchni zanurzonego przedmiotu równomiernie na całej powierzchni, tworząc powłokę o równej grubości bez porów. Zawiesinę proszku można uzyskać w naczyniu, w którym na porowatym dnie znajduje się określona ilość proszku tworzywa sztucznego (rys. 4.16.1).



Rys. 4.16.1. Schemat powstawania zawiesiny proszku: l_1 – wysokość warstwy proszku, l_2 – grubość/wysokość zawiesiny

Strumień gazu doprowadzony do naczynia przechodząc przez porowate dno ulega rozdzielaniu i wywołuje stan rozluźnienia proszku, którego cząstki zaczynają się przemieszczać względem siebie. Ruchy cząstek zależą od prędkości przepływu gazu. Uniesienie proszku w górę następuje dopiero przy takiej prędkości gazu, przy której nastąpi zrównanie ciśnienia gazu ciśnieniem statycznym warstwy proszku leżącego na dnie naczynia. Jest to tzw. *krytyczna* prędkość fluidyzacji – proszek nieruchomy przechodzi w stan rozluźnienia (upłynnienia). Wraz ze zwiększeniem prędkości gazu następuje wzrost wysokości zawiesiny, zwiększa się objętość zawiesiny. O dolnej wartości prędkości gazu decydują przede wszystkim: wielkość ziaren tworzywa, ich gęstość oraz porowatość warstwy zawiesiny.

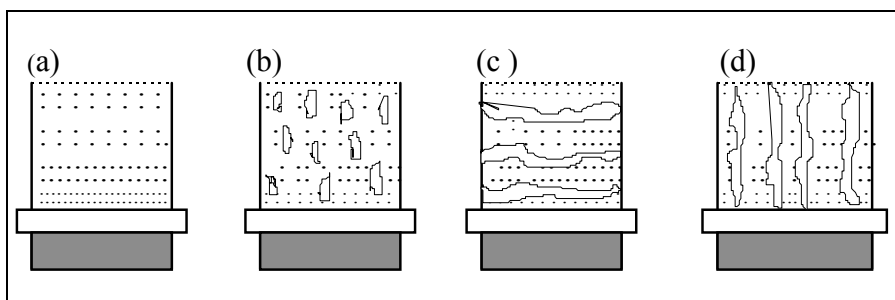
Prawidłowy proces nakładania fluidyzacyjnego jest możliwy przy pełnej jednorodności proszku, tj. przy zachowaniu jednakowej wielkości, gęstości i kształtu ziaren tworzywa. Niejednorodności proszku są przyczyną *zakłóceń* fluidyzacji, np. *segregacji* – cząstki większe i cięższe zbierają się w dolnej części, a cząstki o mniejszej masie właściwej – w górnej części naczynia. Mogą powstać też inne rodzaje zakłóceń, np. pęcherze w zawieszynie, które mogą doprowadzić do rozdzielania się warstwy i *kanalowania* (rys. 4.16.2).

W takim przypadku szkodliwemu zjawisku można zapobiec przez ciągłe mieszanie zawiesiny.

W tworzeniu się powłoki można wyodrębnić trzy etapy:

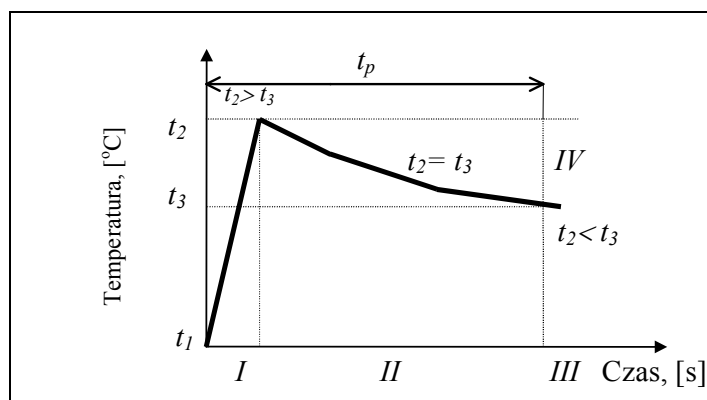
- I – powstawanie powłoki na skutek topienia się cząstek przy bezpośrednim zetknięciu się ich z podgrzany podłożem,
- II – wzrost grubości powłoki w wyniku stykania się cząstek z podłożem ze stopionego tworzywa,
- III – zanik wzrostu grubości powłoki z powodu zbyt niskiej temperatury podłoża.

Czas tworzenia się powłoki można pokazać na wykresie (rys. 4.16.3).



Rys. 4.16.2. Zakłócenia fluidyzacji: (a) segregacja, (b) pęcherze, (c) rozwarstwienia, (d) kanałowanie

Na rys. 4.16.3 pokazano 3 etapy spiekania: *I* – powstawanie powłoki, *II* – wzrost grubości powłoki, *III* – zanik wzrostu grubości powłoki w wyniku obniżenia się temperatury powłoki; *IV* – termiczna granica tworzenia się powłoki. Na obniżenie temperatury powłoki wpływa przede wszystkim wzrost



Rys. 4.16.3. Zmiana temperatury tworzywa w procesie powlekania fluidalnego: t_1 – temperatura złoża fluidalnego, t_2 – temperatura powłoki, t_3 – temperatura topnienia polimeru, t_p – czas tworzenia się powłoki

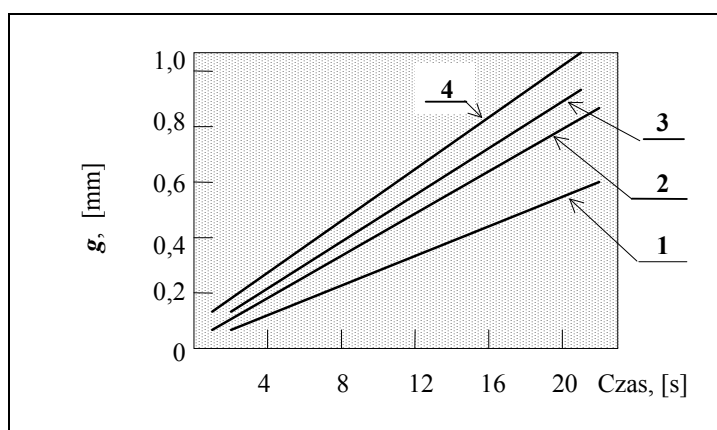
grubości warstwy ograniczającej przepływ ciepła z przedmiotu pokrywanego oraz obniżenie temperatury samego przedmiotu. Nałożona powłoka w czasie chłodzenia kurczy się, co w przypadku powłok nakładanych na powierzchnie cylindryczne zewnętrzne może wpływać na zwiększenie przyczepności podłoża. W powłokach cylindrycznych wewnętrznych kurczenie może być przyczyną odrywania się powłoki od podłoża.

C. Technologia nanoszenia powłok fluidyzacyjnych

Przed nałożeniem powłoki powierzchnia musi być dokładnie oczyszczona, wolna od tłuszczów, korozji i innych zanieczyszczeń. Piaskowanie lub śrutowanie wpływa na zwiększenie przyczepności. Czas pomiędzy zabiegami nadającymi powierzchni chropowatość a pokryciem nie może przekraczać 2-3 godzin.

Temperatura, do jakiej należy podgrzać przedmiot/podłoże zależy od żądanej grubości warstwy, granulacji i gatunku proszku. W przypadku zbyt niskiej temperatury występuje zła przyczepność powłoki do podłoża oraz złe wzajemne połączenie cząstek ze sobą. Powłoka jest wówczas niejednorodna. Przy podgrzaniu podłoża do zbyt wysokiej temperatury następuje utlenianie powłoki, a nawet jej spalanie. Przedmioty podgrzewa się w piecach/suszarkach.

Przebieg narastania powłoki polietylenu mg w funkcji czasu zanurzenia i temperatury podgrzewania przedstawiono na wykresie (rys. 4.16.4).



Rys. 4.16.4. Wykres powlekania polietylenu mg: g - grubość powłoki; temperatura podłoża 1 - 200°C, 2 - 240°C, 3 - 280°C, 4 - 320°C

D. Powlekanie elektrostatyczno-fluidyzacyjne

Technologia ta różni się od powlekania fluidyzacyjnego tym, że do złoża zanurza się zimny przedmiot, a operacja spiekania (żelowania) tworzywa ma miejsce po operacji powlekania, a nie równocześnie z nią. Powlekanie fluidyzacyjne „zimnych” przedmiotów jest możliwe dzięki temu, że cząstki proszku uzyskują ładunek elektryczny. Pokrywany przedmiot jest w wannie uziemiony i zanurzony w zawiesinie proszku. Wanna wykonana jest z materiału, który nie przewodzi prądu. Naelektryzowane cząstki proszku są

przyciągane przez przedmiot i osadzają się. Mechanizm osadzania się powłoki jest podobny do *napyłania elektrostatycznego*.

Proszki używane do napyłania elektrostatycznego muszą spełniać dodatkowe wymagania, dotyczące zwłaszcza właściwości elektrycznych, tj. rezystywności i stałej dielektrycznej. Rezystywność proszków powinna być w granicach 10^4 - $10^5 \Omega\text{cm}$, a stała dielektryczna w granicach 2-8. Uważa się, że do nanoszenia warstw najkorzystniejsze są ziarna o kształcie kulistym i wielkości w granicach 50-100 μm .

E. Technologia nanoszenia powłok elektrostatyczno-fluidyzacyjnych

W metodzie tej nie zaleca się przygotowania powierzchni przez piaskowanie, śrutowanie, itp. Czysty przedmiot należy uziemić i zapewnić dobry styk elektryczny z zawieszką. Po nałożeniu powłoki przedmioty poddaje się wygrzewaniu w celu spiekania. Wygrzewanie przeprowadza się w temperaturze nieco wyższej od temperatury topnienia tworzywa lub temperatury utwardzania. Temperaturę wygrzewania zachowuje się z dokładnością $\pm 5^\circ\text{C}$.

Przy powlekanii elektrostatyczno-fluidyzacyjnym grubość powłoki jest funkcją wielkości ziarna proszku oraz parametrów elektrycznych powlekania i jest na ogół znacznie mniejsza, niż przy powlekanii fluidyzacyjnym.

Metoda ta pozwala na nakładanie powłok praktycznie na każde podłoże, w tym na metale, szkło i ceramikę, drewno i pochodne (tekturę, papier) oraz beton. Jedyne warunki to, aby przedmiot z napyłoną powłoką wytrzymał temperaturę spiekania naniesionej warstwy.

F. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie techniki wytwarzania powłok z tworzyw sztucznych metodą fluidyzacyjną, zaznajomienie się z aparaturą służącą do tego celu oraz sposobami oceny jakości powłok wytworzonych tą metodą.

G. Aparatura i przyrządy

- | | |
|--------------------|---------------------|
| – fluidyzator | – szczypce |
| – sprężarka | – wieszaki |
| – piec elektryczny | – waga analityczna. |

H. Odczynniki i materiały

- proszki do fluidyzacji (granulat 50-80 μm),
- próbki stalowe o wymiarach 120×60×1 mm,
- odczynniki i materiały do przygotowania powierzchni.

I. Przygotowanie próbek

Próbki stalowe, na które nakłada się powłokę muszą być dobrze oczyszczone i odtłuszczone, o możliwie rozwiniętej powierzchni rzeczywistej, zapewniającej dobrą przyczepność tworzywa. Na ćwiczeniach nie ma możliwości przygotowania powierzchni przez piaskowanie, zatem należy próbkę szlifować papierem ściernym o numerze 80. Po tym zabiegu próbki należy odtłuścić i fosforanować jednym ze sposobów podanym w instrukcji fosforanowania.

J. Wykonanie ćwiczenia

Oczyszczone próbki należy wygrzać w temperaturze 300°C w piecu komorowym w czasie 10 minut. Wygrzany przedmiot zawiesić na wieszaku we fluidyzatorze, w zawiesinie tworzywa na czas 5 s, 10 s oraz 15 s. Po wyjęciu próbek z fluidyzatora umieścić je w suszarce na okres 10 minut w temperaturze 150°C celem ujednoczenia warstwy.

K. Ocena jakości powłoki

Ocenić poddać próbki pokrywane tworzywem w różnych czasach. Jako podstawę oceny jakości przyjąć wytyczne zawarte w PN-70/H-97060 takie, jak: wygląd zewnętrzny, gładkość, równomierność zabarwienia, przyczepność do podłoża, grubość i porowatość.

L. Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy umieścić:

- krótki wstęp teoretyczny,
- opis przebiegu ćwiczenia z podaniem podstawowych parametrów powlekania i schematem urządzenia,
- zestawienie wyników oceny jakości powłok z różnych czasów przetrzymywania próbki we fluidyzatorze.

M. Pytania kontrolne

- (1) Scharakteryzować metody nakładania powłok z tworzyw sztucznych.
- (2) Opisać metodę fluidyzacyjną nakładania powłok, wyjaśnić zasadę działania fluidyzatora.
- (3) Wymienić znane tworzywa powłokowe.

4.17. Nakładanie powłok ceramicznych

A. Informacje wstępne

Powłoki ceramiczne znajdują szerokie zastosowanie w ochronie przed korozją przedmiotów codziennego użytku, urządzeń sanitarnych i aparatury chemicznej. Chronią one metal podłoża przed korozją w wielu środowiskach agresywnych. Bardzo dobre własności ochronne powłok ceramicznych wynikają z ich całkowitej nieprzepuszczalności dla wody i tlenu w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej. Dzięki możliwości korygowania składu chemicznego emalii ceramicznych uzyskuje się powłoki bardziej odporne na działanie silnych kwasów albo słabych alkaliów.

Emalie ceramiczne stosowane są przeważnie jako powłoki na stali, ale możliwe jest również nanoszenie ich na powierzchnie aluminium, brązu, miedzi.

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wytworzenie na powierzchni stali powłoki emalierskiej oraz zapoznanie się z badaniami jakości i właściwościami otrzymanych powłok.

C. Aparatura i przyrządy

- młyn kulowy
- komplet sit
- suszarka laboratoryjna
- zlewki
- piec elektryczny
- prostownik prądu stałego
- miliamperomierz
- pędzel.

D. Materiały i odczynniki

- NaOH
- Na₃PO₄
- Na₂SiO₃
- HCl stężony
- Na₂B₄O₇×10H₂O
- NaNO₂
- MgCO₃
- szkliwa: 1102, 1103, GR-1402, WR-3001
- glina
- mączka kwarcytowa
- bentonit
- mocznik
- proszek PE 1505.

E. Wykonanie ćwiczenia

(a) Przygotowanie próbek

Próbki stalowe odtłuścić jednym ze sposobów opisanych w instrukcji przygotowania powierzchni, wypłukać i trawić w 10% roztworze HCl w temperaturze 20-25°C, po czym wypłukać i wysuszyć.

(b) Otrzymanie masy emalierskiej

Odważyć niżej wymienione ilości surowców:

• *emalia gruntowa czarna*

– szkliwo 1102	300 g	– mączka kwarcytowa	13 g
– szkliwo 1103	400 g	– Na ₂ B ₄ O ₇ ×10H ₂ O	1 g
– szkliwo GR 1402	300 g	– NaNO ₃	1 g
– glina	80 g	– proszek PE 1505	2 g

• *emalia kryjąca biała*

– szkliwo WR-3001	1000 g	– K ₂ CO ₃	1 g
– glina	50 g	– mocznik	4 g
– bentonit	6 g		

Składniki poszczególnych emalii zmielić w młynie kulowym przez 8 godzin, aby rozdrobnione ziarna przechodziły przez sito 1600 oczek/cm² dla emalii gruntowej oraz 3600 oczek/cm² dla emalii kryjącej. Wymieszać przesiany proszek z 600 cm³ wody do uzyskania konsystencji śmietany.

(c) Nakładanie emalii gruntowej

Przygotowane próbki zanurzyć do gęstwy emalii gruntowej tak, aby ich powierzchnia po wyjęciu była pokryta równomierną warstwą. Próbki suszyć w suszarce w temperaturze 100°C przez 5 min. Po wysuszeniu obejrzyć powierzchnię próbek, ewentualne miejsca z usterkami (odpryski, rysy) pokryć gęstwą za pomocą pędzla, ponownie wysuszyć.

(d) Wypalanie emalii gruntowej

Pokryte próbki umieścić w piecu ogrzanym do temperatury 840±5°C na 4 minuty. Po wyjęciu z pieca studzić do temperatury pokojowej.

(e) Nakładanie emalii kryjącej

Część pokrytych emalią gruntową próbek zanurzyć do gęstwy emalii kryjącej. Postępować jak w punkcie (c).

(f) Wypalanie emalii kryjącej

Próbki pokryte emalią kryjącą wypalać w piecu ogrzanym do temperatury $820\pm 5^{\circ}\text{C}$ przez 4 minuty, po wyjęciu z pieca studzić w powietrzu.

F. Badanie jakości otrzymanych powłok

(a) Ocena wyglądu zewnętrznego

Określić rodzaj zauważonych na powierzchni wad takich, jak pęknięcia, odpryski, itp.

(b) Oznaczenie wytrzymałości mechanicznej na uderzenia

Badanie przeprowadzić przy pomocy rury stalowej o długości 1 m i stalowych kulek o masie 25 g oraz średnicy 19 mm dla powłok o grubości 1-1,5 mm lub o masie 10 g i średnicy 13,5 mm dla cieńszych. Powłoka odporna na uderzenia nie powinna ulegać uszkodzeniom na skutek spadku kulki z wysokości 1 m na powierzchnię próbki leżącej na miękkim podłożu.

(c) Oznaczenie odporności na wstrząsy cieplne

Próbkę ogrzać do temperatury $300-350^{\circ}\text{C}$ i zanurzyć do zimnej wody. Powłoka odporna nie powinna ulegać uszkodzeniom.

(d) Oznaczenie szczelności powłoki

Badane próbki zanurzyć w 1% roztworze NaCl z dodatkiem fenoloftaleiny po podłączeniu do źródła prądu stałego: badana próbka jest anodą a katodą - płytką miedziana. Po przyłożeniu napięcia 110-120 V do elektrod, przy natężeniu przepływającego przez roztwór prądu nie większego niż 2 mA, nie powinien on zabarwić się w ciągu 5 minut. Zabarwienie w czasie krótszym niż 5 min oznacza nieszczelność otrzymanej powłoki.

G. Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy podać skład i opis sporządzenia masy emalierskiej, schemat technologiczny i parametry nakładania powłok emalierskich oraz zestawienie wyników badań własności jednowarstwowych i dwuwarstwowych powłok emalierskich wraz z wynikami oceny jakości powłok.

H. Pytania kontrolne

- (1) Podać schemat technologiczny nakładania powłok emalierskich.
- (2) Zastosowanie powłok emalierskich.
- (3) Metody badania jakości powłok emalierskich.

4.18. Malowanie zanurzeniowe – metoda elektroforetyczna

A. Wiadomości wstępne

Malowanie elektroforetyczne można traktować jako połączenie konwencjonalnego procesu zanurzeniowego z udziałem prądu elektrycznego. Otrzymywane pokrycia są powłokami jednowarstwowymi o grubości 15-30 μm , chociaż przy użyciu przewodzących farb elektroforetycznych (z grafitem) można wytwarzać również powłoki dwuwarstwowe o grubości 30-45 μm . Proces malowania elektroforetycznego znalazł zastosowanie głównie do gruntowania nadwozi samochodów (przy programie produkcyjnym ponad 200 tysięcy m^2/rok) pozwalając uzyskać równomierną warstwę podkładową bez zacieków i bez większych wahań grubości na całej powierzchni nadwozia.

Wykorzystanie zjawiska elektroforezy do nakładania powłok lakierowych stało się możliwe z chwilą opracowania specjalnego typu farb wodorozcieńczalnych (wodorozpuszczalne substancje powłokotwórcze). Substancje te po neutralizacji zasadami (farby anaforetyczne) lub kwasami (farby kataforetyczne) są rozpuszczalne w wodzie, tworząc koloidowe roztwory polielektrolitów. W przypadku farb anaforetycznych makrocząsteczki zneutralizowanej żywicy są polianionami, a farb kataforetycznych — polikationami. Koloidowy roztwór farby zawiera cząstki żywicy ze zdyspergowanym pigmentem, rozproszone w fazie ciekłej, czyli w wodzie z niewielką ilością rozpuszczalników organicznych, zwykle alkoholi.

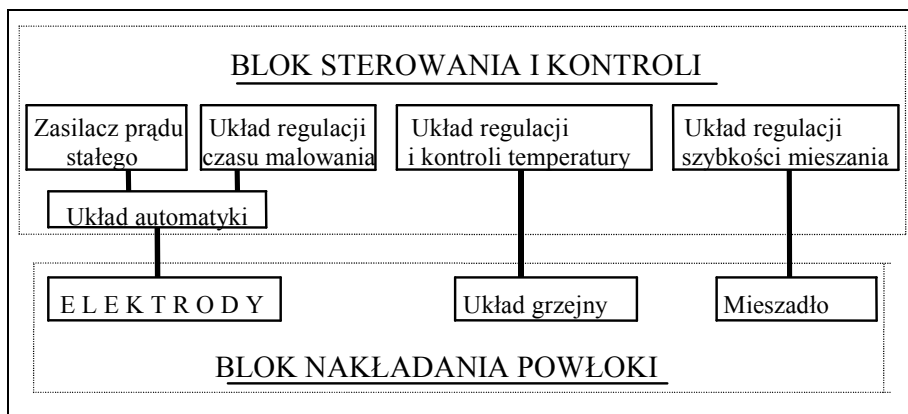
Zjawisku elektroforezy towarzyszy elektroosmoza, czyli ruch cząstek fazy ciekłej z powłoki w kierunku przeciwnej elektrody zachodzący na skutek działania pola elektrycznego. W wyniku elektroosmozy następuje odwodnienie powłoki, która dzięki temu uzyskuje większą przyczepność i szczelność. Ilość wody pozostającej w powłoce nie przekracza 10% (przy malowaniu zanurzeniowym — 40-50%), przy czym pokrycie jest na tyle trwałe, że nie daje się usunąć przez płukanie wodą. Tę właściwość wykorzystuje się do usuwania nie związanych z powłoką pozostałości farby, które zostają wyniesione na wynurzonym przedmiocie.

Proces elektrolizy wody dostarcza jonów niezbędnych do koagulacji cząstek żywicy i osadzenia powłoki. Elektrolityczny rozkład innych substancji, najczęściej soli zanieczyszczających kąpiel (chlorki, chromiany, itp.) jest szkodliwy i prowadzi do zakłóceń w przebiegu malowania oraz do pogorszenia odporności korozyjnej otrzymywanych powłok.

Obserwowana w praktyce mniejsza grubość powłoki w przestrzeniach trudno dostępnych jest wynikiem zjawiska klatki Faradaya. Osadzanie powłoki wewnątrz przekroju zamkniętego jest możliwe dopiero wtedy, gdy zostanie pokryta zewnętrzna powierzchnia. W celu przyspieszenia pokrywania wnek lub przekrojów zamkniętych (np. zbiorniki paliwa) wprowadza się do ich wnętrza elektrody pomocnicze.

C. Cel ćwiczenia

Podstawowym celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem malowania elektroforetycznego na specjalnym stanowisku laboratoryjnym, pokazanym na rys. 4.18.2. Studenci zapoznają się także z jakością powłoki po wysuszeniu.



Rys. 4.18.2. Schemat blokowy stanowiska do malowania elektroforetycznego

D. Aparatura i przyrządy

- kompletne stanowisko do malowania elektroforetycznego
- suszarka
- waga analityczna
- szczytce i zawieszki.

E. Odczynniki i materiały

- odczynniki do przygotowania powierzchni
- płytki z blachy stalowej i Al
- farba anaforetyczna.

F. Przebieg ćwiczenia

Farbę anaforetyczną przygotować zgodnie z zaleceniem producenta. Płytki stalowe i aluminiowe oczyścić, trawić i odtłuszczać zgodnie z instrukcją przygotowania powierzchni, a następnie zanurzyć kolejno do malowania, podłączając jako anodę. Ustalić napięcie prądu stałego 180 V, odczytać wielkość prądu i czas nakładania powłoki. Po zakończeniu procesu próbkę opłukać w wodzie destylowanej, a następnie suszyć w piecu o temperaturze 215°C. Czas przetrzymania próbek — około 15 minut. W celu wyznaczenia średniej grubości powłoki próbki zważyć przed malowaniem i po wyjęciu z pieca. Dokonać oceny powłoki — wizualnie i pod mikroskopem po próbach zarysowania.

G. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać opis stanowiska, procesu oraz wyniki doświadczeń wraz ze stosownymi wnioskami.

H. Pytania kontrolne

- (1) Zasada procesu malowania elektroforetycznego.
- (2) Zalety i wady malowania zanurzeniowego zwykłego i elektroforetycznego.
- (3) Podać zasadnicze parametry malowania elektroforetycznego.
- (4) Podstawowe reakcje anodowe i katodowe w procesie anaforezy i kateforezy.
- (5) Wymienić korzystne i niekorzystne zjawiska towarzyszące procesowi malowania elektroforetycznego.

4.19. Malowanie autoforetyczne

A. Informacje wstępne

Proces malowania autoforetycznego, zwany zwykle autoforezą lub chemiforezą, polega na zanurzeniu pokrywanych przedmiotów na krótki czas (do kilku minut) w specjalnej kąpeli, w której następuje wytwarzanie na ich powierzchniach nieorganicznej warstwy konwersyjnej i osadzanie organicznej powłoki polimerowej. Uzyskuje się w ten sposób powłokę nieorganiczno-organiczną o grubości 20-30 μm .

Przedmioty przeznaczone do malowania autoforetycznego podlegają bardzo dokładnemu odtłuszczeniu (zanurzeniowo i natryskowo) w celu uzyskania czystej powierzchni metalu zdolnej do reakcji z kwasem. Wymagane jest także bardzo staranne płukanie odtłuszczonej powierzchni w celu usunięcia pozostałości alkaliów i soli, które mogłyby zanieczyszczać kąpiel podstawową.

Kąpiel do malowania elektroforetycznego jest wodną dyspersją substancji powłokotwórczej z dodatkiem kwasu, utleniacza, rozpuszczalnej soli żelaza, pigmentów i środków stabilizujących dyspersję. Zawartość części stałych w kąpeli wynosi od 8 do 12%, a jej pH zawiera się w granicach 2,3-3,3. Jako substancje powłokotwórcze stosuje się zwykle syntetyczne kauczuki typu butadien/styren, butadien/styren/akrylonitryl, styren/akrylonitryl. Najczęściej stosowanym kwasem jest fluorowodor, a utleniaczem — nadtlenek wodoru.

B. Technologia malowania

Kąpiel autoforetyczną sporządza się przez rozpuszczenie w wodzie demineralizowanej (przewodność 3 $\mu\text{S/cm}$) odpowiednich materiałów, którymi są: koncentrat do pierwszego napełnienia wanny (*starter*), koncentrat aktywatora (kwas fluorowodorowy) i utleniacz (perhydrol). W czasie eksploatacji kąpeli wprowadza się do niej okresowo tzw. koncentrat do uzupełniania. Kąpiel jest ciągle mieszana i okresowo filtrowana, a jej temperatura utrzymywana w zakresie 15-18°C z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$. Po osadzeniu powłoki następuje płukanie wodą demineralizowaną, a następnie tzw. reaktywne płukanie roztworem zawierającym 3 g/dm^3 CrO_3 , co zwiększa właściwości ochronne powłoki o około 70%.

Suszenie prowadzi się w dwustrefowej suszarce - w strefie pierwszej następuje odparowanie wody, której osadzona powłoka zawiera około 50%, a w następnej - właściwe utwardzenie.

Powłoka osadzona autoforetycznie ma jednakową grubość na całej powierzchni kontaktu z farbą, a różnice w grubości wynoszą do 1 μm . Odporność na korozję otrzymywanych powłok jest zbliżona do odporności powłok uzyskiwanych metodą elektroforetyczną (1000 h w komorze solnej – 3 mm od nacięcia). Zalety metody autoforetycznej to: skrócenie cyklu malowania (brak linii fosforowania), zmniejszenie powierzchni malarni oraz nakładów na urządzenia, jak również zmniejszenie zużycia energii o około 60% w porównaniu z malowaniem elektroforetycznym lub zanurzeniowym. Brak rozpuszczalników organicznych stwarza dobre warunki *bhp* i ochrony środowiska.

Wadą technologii jest ograniczona kolorystyka farb, możliwość stosowania tylko do wyrobów na stali i do nakładania bezpośrednio na metaliczną powierzchnię.

C. Cel ćwiczenia

Podstawowym celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem malowania autoforetycznego. Studenci zapoznają się także z jakością powłoki po wysuszeniu.

D. Aparatura i przyrządy

- stanowisko do malowania autoforetycznego
- suszarka
- waga analityczna
- szczypce i zawieszki.

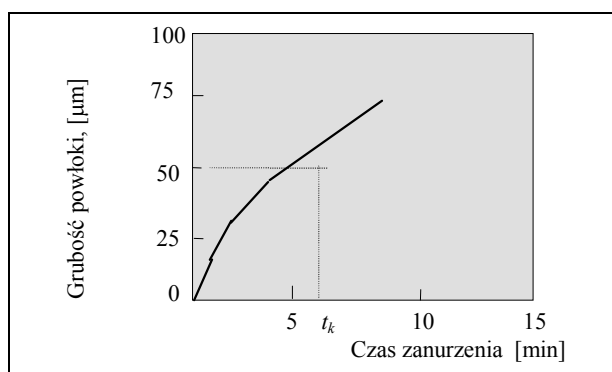
E. Odczynniki i materiały

- odczynniki do przygotowania powierzchni
- płytki z blachy stalowej
- roztwór kwasu chromowego
- kąpiel do malowania autoforetycznego o składzie:

<input type="checkbox"/> lateks o zawartości 54% części stałych	180 g
<input type="checkbox"/> fluorek żelazowy FeF_3	3 g
<input type="checkbox"/> kwas fluorowodorowy HF	2,3 g
<input type="checkbox"/> pigment w kolorze czarnym	5 g
<input type="checkbox"/> utleniacz - perhydrol H_2O_2	0,3-3 g
<input type="checkbox"/> woda demineralizowana	do 1 dm^3

F. Przebieg ćwiczenia

Farbę autforetyczną przygotować zgodnie z zaleceniem producenta, zachowując proporcje podane powyżej. Płytki stalowe oczyścić, trawić i odtłuszczać zgodnie z instrukcją przygotowania powierzchni, a następnie zanurzyć kolejno do kąpeli do malowania (rys. 4.19.1). Po zakończeniu procesu próbkę płukać dwukrotnie (natryskowo i zanurzeniowo) w wodzie demineralizowanej, a następnie dwie próbki poddać płukaniu reaktywnemu przez 30 s w roztworze zawierającym $2,5-3 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3$ w celu zwiększenia odporności na korozję. Wszystkie próbki odparować wstępnie w suszarce ($100-110^\circ\text{C}$) w czasie 5-10 min i z kolei utwardzać w piecu o temperaturze $140-160^\circ\text{C}$ w ciągu 15-20 minut. W celu wyznaczenia średniej grubości powłoki próbki zważyć przed malowaniem i po wyjęciu z pieca. Dokonać oceny powłoki — wizualnie i z użyciem mikroskopu po próbach zarysowania.



Rys. 4.19.1. Zależność grubości powłoki od czasu zanurzenia w procesie autforezy; t_k – krytyczny czas osadzania powłoki

G. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać opis stanowiska, procesu oraz wyniki doświadczeń wraz ze stosownymi wnioskami.

H. Pytania kontrolne

- (1) Zasada procesu malowania autforetycznego.
- (2) Kąpiele do malowania autforetycznego.
- (3) Zalety i wady malowania autforetycznego.
- (4) Podać zasadnicze parametry malowania elektroforetycznego.

4.20. Pomiar grubości powłok ochronnych

A. Informacje wstępne

Właściwie skonstruowana i wykonana powłoka ochronna charakteryzuje się wieloma istotnymi cechami takimi, jak szczelność, przyczepność, naprężenia, chropowatość powierzchni, połysk, twardość oraz grubość. W bardzo wielu przypadkach kontroluje się tylko jedną, ewentualnie dwie cechy powłoki. Grubość powłoki jest najszerzej stosowanym kryterium jakości obróbki galwanicznej. Nie jest to spowodowane jedynie ważnością tej cechy, jaką jest grubość powłoki, ale różnorodnością metod praktycznych pomiarów w porównaniu z wymienionymi powyżej.

Każda z metod pomiaru grubości powłok ma wady i zalety oraz ograniczenia i obarczona jest określonym błędem. Wiele z metod jest przedmiotem Polskich Norm, a same metody nie zostały zmienione od czasu ich powstania. We wszystkich przypadkach rodzaj wyposażenia i wyszkolenie operatora wpływają na dokładność pomiaru.

Metody pomiaru grubości powłok dzieli się ogólnie na *niszczące* oraz *nieniszczące*. Do metod niszczących pomiaru grubości powłok zalicza się metody:

- mikroskopową (przecięcie próbki prostopadle do powłoki),
- kropłową,
- pomiarów miejscowych powłoki chromowej z użyciem HCl,
- strumieniową, zamiast kropłowej,
- kulometryczną, polegającą na anodowym rozpuszczaniu powłoki do chwili gwałtownej zmiany potencjału, oznaczającej odsłonięcie podłoża.

Grubość warstwy jest funkcją natężenia i czasu niezbędnego do rozpuszczenia powłoki.

Do metod nieniszczących zalicza się głównie takie metody, jak:

- wagowa,
- pomiarów mikroskopem, jako metoda zgrubna,
- magnetyczna i prądów wirowych,
- radioizotopowa i β -odbiciowa.

B. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest praktyczne poznanie niektórych metod pomiaru grubości powłok ochronnych metalowych i niemetalowych (malarskich) na podłożu magnetycznym i niemagnetycznym.

C. Metoda kroplowa

C1. Odczynniki i materiały

- | | |
|--------------------------------|---|
| – blaszki stalowe z powłoką Ni | – zawiesina wapna |
| – termometr, | wiedeńskiego $\text{CaO} \times \text{MgO}$ |
| – stoper | – roztwór HCl ($\gamma = 1,16 \text{ g/cm}^3$) |
| – wata | – roztwór trawiący. |

C2. Wykonanie doświadczenia

Przed odtluszczeniem, powierzchnię próbki oczyścić zawiesiną wapna wiedeńskiego — następnie odtluszczać przy użyciu rozpuszczalnika organicznego. Powierzchnię powłoki niklowej aktywować przez zanurzenie na czas 3-4 s w roztworze HCl . Biuretę napełnić roztworem trawiącym o składzie:

- | | |
|---|---------------------|
| – chlorek żelazowy $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ | 150 g |
| – siarczan miedziowy $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ | 100 g |
| – kwas octowy lodowaty | 250 cm^3 . |

Na badaną powłokę nanosi się co pewien czas w to samo miejsce po jednej kropli roztworu trawiącego. Czas dawkowania jednej kropli wynosi 60 s, po czym kroplę należy usunąć watą i czynność tę powtarzać do momentu rozpuszczenia powłoki, odznaczającego się utworzeniem jednolitej plamy miedzi (dla podwarstwy miedzi na stali). Podczas doświadczenia należy zmierzyć temperaturę roztworu trawiącego i uwzględnić ją w postaci poprawki k ($k = 0,31$ przy $t = 20^\circ\text{C}$; $k = 0,4$ przy $t = 25^\circ\text{C}$). Pomiar grubości powłoki należy przeprowadzić co najmniej w trzech miejscach, przy czym pierwsze oznaczenie jest orientacyjne. Wyniki pomiarów grubości w mikrometrach oblicza się wg wzoru:

$$G = (n - 1) \cdot k, \quad (4.20.1)$$

gdzie:

- G – grubość powłoki w μm
- n – ilość kropli roztworu użytego do rozтворzenia powłoki,
- k – współczynnik wyrażający grubość powłoki w μm roztworzonej przez jedną kroplę roztworu w określonej temperaturze i w określonym czasie działania.

Uwaga: metoda prosta w wykonaniu, lecz mało dokładna, obarczona błędem $\pm 15-20\%$. Nadaje się do pomiarów powłok o niewielkiej grubości (wymagających do 40-50 kropeł roztworu).

D. Metoda wagowa

D1. Aparatura i przyrządy

- elektrolizer laboratoryjny EP4
- waga analityczna
- przewody elektryczne z zaciskami.

D2. Odczynniki i materiały

- kąpiele galwaniczne
- papier ścierny nr 600
- czterochloroetylen
- alkohol etylowy
- płytki metalowe, próbki o masie do 200 g.

D3. Cel doświadczenia

Celem doświadczenia jest wyznaczenie średniej grubości powłoki na podstawie przyrostu masy metalu wydzielonego elektrolitycznie na znanej powierzchni próbki.

Uwaga: zgrubnego pomiaru grubości powłoki można dokonać przy użyciu mikrometru.

D4. Wykonanie doświadczenia

Płytki metalowe czyścić papierem ściernym, odtłuścić w czterochloroku węgla i suszyć. Zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0002 g, wyznaczyć powierzchnię, na której ma być nałożona powłoka. Powłokę nakładać w czasie 20-30 minut z zachowaniem parametrów charakterystycznych dla danej powłoki. Po określonym czasie przerwać dopływ prądu, katodę opłukać wodą destylowaną, alkoholem etylowym i wysuszyć. Zważyć próbkę, sprawdzić wielkość powierzchni zajmowanej przez nałożoną powłokę i znając gęstość metalu powłoki obliczyć średnią grubość, stosując następujący wzór:

$$G = \frac{(m_2 - m_1)}{\gamma \cdot S}, \quad (4.20.2)$$

gdzie:

G – grubość powłoki w μm ,

m_2 – masa próbki po nałożeniu powłoki w g,

m_1 – masa próbki przed nałożeniem powłoki w g,

γ – gęstość metalu powłoki w g/cm^3 ,

S – powierzchnia powłoki w m^2 ,

a gęstość metalu $\gamma_{\text{Cu}} = 8,92 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\gamma_{\text{Zn}} = 7,13 \text{ g}/\text{cm}^3$,
 $\gamma_{\text{Ni}} = 8,90 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Istnieje obecnie ogromna rodzina przyrządów do pomiaru grubości powłok ochronnych, których zasada działania oparta jest na wykorzystaniu magnetycznych, elektrycznych i elektromagnetycznych własności powłok.

E. Metody nieniszczące pomiaru grubości powłok

Pomiary nieniszczące wykonywane są za pomocą warstwowierzy. Dzieli się je na warstwowierze magnetyczne, elektromagnetyczne, wykorzystujące prądy wirowe oraz metody radioizotopowe. Nieniszczące pomiary grubości należą do pomiarów względnych, albo porównawczych, dlatego też niezależnie od rodzaju metody i typu warstwowierza na przedmiocie nie pokrytym powłoką wzorcuje się początek obranego zakresu pomiarowego. Następnie przy użyciu wzorca stałego (płytki z powłoką wzorcową) lub przy użyciu odpowiedniej folii wzorcowej, położonej na tym samym przedmiocie nie pokrytym, wzorcuje się koniec danego zakresu pomiarowego. Po wzorcowaniu początku i końca obranego zakresu pomiarowego można przystąpić do pomiarów grubości powłok.

Na wynik pomiaru grubości powłok wpływają parametry miejsca pomiaru, tj. całokształt czynników charakteryzujących układ czujnik-powłoka-podłoże. Parametrami miejsca pomiaru są czynniki geometryczne — kształt i wielkość przedmiotu, stan jego powierzchni, kształt, wielkość czujnika i położenie jego względem przedmiotu — oraz czynniki fizykochemiczne powłok i podłoża — przenikalność magnetyczna, przewodność elektryczna, współczynnik pochłaniania lub odbijania promieniowania, własności termoelektryczne.

Niezależnie od rodzaju i typu przyrządu sygnał e odbierany przez czujnik warstwowierza podczas pomiaru grubości powłoki jest funkcją parametrów miejsca pomiaru, zgodnie z zależnością:

$$e = f(D, G, B, R, A, L, L_1)(\mu, \rho, \alpha, \beta, \beta_1), \quad (4.20.4)$$

czynniki geometryczne czynniki fizykochemiczne

gdzie:

D – grubość podłoża,

G – grubość mierzonej powłoki,

B – wielkość powierzchni pomiarowej,
 R – promień krzywizny (powierzchnie wklęsłe i wypukłe),
 A – chropowatość powierzchni,
 L – odległość od krawędzi,
 L_1 – odległość od ścianki,
 μ – przenikalność magnetyczna,
 ρ – przewodność elektryczna,
 α – współczynnik termoelektryczny,
 β – współczynnik odbijania promieniowania,
 β_1 – współczynnik pochłaniania promieniowania.

Jeżeli podczas wzorcowania i pomiaru parametry miejsca pomiaru, z wyjątkiem G , są stałe, rejestrowany przez czujnik sygnał

$$e = f(G), \quad (4.20.5)$$

będzie wyłącznie funkcją grubości mierzonej powłoki d , gdy zapewniona jest niezmiennosc parametrów miejsca podczas wzorcowania i pomiaru. Szczególnie trudne do wyeliminowania są drobne zmiany grubości podłoża oraz zmiany chropowatości powierzchni. Należy liczyć się także z możliwością sumowania się wpływów poszczególnych parametrów.

Zmienność czynników fizykochemicznych jest najczęściej związana z niejednorodnością materiału, zwłaszcza metalu podłoża. Mogą to być np. obce wtrącenia, lokalne zahartowania, zgnioty, zanieczyszczenia, itp.

F. Wykonanie doświadczenia

Na ćwiczeniu studenci wykonują pomiary grubości powłok metodą magnetyczną. Metodę tę stosuje się do pomiaru miejscowej grubości wszelkich pojedynczych powłok niemagnetycznych (lakierniczych) i niklowych oraz sumarycznej grubości powłok niemagnetycznych wielowarstwowych, nałożonych na podłoże magnetyczne. Zasada pomiaru grubości powłok metodami magnetycznymi polega na:

- (1) pomiarze siły potrzebnej do oderwania magnesu stałego lub elektromagnesu od przedmiotu pokrytego badaną powłoką,
- (2) pomiarze siły, z jaką przez powłokę przyciągany jest magnes stały przez podłoże magnetyczne; siłę tę mierzy się zwykle kątem skręcenia połączonej ze wskazówką nici pomiarowej czujnika typu mikrokatora,
- (3) pomiarze zmian strumienia magnetycznego w chwili ustawiania nabiegunników warstwomierza na przedmiocie pokrytym badaną powłoką.

W metodzie magnetycznej grubość mierzonej powłoki podawana jest w cyfrach, odczytywana jest bezpośrednio w mikrometrach na skali, lub z wykresu na podstawie wskazań odczytanych w działkach.

Przy wykonywaniu pomiarów studenci powinni zwrócić uwagę na eliminowanie wpływu parametrów miejsca pomiaru. Sposób eliminowania wpływu parametrów miejsca pomiaru na wyniki pomiarów grubości powłok warstwomierzami magnetycznymi podaje PN-76/H-04623 oraz instrukcje obsługi poszczególnych przyrządów.

F. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać zasadnicze metody pomiaru grubości powłok, opis wykonanych na ćwiczeniu metod badania grubości powłok, zestawienie wyników pomiarów, oraz stosowne wnioski.

G. Pytania kontrolne

- (1) Podać znane niszczące metody pomiaru grubości powłok.
- (2) Klasyfikacja metod nieniszczących pomiaru grubości powłok.
- (3) Podać cechy dobrego warstwomierza.
- (4) Czynniki wpływające na dokładność pomiarów grubości powłok.
- (5) Metody magnetyczne.
- (6) Metody elektromagnetyczne.
- (7) Metoda prądów wirowych.
- (8) Metody elektryczne pomiaru grubości powłok.

4.21. Badanie powłok konwersyjnych

A. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie podstawowych oznaczeń: określenie wyglądu zewnętrznego, powierzchni, struktury, masy powierzchniowej, szczelności i właściwości ochronnych powłok fosforanowych, zgodnie z normą PN-/H-97016:1994.

B. Określenie wyglądu powierzchni

Oceny dokonuje się przez obserwację powierzchni z odległości minimum 25 cm od kontrolowanej powierzchni na minimum 5 próbkach, przy świetle dziennym lub rozproszonym, nieuzbrojonym okiem. Prawidłowo wykonana powłoka powinna kryć równomiernie powierzchnię, wykazywać brak ognisk grubych kryształów, plam, barwnych punktów i nalotów. Jeśli powłoka poddawana była pasywacji, dozwolona jest obecność zielonkawego nalotu. Po zarysowaniu paznokciem powinna powstać biała kreska, bez uszkodzenia powłoki widocznego gołym okiem.

Opis wyników badań powinien zawierać:

- (1) wygląd zewnętrzny części pokrytych powłoką,
- (2) rodzaj oświetlenia, przy którym prowadzono oznaczenie,
- (3) wygląd i liczbę wad powierzchni powłoki,
- (4) wyniki badań z podaniem liczby sztuk części lub próbek przyjętych — skierowanych do usunięcia wad, wraz z podaniem przyczyn.

C. Oznaczenie struktury powłoki

Ocenę przeprowadza się przy 5-krotnym powiększeniu. Strukturę powłoki zalicza się do drobnokrystalicznej jeśli przy tym powiększeniu nie można wizualnie odróżnić pojedynczych kryształów. Powłoki fosforanowe bezpostaciowe mają powierzchnię gładką, lśniąca, o barwach opalizujących o zabarwieniu niebieskim.

D. Oznaczenie masy powierzchniowej powłoki

Masę powierzchniową powłoki oznacza się z różnicy masy próbki przed rozpuszczeniem powłoki fosforanowej, wysuszonej strumieniem ciepłego powietrza oraz po rozpuszczeniu powłoki w 20-procentowym roztworze CrO_3 (cz.d.a.) w temperaturze 70°C w ciągu 1 minuty.

Po rozpuszczeniu próbkę wyjmuje się z roztworu, przemywa zimną wodą, usuwa ewentualny szlam miękką szczoteczką, przepłukuje acetonem, suszy gorącym powietrzem, oziębia w eksykatorze i waży z dokładnością do 0,1 mg.

Masę powierzchniową powłoki wyznacza się ze wzoru:

$$m_p = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (4.21.1)$$

gdzie:

- m_p – masa powierzchniowa powłoki w g/m^2 ,
- m_0 – masa próbki przed rozpuszczeniem powłoki w g,
- m_1 – masa próbki po rozpuszczeniu powłoki w g,
- S – powierzchnia próbki w m^2 .

E. Oznaczanie szczelności powłoki

Oznaczanie szczelności powłoki fosforanowej na stali i żeliwie przeprowadza się w temperaturze otoczenia, nakładając na odłuszczonej powierzchni badanej próbki pasy bibuły nasycone roztworem o składzie:

- żelazocyjanek potasowy $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 g
- chlorek sodowy NaCl 30 g
- woda destylowana do 1 dm^3

na okres około 20 s. Do sporządzenia roztworu stosuje się odczynniki o czystości cz.d.a. (czysty do analizy). Roztwór przechowuje się w ciemnej butelce.

W miejscach porów na bibule występują niebieskie punkty widoczne nieuzbrojonym okiem. Wynik próby podaje się jako średnią arytmetyczną liczby porów w przeliczeniu na 1 cm^2 badanej powierzchni.

F. Oznaczenie nasiąkliwości olejem

Ilość zaadsorbowanego oleju oznacza się w temperaturze 25°C z różnicy masy próbki przed i po nasyceniu olejem mineralnym o lepkości 25-35 cSt.

Badaną próbkę, zważoną z dokładnością do 1 mg, zanurza się w oleju nagrzanym do temperatury około 130°C i pozostawia do ostudzenia do tempe-

ratury otoczenia. Po ostudzeniu próbkę wyjmuje się z oleju, pozostawia do obcieknięcia, usuwa nadmiar oleju bibułą i waży ponownie z dokładnością do 1 mg.

Nasiąkliwość N w g/m^2 wyznacza się ze wzoru:

$$N = \frac{m_3 - m_2}{S}, \quad (4.21.2)$$

gdzie:

m_2 – masa próbki przed nasyceniem w g,

m_1 – masa próbki po nasyceniu w g.

G. Oznaczenie właściwości ochronnych powłoki

Oznaczenie przeprowadza się zanurzając próbki do roztworu NaCl (cz.d.a.) lub wody destylowanej na czas zależny od uprzednio stwierdzonej struktury i masy powierzchniowej próbki. Po opłukaniu i wysuszeniu obserwuje się powierzchnię próbki stwierdzając, czy wystąpiły punkty lub naloty z rdzy. Dla powłok krystalicznych grubych $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2} \text{ g}/\text{m}^2$ próbki zanurza się do roztworu 3% NaCl o temperaturze $18-20^\circ\text{C}$ na czas 5 minut. Dla powłok bezpostaciowych próbki zanurza się w wodzie destylowanej o temperaturze $20 \pm 5^\circ\text{C}$ na okres 5 minut.

Powierzchnię powłok grubokrystalicznych i drobnokrystalicznych sprawdza się po upływie 0,5 godziny, natomiast powłok bezpostaciowych – po upływie 1 godziny.

H. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać wyniki obserwacji i doświadczeń badania powłok konwersyjnych wraz z wnioskami dotyczącymi jakości badanych powłok.

I. Pytania kontrolne

- (1) Opisać metodę oznaczania masy powierzchniowej powłoki fosforanowej na stali.
- (2) Podać sposób oznaczania właściwości ochronnych powłok fosforanowych.
- (3) Podać, od czego zależy dobór metody badania.

4.22. Usuwanie powłok wadliwych

A. Wstęp

Powłoki metalowe, konwersyjne i malarskie można usuwać z powierzchni przedmiotów w przypadku wadliwego ich położenia szczególnie, jeżeli przedmioty te warte są takich operacji.

B. Usuwanie powłok metalowych i konwersyjnych

Proces usuwania tych powłok zależy od różnicy aktywności chemicznej powłoki i metalu podłoża. Najlepiej, jeżeli użyty roztwór rozpuszcza powłokę, ale jest stosunkowo obojętny dla podłoża. Podłoże ze stali wysokowęglowej lub stopowej bywa zwykle trawione przez te roztwory, które nie działają szkodliwie na zwykłą stal węglową.

Przy usuwaniu powłok stosuje się metody chemiczne, chociaż nieraz wymagane jest użycie prądu elektrycznego. Zalecane przez literaturę roztwory wymagają czasem modyfikacji związanej ze zmianą stężenia, temperatury, mieszania lub użycia prądu dla poprawienia efektywności rozpuszczania powłoki.

W praktyce roztwór często roztwarza cienką powłokę, ale nie roztwarza grubej — podobnie, może roztwarzać świeżo położoną, ale nie roztwarza starej powłoki. Lekkie przetarcie i aktywacja katodowa tej ostatniej kwasem solnym może pomóc w jej usunięciu.

Metody stosowane przy usuwaniu powłok nie nadają się do celów analitycznych przy określaniu grubości powłoki metodą wagową. Kilka przykładów roztworów do usuwania powłok podano poniżej:

- do usuwania powłoki miedziowej z powierzchni stali

1 \Rightarrow roztwór siarczku sodu 190 g/dm^3 , metoda elektrochemiczna – przedmiot - anoda, napięcie 2 V

2 \Rightarrow roztwór kwasu chromowego 475 g/dm^3 i kwasu siarkowego $31,25 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

- do usuwania powłoki Ni z powierzchni stali

1 \Rightarrow kwas siarkowy z wodą w stosunku $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 2$, metoda elektrochemiczna, temperatura pokojowa, katoda Pb, napięcie 6 V. Wzrost za-

wartości wody powoduje zwiększenie szybkości usuwania powłoki, ale powoduje także trawienie podłoża. Aby zapobiec trawieniu stali, należy dodać CuSO_4 lub gliceryny w ilości $7,5 \text{ g/dm}^3$

2 \Rightarrow dymiący kwas azotowy, temperatura pokojowa

- do usuwania powłoki chromowej z powierzchni stali

1 \Rightarrow roztwór NaOH 37 g/dm^3 oraz Na_2CO_3 47 g/dm^3 , metoda elektrochemiczna, dobrać napięcie tak, aby gęstość prądu wyniosła 8 A/dm^2

2 \Rightarrow kwas solny HCl 5-20%; zwrócić uwagę, aby nie trawić stali

- do usuwania powłoki ołowiowej z powierzchni stali i stopów miedzi

1 \Rightarrow kwas octowy lodowaty $333 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

30% H_2O_2 $52 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

2 \Rightarrow kwas fluorowodorowy HF $151 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

30% H_2O_2 $39 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, w obu przypadkach temperatura pokojowa

- do usuwania powłoki tlenkowej z aluminium

1 \Rightarrow kwas ortofosforowy 1 dm^3

kwas chromowy 1 dm^3

- do usuwania powłoki fosforanowej ze stali i cynku

1 \Rightarrow NaOH 185 g/dm^3

NaCN 93 g/dm^3

- do usuwania czarnych powłok tlenkowych ze stali

1 \Rightarrow HCl z dodatkiem inhibitora

C. Usuwanie powłok malarskich

Nie ma uniwersalnego środka do usuwania powłok malarskich i lakierniczych. Stosuje się zazwyczaj kilka metod: mechaniczną, w stopionych solach oraz metodę chemiczną, jak również kombinację kilku metod.

Do usuwania powłok malarskich metodą mechaniczną stosuje się:

- piaskowanie,
- skrobanie i „wiórkowanie”,
- wypalanie w piecu.

W metodzie z użyciem stopionych soli temperatury wynoszą $450\text{-}500^\circ\text{C}$.

Najbardziej efektywne i ekonomiczne w zastosowaniach przemysłowych są metody chemiczne. Do usuwania powłok malarskich stosowanie środków chemicznych odbywa się na zimno lub na gorąco.

C1. Chemiczne metody usuwania powłok malarskich

W metodach chemicznych stosuje się najczęściej roztwory wysoce alkaliczne, szczególnie efektywne do usuwania powłok alkidowych. Sposoby usuwania powłok malarskich na zimno można sklasyfikować w czterech grupach:

- (1) bezwodne rozpuszczalniki organiczne,
- (2) roztwory typu emulsyjnego,
- (3) roztwory kwasów,
- (4) kombinacje wyżej podanych.

Tablica 4.22.1. Odporność powłok malarskich na środki chemiczne

Środek chemiczny	Powłoki malarskie na bazie żywic			
	fenolowych	silikonowych	epoksydowych	poliestrowych
1	2	3	4	5
HClO ₄	NZ	BD	NZ	S
H ₂ SO ₄ stężony	M	D	NZ	S
H ₂ SO ₄ 50%	BD	BD	BD	BD
HCl	BD	BD	BD	BD
HF	BD	NZ	D	BD
H ₃ PO ₄	BD	BD	BD	BD
Para wodna	BD	S	BD	BD
Sole nienasycone kwaśne	BD	BD	BD	BD
Sole nienasycone zasadowe	S	NZ	BD	M
Alkalia mocne	S	NZ	BD	S
Alkalia średn. mocy	S	NZ	BD	M
Rozpuszczalniki chlorow., np. (CCl ₄)	BD	BD	S	NZ
Węglowodory aromat., np. ksylen	BD	BD	S	NZ

Oznaczenia: NZ - nie zalecane, BD - bardzo dobre, D - dobre, S - słabe, M - możliwe do użycia

Są cztery mechanizmy oddziaływania na powłoki malarskie:

- (1) powłoka rozpuszcza się i tworzy roztwór z rozpuszczalnikiem,
- (2) rozpuszczalnik lub środek chemiczny reaguje z błoną powłoki i niszczy ją,

- (3) zastosowany środek fizycznie penetruje powłokę i niszczy jej adhezję oraz kohezję ułatwiając usuwanie,
- (4) zastosowany środek penetruje powłokę poprzez zadrapania, nakłucia, krawędzie, itp., niszcząc adhezję z podłożem.

W wielu przypadkach konieczne jest oddziaływanie kilku mechanizmów równocześnie w celu szybkiego i sprawnego usunięcia powłoki malarskiej. Odporność powłok malarskich na środki chemiczne podano w tablicy 4.22.1.

C2. Zalety użycia środków na gorąco

- (1) ciepło jest bardzo pomocne szczególnie, gdy używa się sody kaustycznej, która umożliwia wzrost temperatury wody do około 115°C,
- (2) w razie wzrostu zanieczyszczeń kąpeli można wannę dekantować i odmulać, oszczędzając około 2/3 kąpeli; robi się to przez wypompowanie 2/3 objętości kąpeli w celu oczyszczenia wanny.

C3. Wady użycia środków na gorąco

- (1) podwyższony koszt wyposażenia technicznego,
- (2) gorący wodorotlenek sodu nie może być użyty do powłok na aluminium, na odlewach cynku i stopach miedzi,
- (3) kąpiele są bardziej niebezpieczne dla pracownika z powodu wysokiej temperatury,
- (4) konieczność każdorazowego podgrzewania wanny z kąpielą wpływa na czas obsługi,
- (5) niektóre powłoki epoksydowe są odporne na działanie gorących alkaliów i wówczas należy zastosować zimne.

C4. Zalety użycia środków na zimno

- (1) kąpiel gotowa jest do użycia przez cały czas, bez potrzeby jej podgrzewania,
- (2) usuwanie powłoki z niektórych metali, jak np. Al — bez naruszenia metalu podłoża — odbywa się tylko na zimno,
- (3) środek przerywa wiązania metalu z powłoką malarską, która opada na dno wanny,
- (4) złuszczonej farbę można łatwo usunąć z wanny,
- (5) większość roztworów do pracy na zimno nie traci swoich właściwości wraz ze wzrostem zanieczyszczeń wanny,
- (6) roztwory nie wymagają mieszania,
- (7) nie są wymagane urządzenia grzewcze.

C5. Wady użycia środków na zimno

- (1) koszt środków jest znacznie wyższy,
- (2) nie można odłączyć środków od wody,
- (3) zwykle znaczne parowanie rozpuszczalników w kąpielach,
- (4) większość środków zawiera rozpuszczalniki chlorowane; stykając się z wilgocią mają one odczyn kwaśny i mogą trawić stal.

D. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie technologii usuwania powłok metalowych, konwersyjnych i malarskich ze stali i innych metali. Studenci ocenią próby chemicznego usuwania wskazanych powłok, jak również dokonają oceny stopnia aktywności użytego środka.

E. Odczynniki i materiały

- NaOH
 - Na₂CO₃
 - HCl
 - próbki stalowe z powłoką Cr, Ni, Zn
 - próbki aluminiowe z powłoką konwersyjną
 - próbki stalowe z czarną powłoką tlenkową
 - próbki stalowe z powłokami malarskimi.
- H₃PO₄
 - CrO₃
 - H₂SO₄

F. Wykonanie ćwiczenia

Przygotować wskazane roztwory do usuwania powłok: (1) metalowych, (2) konwersyjnych, (3) malarskich. Przeprowadzić próby usuwania wybranych powłok na wskazanych próbkach.

G. Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy podać technologię usuwania wskazanych powłok metalowych i niemetalowych, wyniki działania poszczególnych środków chemicznych oraz stosowne wnioski.

H. Pytania kontrolne

- (1) Sposoby usuwania powłok metalowych, konwersyjnych i malarskich.
- (2) Podać zalety i wady środków do usuwania powłok na gorąco.
- (3) Zalety i wady środków do usuwania powłok na zimno.

4.23. Badanie odporności powłoki malarskiej na chemikalia

A. Wstęp

Badanie odpornościowe powłoki malarskie obejmują 3 grupy środków chemicznych:

- oleje i smary,
- rozpuszczalniki organiczne,
- wodne roztwory kwasów i zasad, oraz
- badanie wpływu materiałów stałych, takich jak guma i tworzywa sztuczne (uszczelki), na styku z powłoką malarską.

Badania te obejmują zatem następujące grupy materiałów:

- (a) oleje i smary, w tym w szczególności:
 - badanie odporności powłok na działanie olejów mineralnych silnikowych,
 - badanie odporności powłok na działanie oleju silnikowego,
 - badanie odporności powłok na działanie oleju przekładniowego,
 - badanie odporności powłok na działanie emulsji olejowych,
 - badanie odporności powłok na działanie smarów,
 - badanie odporności powłok na długookresowe działanie emulsji oleju maszynowego,
- (b) rozpuszczalniki organiczne, w tym w szczególności:
 - badanie odporności powłok na działanie nafty
 - badanie odporności powłok na działanie kropli lotnych rozpuszczalników
 - badanie odporności powłok na działanie mniej lotnych cieczy
 - badanie odporności powłok na działanie rozmięczające rozpuszczalnika (rys. 4.23.1)
- (c) wodne roztwory kwasów i alkaliów oraz substancji barwiących i utleniających, w tym:
 - badanie na odporność ograniczoną, krótkookresową
 - badanie na odporność długookresową
 - badanie odporności na działanie detergentów
 - badanie odporności metodą kroplową

(d) guma i tworzywa sztuczne, w tym w szczególności:

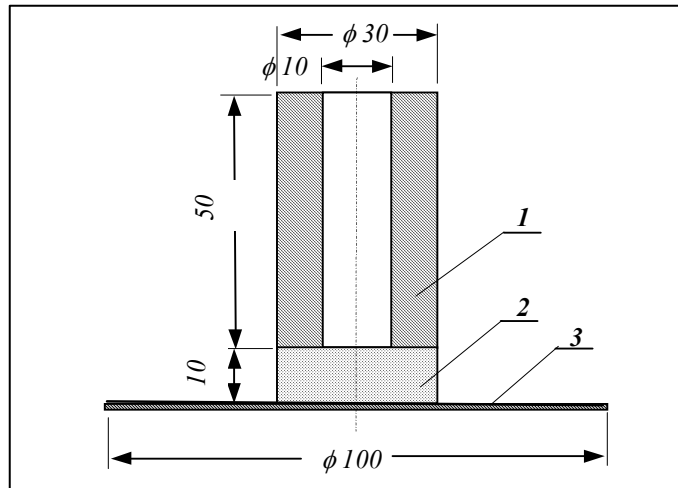
- badanie wpływu gumy i uszczelek z tworzyw sztucznych w zetknięciu z powłoką w warunkach „suchego ciepła”, pod obciążeniem $0,15 \times 10^5$ Pa w temperaturze $70 \pm 2^\circ\text{C}$ przez okres 24 h,
- badanie odporności powłoki na działanie materiału uszczelek w warunkach dużej wilgotności, także przy obciążeniu $0,15 \times 10^5$ Pa, ale w temperaturze $38 \pm 2^\circ\text{C}$ przy 100% wilgotności względnej w czasie 24 h.

B. Badanie odporności powłok na działanie olejów mineralnych silnikowych (a1)

Badanie stosowane jest głównie dla pokryć powłokowych stosowanych na silniki. Polega ono na zanurzeniu polakierowanej próbki na okres 2 h do oleju o temperaturze $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Badana próbka pokryta powłoką lakierową powinna być zarysowana na krzyż rylcem w celu uzyskania rysy o szerokości 0,6 mm. Po badaniu przeciera się płytkę bibułą i określa stopień zniszczenia. Badania powtarza się po 1 h i znów opisuje wygląd. Następnie przeprowadza się polerowanie powłoki. Liczbę cykli badań ustala się pomiędzy odbiorcą a dostawcą. Przy ocenie wyników należy uwzględnić zmiękczenie powłoki, utratę połysku i barwy, występowanie plam lub inne zmiany przed lub po polerowaniu.

C. Badanie odporności powłok na działanie rozmięczające rozpuszczalnika (b4)

Badanie przeprowadza się dla określenia agresywności rozpuszczalnika w stosunku do danej powłoki w czasie procesu jej utwardzania lub starzenia, np. gdy konieczne jest określenie czasu wysychania przed nałożeniem następnej warstwy lub odporności na rozpuszczalnikowy preparat czyszczący o nieznaną liczbę Kauri-Butanol (*KB*). Badanie polega na ustawieniu na badanej polakierowanej płytce krążka z filcu przyciśniętego walcem stalowym z otworem (rys. 4.23.1). W otwór ten wlewa się około 0,5 ml badanego rozpuszczalnika i pozostawia go na określony czas. Bardziej lotne rozpuszczalniki uzupełnia się co określony czas, np. co 15 min, nową porcją wlewając pipetą. Po zdjęciu filcu obserwuje się zmiękczenie powłoki, odporność na pęcznienie, ścieranie, itp.



Rys. 4.23.1. Zasada badania odporności powłok malarskich na działanie rozpuszczalników organicznych: 1– tuleja stalowa (210 g), 2 – krążek z białego filcu, 3– płytka z blachy karoseryjnej pokryta lakierem

D. Badanie na odporność ograniczoną, krótkookresową (c1)

Na wysezonowaną w czasie 7 dni płytkę (powłoki schnące na powietrzu) lub po 2 dniach (powłoki piecowe) nakłada się zwilżony badaną cieczą agresywną krążek bibuły filtracyjnej lub tekturę o grubości 1,25 mm (ISO 2812:1974) o średnicy 36 mm lub watę (PN-77/C-81522) Próbkę przykrywa się szalką szklaną na okres 24 h. Co 1 i 3 h prowadzi się obserwację zmian powłoki, gdy nie uzgodniono inaczej. Jeśli czas wymaga przedłużenia badania, np. do 4 tygodni, kontrolę stanu powłoki przeprowadza się po usunięciu bibuły lub tektury co 24 h.

E. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie metod badań odporności powłoki malarskiej na chemikalia, a w szczególności praktyczne wykonanie badań wpływu wybranych materiałów eksploatacyjnych na zachowanie się powłoki malarskiej oraz ocena jej stanu.

F. Aparatura i przyrządy

- termometr 0-25°C
- termometr 0-75°C
- szczypce i zawieszki
- rylec $r = 0,6$ mm

- tuleja stalowa ϕ 30×50 mm (210 g)
- krążki białego filcu ϕ 30×10 mm
- szkło laboratoryjne
- mikroskop optyczny
- łaźnia wodna $60\pm 2^{\circ}\text{C}$
- suszarka.

G. Odczynniki i materiały

- próbki z blachy stalowej o wymiarach 100×50 mm pokryte farbą lub lakierem
- pasta polerska do polerowania karoserii samochodów
- olej mineralny silnikowy 1 dm³
- rozpuszczalniki lotne (3 rodzaje, o różnej lotności)
- kwas siarkowy akumulatorowy
- bibuła filtracyjna
- tektura ϕ 35×1,25 mm
- wata.

H. Wykonanie ćwiczenia

Badaniom poddane będą próbki z naniesioną powłoką malarsko-lakierniczą: (1) naniesioną drogą malowania elektroforetycznego, (2) pobraną z karoserii samochodów do 1 roku, oraz (3) po okresie eksploatacji 8-15 lat. Studenci wykonają próby:

- (a1) odporności powłok na działanie olejów mineralnych silnikowych,
- (b4) odporności powłok na działanie rozmięczające rozpuszczalnika, oraz
- (c1) badania odporności na działanie kwasu siarkowego akumulatorowego.

I. Ocena jakości i odporności powłok

Przy ocenie odporności powłoki trzeba uwzględnić zmatowienie, zmiękczenie powłoki, utratę połysku i barwy, występowanie innych zmian, spękanie itp.

J. Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy umieścić:

- opis teoretyczny wybranych metod badawczych
- opis przebiegu ćwiczenia i wyniki doświadczeń
- wnioski odnośnie jakości i odporności badanych powłok malarskich.

K. Pytania kontrolne

1. Wymienić podstawowe typy badań powłok malarskich.
2. Podać badania długookresowe i cel ich stosowania.
3. Podać na jakie roztwory kwasów i alkaliów wykonuje się badania odporności powłok.
4. Jak przeprowadza się badania odporności powłok na gumę i tworzywa sztuczne?

4.24. Badanie odporności powłok na ścieranie metodą spadającego ścierniwa

A. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie jednej z metod badania własności mechanicznych powłok, w oparciu o normę ASTM: D 968-93 (2001). Badania dotyczą odporności powłok organicznych metodą spadającego materiału ściernego. Wykonanie ćwiczenia powinno odbywać się zgodnie z niżej podanym opisem, obejmującym zalecenie wyżej wspomnianej normy, podane w warunkach wykonania ćwiczenia.

B. Warunki wykonania ćwiczenia

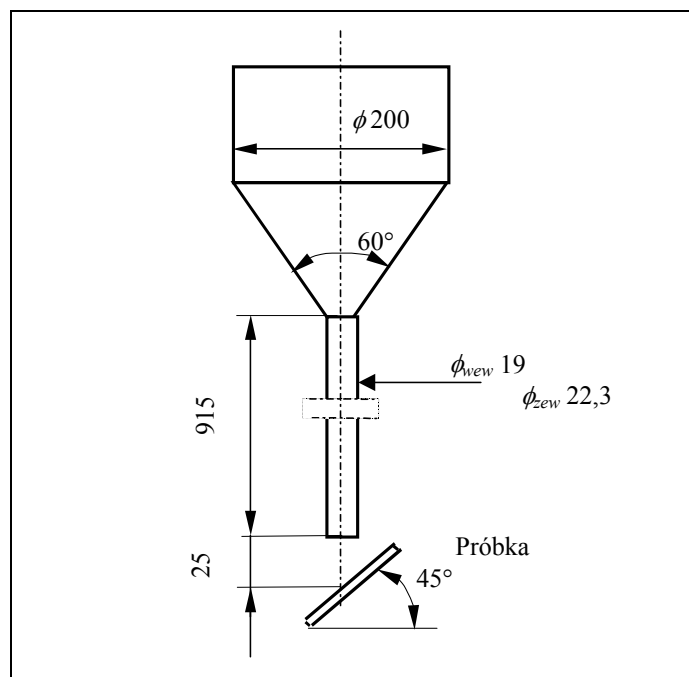
Norma [ASTM: D 968-93 (2001)] obejmuje określanie odporności powłoki organicznej na ścieranie powodowane przez luźno spadające ścierniwo w urządzeniu przedstawionym na rys. 4.24.1. Badana powłoka znajduje się na sztywnej powierzchni płaskiej, na podłożu metalowym lub na szkłe.

Możliwe są dwie metody testowania oparte na różnych ścierniwach:

- (a) test ścierania przez spadający piasek SiO_2 ,
- (b) test ścierania przez spadające ziarna węgla krzemu SiC.

Należy podkreślić, że wartości liczbowe przypisywane wynikom testowania ważne są dla określonego laboratorium. W metodzie spadającego materiału ściernego, odporność na ścieranie określa się ilością (masą lub objętością) materiału ściernego niezbędną do zużycia jednostkowej grubości powłoki.

Materiał ścierny spada z określonej wysokości prowadnicą rurową na powlekaną płytkę (rys. 4.24.1) do momentu ukazania się podłoża. Ilość ścierniwa zużyta na jednostkową grubość warstwy uznaje się za *odporność na ścieranie A* badanej powłoki. W badaniach stosować jedno z dwu podanych ścierniw. Krzemionkę (a) cechuje mniejsza szybkość zużycia powłoki niż w przypadku zastosowania SiC. Skala odporności na ścieranie w obu przypadkach będzie różna, ale obie metody pozwalają na ustalenie w przybliżeniu tego samego rankingu odporności powłoki na ścieranie.



Rys. 4.24.1. Zasadnicze elementy konstrukcji aparatu do badania odporności powłok na ścieranie metodą spadającego ścierniwa (FSA)

Test ścierania przez spadający piasek SiO_2 jest najchętniej stosowaną metodą badania ścieralności powłok, chociaż wadą tej metody jest wydłużony czas eksperymentu. Istotne jest dokładne pionowe ustawienie aparatu (rys. 4.24.1). Płaską próbkę umieszcza się pod kątem 45° do osi pionowej aparatu. Znormalizowane ścierniwo (wg metody a) to piasek kwarcowy, w którym co najwyżej 15% ziarna pozostaje na sicie nr 20 ($850 \mu\text{m}$) i nie więcej niż 5% ziarna przechodzi przez sito nr 30 ($600 \mu\text{m}$) po pięciu minutach ciągłego przesiewania. Piasek powinien mieć zaokrąglone krawędzie o możliwie dużej zawartości SiO_2 .

C. Standaryzacja

- Wsyp piasek do zbiornika. Sprawdź jak pada strumień w dolnej części rury. Przy pomocy śrub ustawionych pod kątem 90° wyreguluj aby piasek wypadł centrycznie. Wsyp odmierzoną objętość piasku (zwykle $2000 \pm 10 \text{ ml}$) i określ czas wypływu. Szybkość wypływu 2 litrów piasku wyniesie 21 do 23,5 s.

- Zamocuj próbkę i wsypuj piasek partiami, aż w próbce ujawni się podłoże o średnicy 4 mm. Wyerodowane pole będzie miało kształt eliptyczny o wymiarach 25 x 30 mm. Środek elipsy o maksymalnym zużyciu powłoki będzie miał wymiary 14 x 17 mm. Czasem potrzebne będzie wyregulowanie przyrządu tak, aby ślad zużycia wypadł na środku próbki. Ostateczne osiowanie przyrządu polega na tym, aby piasek przechodził przez 4-mm otwór w płycie metalowej umieszczonej bezpośrednio pod wylotem rury. Teraz ustaw zbiornik pod otworem w panelu i pozwól odmierzonej ilości piasku na wysypanie się na panel. Zważ ilość piasku, która przeszła przez otwór w zbiorniku. Aparat zosta skalibrowany jeśli ilość piasku, która przeszła przez otwór wynosi 90 do 93% ilości piasku, która uderzyła w panel.

Jeśli nie ustalono inaczej, warunki prowadzenia testu przez przynajmniej 24 h muszą odpowiadać temperaturze $23\pm 2^{\circ}\text{C}$, przy wilgotności względnej $50\pm 5\%$.

D. Procedura

Na przygotowanej próbce zaznacz 3 kółka o średnicy 25 mm każde tak, aby można było próbkę umieścić w przyrządzie. Dokonaj pomiaru grubości powłoki na próbce w trzech zakreślonych miejscach, w każdym przynajmniej trzykrotnie. Po spełnieniu ustalonych warunków otoczenia, zamocuj próbkę centrując środek wylotu rury na jedno z trzech zaznaczonych miejsc. Do zbiornika przyrządu wsyp odmierzoną ilość piasku. Wyciągnij zastawkę aby piasek mógł swobodnie spadać na próbkę. Zbieraj piasek w zbiorniku umieszczonym pod aparatem. Powtarzaj operację do chwili, aż ukaże się 4-mm podłoże po wyerodowanej powłoce. W czasie prób stosuj podaną objętość 2000 ± 10 ml, w końcowej fazie zmniejsz ilość wsypywanego piasku, np. do 200 ± 10 ml.

Uwaga: powtórz doświadczenie na każdym z trzech zaznaczonych miejsc próbki. Sprawdzaj pionowość ustawienia przyrządu. Po 25 przejściach, ponownie przesiej piasek na sicie nr 30 celem usunięcia zdartej farby. Po 50 dalszych przejściach najlepiej jest wymienić piasek na nowy. Dobrze jest powtórzyć próbę w 3 miejscach na następnej płycie.

E. Obliczenia

Obliczyć odporność na ścieranie A , w litrach na mikrometr, dla każdego z 3 pól badanej próbki, wg następującego równania:

$$A = V/T,$$

gdzie:

V – objętość użytego ścierniwa, w L (do jednej dziesiątej po przecinku)

T – grubość powłoki, w μm .

Obliczyć średnią z pomiarów.

F. Dokładność pomiaru

Powtarzalność – dwa wyniki, każdy z trzech pól na próbce, uzyskane przez tego samego operatora, nie powinny się różnić o więcej niż 25% wartości średniej.

Odtwarzalność – dwa wyniki, każdy z trzech pól na próbce, uzyskane przez operatorów w różnych laboratoriach mogą być kwestionowane, jeśli różnica przekracza 118% ich wartości średniej.

G. Sprawozdanie

W sprawozdaniu podać następujące parametry:

- temperatura i wilgotność, oraz czas próby,
- rodzaj i źródło pochodzenia piasku,
- ilość ścierniwa użytego na każde z trzech pól próbki,
- grubość powłoki w miejscach prowadzenia testu,
- odporność na ścieranie każdego z badanych pól,
- średnią odporność na ścieranie dla całej próbki,
- średnią odporność na ścieranie dla partii zbadanych próbek.

Student wykona sprawozdanie z ćwiczenia, uwzględniając informacje podane w normie [ASTM], oraz wnioski i spostrzeżenia własne.

H. Pytania kontrolne

- (1) Odporność na ścieranie.
- (2) Warunki przeprowadzenia ćwiczenia.
- (3) Powtarzalność i odtwarzalność wyników doświadczenia.

*Literatura:

Norma ASTM: D 968-93 (2001), *Standard Test Methods for Abrasive Resistance of Organic Coatings by Falling Abrasive*

5. Literatura

- 1 **Praca** zbiorowa: *Ochrona przed korozją – Poradnik*, WKŁ Warszawa 1986.
- 2 **Praca** zbiorowa: *Poradnik galwanotechnika*, WNT Warszawa, 1985.
- 3 **Praca** zbiorowa: *Powłoki malarsko-lakiernicze – Poradnik*, WNT Warszawa, 1983.
- 4 **Hryniewicz T.**, *Ćwiczenia laboratoryjne z Technologii Powierzchni i Powłok*, wyd. Politechniki Koszalińskiej, 1997 (134 strony)
- 5 **Hryniewicz T.**, *Ćwiczenia laboratoryjne z Technologii Powierzchni i Powłok*, wyd. Politechniki Koszalińskiej, 2001 (139 stron)
- 5 **Skubała W., Harmacińska-Lewkowicz J., Hryniewicz T.**, *Ćwiczenia laboratoryjne z Powłok Ochronnych i Dekoracyjnych*, Skrypt WSI Koszalin, 1989.
- 6 **Dobrosz K., Matysiak A.**, *Powłoki ochronne w pojazdach samochodowych*, WKŁ Warszawa, 1986.
- 7 **Baszkiewicz J., Kamiński M.**, *Podstawy korozji materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- 8 **Kwiatkowski L.**, *Proces fosforanowania - stan aktualny i perspektywy*, Mater. XXVII Seminarium pt. Wybrane zagadnienia inżynierii materiałowej, Powłoki metalowe i niemetalowe, IMP Warszawa, 25-26 paźdz., 1994, 54-69.
- 9 **Piron D.L.**, *The Electrochemistry of Corrosion*, published by NACE, 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084-4906, 2nd printing NACE International, 1994 (or 1998).
- 10 **Zawadzki J.**, *Lakierowanie samochodów*, WNT Warszawa, 1988.
- 11 **Zawadzki J.**, *Ochrona czasowa metali*, WNT Warszawa, 1981.
- 12 BRAIVE Instruments, Prospect GB, 2001.
- 13 **Chmielewski A.**, *Zabezpieczenie przeciwkorozyjne konstrukcji stalowych - powłoki malarskie*, wyd. 2 zmienione, PALMApress, Wrocław 1997.
- 14 **Hryniewicz T., Rokosz K.**, *Podstawy teoretyczne i aspekty praktyczne zjawiska korozji*, wyd. Politechniki Koszalińskiej, 2010 (112 stron)

6. WYKAZ NORM PODSTAWOWYCH

6.1. Polskie Normy z dziedziny badań korozyjnych i powłok ochronnych

- PN-70/H-04600 Korozja metali. Badanie odporności korozyjnej metali i stopów. Ogólne wytyczne
- PN-76/H-04601 Korozja metali. Badania laboratoryjne odporności w cieczach i roztworach w temperaturze pokojowej
- PN-76/H-04602 Korozja metali. Badania laboratoryjne odporności w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej
- PN-76/H-04603 Korozja metali. Badania laboratoryjne przyspieszone w obojętnej mgłę solnej
- PN-76/H-04604 Korozja metali. Badania laboratoryjne w warunkach okresowo zmiennych
- PN-80/H-04605 Ochrona przed korozją. Określenie grubości powłok metalowych metodami nieniszczącymi
- PN-76/H-04606 Ark. 00 Aluminium i stopy aluminium. Metody badań własności anodowych powłok tlenkowych
Ark. 01 Badanie grubości
Ark. 02 Badania stopnia uszczelnienia
Ark. 03 Badanie odporności korozyjnej
Ark. 04 Badanie odporności na światło powłok barwionych
Ark. 05 Badanie odporności na ścieranie
Ark. 06 Badanie połysku
- PN-79/H-04607 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki metalowe. Określenie przyczepności metodami jakościowymi
- PN-78/H-04608 Badania korozji metali. Skala odporności metali na korozję
- PN-69/H-04609 Korozja metali. Terminologia
- PN-78/H-04610 Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych

- PN-76/H-04611 Badania metalowych powłok ochronnych. Powłoki miedziowe, niklowe, chromowe i wielowarstwowe. Oznaczenie szczelności
- PN-76/H-04612 Badania metalowych powłok ochronnych. Powłoki cynowe. Oznaczenie grubości i szczelności
- PN-79/H-04613 Ochrona przed korozją. Powłoki chromowe mikroporowate Cr-mp. Określenie mikroporowatości
- PN-80/H-04614 Ochrona przed korozją. Określenie mikrotwardości powłok metalowych
- PN-84/H-04615 Korozja metali. Badanie laboratoryjne metodą tioacetoamidową (metoda TAA)
- PN-76/H-04621 Korozja metali. Badania polowe w wodach śródlądowych
- PN-76/H-04622 Korozja metali. Wskaźnik miedziowy agresywności wód naturalnych
- PN-76/H-04623 Ochrona przed korozją. Pomiar grubości powłok metalowych i konwersyjnych metodami nieniszczącymi
- PN-76/H-04624 Korozja metali. Badania laboratoryjne przyspieszone w kwaśnej mgie solnej
- PN-76/H-04625 Korozja metali. Badania polowe w glebie bez wpływu prądów błędzących
- PN-76/H-04627 Korozja metali. Badania polowe w środowisku morskim
- PN-74/H-04629 Metalowe powłoki elektrolityczne. Badanie plastyczności umownej
- PN-66/H-04630 Badanie korozji metali. Próby laboratoryjne odporności na działanie korozji międzykrystalicznej stali odpornej na korozję
- PN-67/H-04633 Korozja metali. Powłoki elektrolityczne. Metody oceny badań korozyjnych
- PN-77/H-04634 Korozja metali. Badania laboratoryjne w mgie solnej z dodatkiem kwasu octowego i chlorku miedziowego. Metoda CASS
- PN-77/H-04635 Korozja metali. Badania laboratoryjne metodą Corrodkote
- PN-66/H-04636 Badanie korozji metali. Próba laboratoryjna przyspieszona w atmosferze dwutlenku siarki
- PN-72/H-04637 Ochrona przed korozją. Badania korozyjne w warunkach atmosferycznych
- PN-72/H-04638 Ochrona przed korozją. Badania korozyjne w warunkach magazynowania
- PN-68/H-04650 Klasyfikacja klimatów. Rodzaje wykonania wyrobów technicznych
- PN-71/H-04651 Ochrona przed korozją. Klasyfikacja i określenie agresywności korozyjnej środowiska

- PN-73/H-04652 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe i konwersyjne. Podział i oznaczenia
- PN-71/H-04653 Ochrona przed korozją. Podział i oznaczenia warunków eksploatacyjnych wyrobów metalowych zabezpieczonych malarskimi powłokami ochronnymi
- PN-74/H-04680 Ochrona przed korozją. Ochrona czasowa metali. Nazwy i określenia
- PN-74/H-04681 Ochrona przed korozją. Środki do ochrony czasowej. Podział i określenia
- PN-70/H-04682 Ochrona przed korozją. Środki do ochrony czasowej. Metody badań
- PN-79/H-04683 Ochrona przed korozją. Natryskiwanie cieplne. Nazwy i określenia
- PN-75/H-04699 Ochrona elektrochemiczna przed korozją. Nazwy i określenia
- PN-72/H-01015 Ochrona przed korozją. Galwanotechnika. Nazwy i określenia
- PN-82/H-97005 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki cynkowe
- PN-84/H-97006 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki niklowe, niklowo-chromowe i miedziowo-niklowo-chromowe na stali
- PN-74/H-97007 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki ołowiane na stali
- PN-82/H-97008 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki kadmowe
- PN-83/H-97009 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki niklowe i niklowo-chromowe na miedzi i stopach miedzi
- PN-81/H-97010 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki srebrne
- PN-74/H-97011 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki cynowe na stali, miedzi i stopach miedzi
- PN-78/H-97012 Elektrolityczne powłoki srebrne techniczne
- PN-83/H-97013 Ochrona przed korozją. Konwersyjne powłoki chromianowe na aluminium
- PN-55/H-97015 Powłoki ochronne niemetalowe na wyrobach stalowych. Ogólne wytyczne wytwarzania powłok fosforanowych
- PN-/H-97016:1994 Ochrona przed korozją. Powłoki fosforanowe
- PN-83/H-97017 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki miedziano-niklowe i miedziano-niklowo-chromowe na stopach cynku
- PN-82/H-97018 Ochrona przed korozją. Konwersyjne powłoki chromianowe na cynku i kadmie
- PN-82/H-97019 Chemiczne powłoki niklowe techniczne
- PN-80/H-97023 Ochrona przed korozją. Anodowe powłoki tlenkowe na aluminium

- PN-84/H-97030 Ochrona przed korozją. Powłoki elektrolityczne i konwersyjne wyrobów użytkowych w warunkach tropikalnych
- PN-70/H-97050 Wzorce jakości przygotowania powierzchni stali do malowania
- PN-70/H-97051 Przygotowanie powierzchni stali, staliwa i żeliwa do malowania. Ogólne wytyczne
- PN-70/H-97052 Ocena przygotowania powierzchni stali, staliwa i żeliwa do malowania
- PN-71/H-97053 Ochrona przed korozją. Malowanie konstrukcji stalowych. Ogólne wytyczne
- PN-74/H-97055 Ochrona przed korozją. Pokrycie lakierowe dla wyrobów przeznaczonych do użytkowania w warunkach klimatu tropikalnego
- PN-70/H-97060 Powłoki ochronne. Metody badań powłok z tworzyw sztucznych
- PN-79/H-97070 Ochrona przed korozją. Pokrycia malarskie. Wytyczne ogólne
- PN-80/H-97080 Ochrona przed korozją. Ochrona czasowa
 Ark. 00 Wytyczne ogólne
 Ark. 01 Wyroby metalowe podlegające ochronie
 Ark. 02 Systemy ochrony
 Ark. 03 Środki konwersyjne
 Ark. 04 Materiały barierowe
 Ark. 05 Oczyszczanie
 Ark. 06 Warunki środowiskowe
- PN-78/C-01700 Wyroby lakierowe. Terminologia
- PN-74/C-81500 Wyroby lakierowe. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej
- PN-62/C-81502 Wyroby lakierowe. Szpachlówki i kity szpachlowe. Metody badań
- PN-74/C-81503 Wyroby lakierowe. Wstępne próby techniczne
- PN-81/C-81505 Oznaczenie pozostałości na sicie w wyrobach lakierniczych i farbach graficznych.
- PN-67/C-81507 Wyroby lakierowe. Oznaczanie rozlewności
- PN-81/C-81508 Oznaczanie czasu wypływu kubkami wypływowymi (lepkość umowna)
- PN-80/C-81509 Wyroby lakierowe. Oznaczanie liczby kwasowej
- PN-66/C-81510 Wyroby lakierowe. Warunki aklimatyzacji powłok do badań
- PN-79/C-81512 Wyroby lakierowe. Oznaczanie zawartości składników podstawowych

- PN-74/C-81513 Wyroby lakierowe. Płytki do badań
- PN-79/C-81514 Wyroby lakierowe. Sposoby otrzymywania powłok do badań
- PN-74/C-81515 Wyroby lakierowe. Nieniszczące pomiary grubości powłok
- PN-76/C-81516 Wyroby lakierowe. Oznaczanie ścieralności powłok lakierniczych
- PN-75/C-81518 Wyroby lakierowe. Oznaczanie porowatości powłok lakierniczych
- PN-79/C-81519 Wyroby lakierowe. Oznaczanie stopnia wyschnięcia i czasu schnięcia
- PN-76/C-81521 Wyroby lakierowe. Badanie odporności powłok lakierowych na działanie wody oraz oznaczanie nasiąkliwości
- PN-77/C-81522 Wyroby lakierowe. Badanie odporności powłok na działanie mediów agresywnych
- PN-78/C-81523 Wyroby lakierowe. Oznaczanie odporności powłok na działanie mgły solnej
- PN-64/C-81525 Wyroby lakierowe. Badanie odporności powłok na działanie mgły wodnej
- PN-54/C-81526 Wyroby lakierowe. Pomiar odporności powłok lakierowych za pomocą aparatu Du Ponta
- PN-65/C-81527 Wyroby lakierowe. Próby odporności powłok na zarysowanie
- PN-76/C-81528 Wyroby lakierowe. Oznaczanie elastyczności powłok lakierniczych przez zginanie
- PN-75/C-81529 Wyroby lakierowe. Próba tłoczności powłok przyrządem Eriksena
- PN-73/C-81530 Wyroby lakierowe. Oznaczanie względnej twardości powłok
- PN-80/C-81531 Wyroby lakierowe. Określenie przyczepności powłok do podłoża oraz przyczepności międzywarstwowej
- PN-70/C-81536 Wyroby lakierowe. Oznaczanie zdolności krycia
- PN-73/C-81538 Wyroby lakierowe. Oznaczanie stopnia wymywania związków toksycznych z powłok farb przeciwpiorostowych
- PN-80/C-81539 Wyroby lakierowe. Oznaczanie ścieralności
- PN-76/C-81540 Wyroby lakierowe. Oznaczanie przydatności do stosowania
- PN-67/C-81542 Wyroby lakierowe. Przybliżone metody obliczania wydajności i zużycia
- PN-67/C-81543 Wyroby lakierowe. Oznaczanie stopnia osadzania się pigmentów i wypełniaczy
- PN-82/C-81544 Wyroby lakierowe. Badanie stopnia zniszczenia pokryć poddanych działaniu wpływów atmosferycznych
- PN-69/C-81545 Wyroby lakierowe. Pomiar grubości mokrych powłok

- PN-72/C-81546 Wyroby lakierowe. Oznaczanie tendencji do żółknięcia białych pigmentowanych powłok lakierowych
- PN-73/C-81547 Wyroby lakierowe. Wyznaczanie współczynnika tiksotropii
- PN-76/C-81548 Wyroby lakierowe. Przyspieszone badania odporności powłok na działanie czynników atmosferycznych (aparaty z lampami ksenonowymi)
- PN-73/C-81400 Wyroby lakierowe. Pakowanie, przechowywanie i transport
- PN-74/E-04530 Osprzęt sieci elektrycznych. Powłoki ochronne cynkowe zanurzeniowe chromianowane
- PN-73/H-92909 Srebro. Anody
- PN-73/H-92910 Miedź. Anody
- PN-73/H-92912 Cynk. Anody
- PN-70/H-92913 Kadm. Anody
- PN-73/H-92914 Nikiel. Anody
- PN-73/H-92915 Mosiądz. Anody

6.2. Normy branżowe z dziedziny badań korozyjnych i powłok ochronnych

- BN-77/1071-02 Ochrona przed korozją. Przygotowanie zglądów metalograficznych do badań metodą mikroskopową
- BN-62/1073-01 Powłoki galwaniczne na wyrobach galanteryjnych
- BN-79/2510-04 Maszyny pakujące. Dobór elektrolitycznych powłok metalowych
- BN-70/3002-05 Powłoki galwaniczne i konwersyjne dla części maszyn i aparatów elektrycznych przeznaczonych do pracy w zakładach włókien sztucznych. Wymagania i badania
- BN-75/3508-04 Tabor kolejowy. Powłoki metalowe i konwersyjne. Wymagania, badania i wytyczne doboru
- BN-83/3602-01 Powłoki metalowe i konwersyjne na wyrobów przemysłu motoryzacyjnego. Wymagania i badania
- BN-75/3702-02 Elektrolityczne powłoki metalowe w okrętownictwie
- BN-69/3702-03 Powłoki cynkowe zanurzeniowe na wyrobach dla okrętownictwa
- BN-75/5220-02 Armatura przemysłowa. Ochrona przed korozją. Wymagania ogólne i ocena wykonania

- BN-76/5903-01 Narzędzia lekarskie i weterynaryjne. Powłoki ochronne metalowe na narzędziach stalowych. Wspólne wymagania i badania
- BN-71/1076-01 Dyfuzyjne powłoki aluminiowe na stali, staliwie i żeliwie, otrzymywane przy zastosowaniu metalizacji natryskowej
- BN-75/1076-02 Ochrona przed korozją. Powłoki metalizacyjne cynkowe i aluminiowe na konstrukcjach stalowych, stalowych i żeliwnych. Wymagania i badania
- BN-75/1076-03 Natryskiwane powłoki metalowe, cermetowe i ceramiczne. Metody badań
- BN-81/1078-01 Ochrona przed korozją. Zanurzeniowe powłoki aluminiowe
- BN-69/1075-01 Obrabiarki skrawające do metali i do obróbki plastycznej. Malowanie. Wymagania i badania techniczne
- BN-79/1089-01 Maszyny włókiennicze. Pokrycia malarskie. Wymagania i badania
- BN-74/2001-01 Maszyny i urządzenia do robót budowlanych. Pokrycia malarskie. Wymagania i badania
- BN-76/3702-06 Wytyczne zabezpieczania okrętowych połączeń konstrukcyjnych przed korozją kontaktową
- BN-78/6110-02 Wyroby lakierowe. Badania odporności i powłok na działanie wody morskiej
- BN-77/6110-05 Wyroby lakierowe. Określenie stopnia skredowania
- BN-64/6110-06 Wyroby lakierowe. Przyspieszone suszenie wymalowań za pomocą podczerwieni
- BN-75/6110-07 Wyroby lakierowe. Badanie szlifowalności powłok
- BN-78/6110-09 Wyroby lakierowe. Oznaczenie stopnia rozróżnienia pigmentów i wypełniaczy przy użyciu grindometru
- BN-64/6110-11 Wyroby lakierowe. Oznaczanie gęstości
- BN-64/6110-12 Wyroby lakierowe. Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej przez błony lakierowe
- BN-66/6110-15 Wyroby lakierowe. Badania odporności powłok lakierowych na działanie zmiennych temperatur
- BN-66/6110-16 Wyroby lakierowe. Badania ścieralności powłok lakierowych aparatem Tabera
- BN-66/6110-18 Wyroby lakierowe. Określanie połysku powłok lakierowych
- BN-66/6110-20 Wyroby lakierowe. Pomiar połysku lustrzanego powłok przyrządami fotoelektrycznymi
- BN-67/6110-21 Wyroby lakierowe. Badanie odporności powłok lakierowych na krwawienie i wykwitanie

- BN-68/6110-25 Wyroby lakierowe. Badanie właściwości ogniochronnych powłok malarskich
- BN-69/6110-28 Wyroby lakierowe. Pomiar przewodności elektrycznej powłok malarskich
- BN-69/6110-30 Wyroby lakierowe. Metody badania trwałości w czasie magazynowania
- BN-70/6110-31 Wyroby lakierowe. Określanie przydatności poszczególnych technik nanoszenia
- BN-71/6110-33 Wyroby lakierowe. Określanie odporności powłok lakierowych na działanie światła
- BN-76/8976-05 Pokrycia malarskie na gazociągach ułożonych nad ziemią
- BN-69/8976-06 Powłoki ochronne na kształtkach, armaturze i połączeniach gazociągów ułożonych w ziemi

6.3. Normy międzynarodowe ISO

- ISO 1459 1973 Wytyczne dotyczące ochrony przed korozją metodą cynkowania ogniowego
- ISO 1462 1973 Metoda oceny wyników przyspieszonych prób korozyjnych na powłokach innych niż anodowe w stosunku do metalu podłoża
- ISO 3079 1981 Obróbka powierzchniowa i powłoki metalowe. Ogólna klasyfikacja terminów
- ISO 4539 1980 Elektrolityczne powłoki chromowe. Elektrochemiczne badania korozyjne (próba EC)
- ST SEW 460 1977 Rodzaje klimatycznych wykonań wyrobów technicznych
- ST SEW 991 1978 Korozja metali. Klasyfikacja agresywności korozyjnej atmosfer
- ST SEW 1255 1978 Korozja metali. Powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Metody oceny stopnia skorodowania powłok
- ST SEW 3283 1981 Korozja metali. Metody badań korozyjnych. Wymagania ogólne
- ST SEW 4199 1983 Ochrona przed korozją. Metale i powłoki ochronne. Badania w naturalnej wodzie morskiej
- ST SEW 4815 1984 Ochrona przed korozją. Metale i stopy. Metody oceny wyników badań korozyjnych
- ASTM: D 968-93 (2001), *Standard Test Methods for Abrasive Resistance of Organic Coatings by Falling Abrasive*