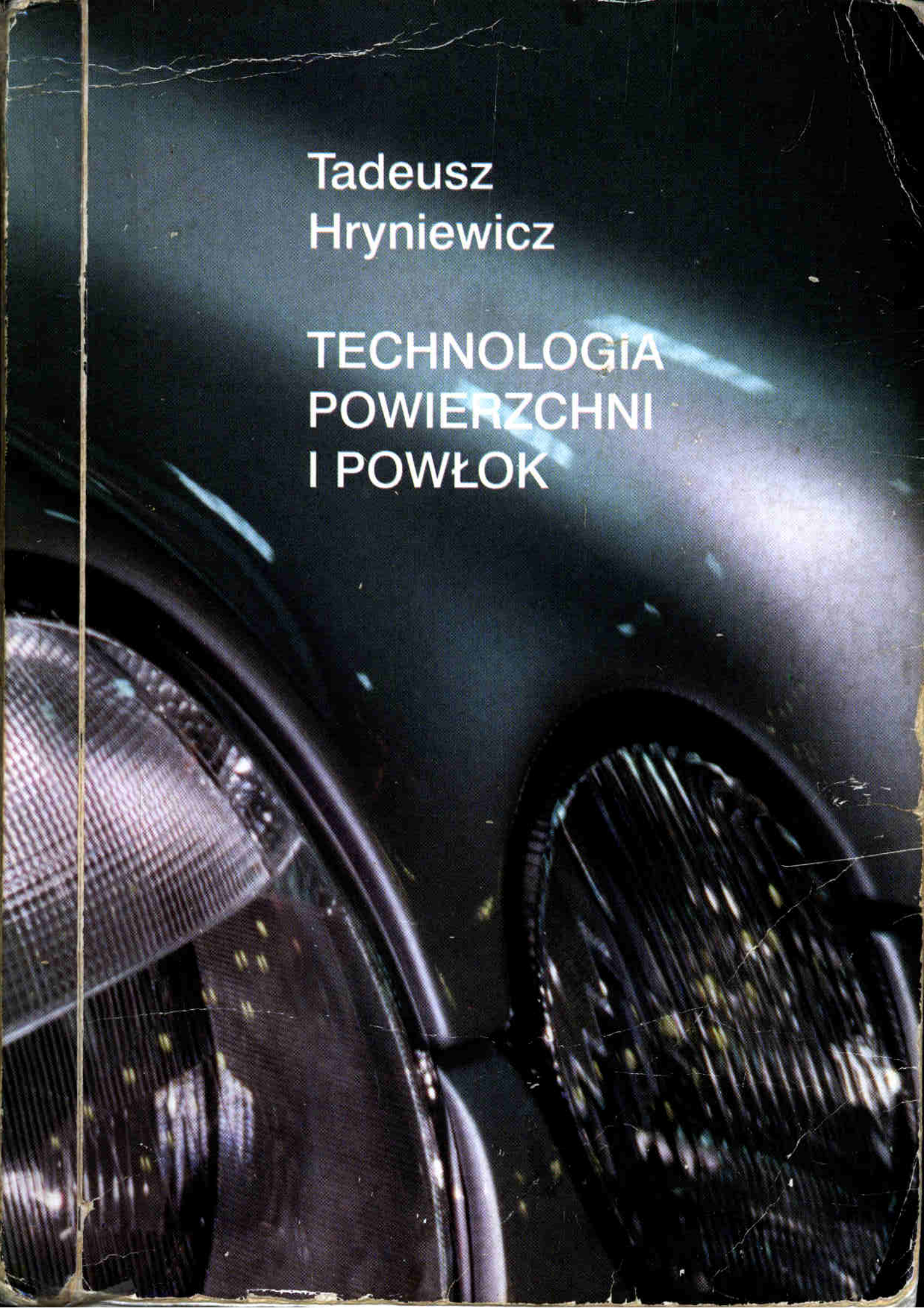


Tadeusz
Hryniewicz

TECHNOLOGIA
POWIERZCHNI
I POWŁOK



POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA

Tadeusz Hryniewicz

**TECHNOLOGIA
POWIERZCHNI I POWŁOK**

KOSZALIN 1999

ISBN 83-87424-80-3

Przewodniczący Uczelnianej Rady Wydawniczej
Szymon Pałkowski

Opiniodawcy
Tadeusz Burakowski
Andrzej Zieliński

Redaktor
Bronisław Słowiński

Projekt okładki
Tadeusz Walczak

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

Koszalin 1999, wyd. I, ark. wyd. 11,3, format B-5, nakład 400 egz.
Druk: Wydawnictwo Feniks, Koszalin

Spis treści

PRZEDMOWA	9
WAŻNIEJSZE (WYBRANE) POJĘCIA	11
WYKAZ SYMBOLI	15
1. POWIERZCHNIA CIAŁ I JEJ OCHRONA PRZEZ POWŁOKI	19
1.1. Uwagi wstępne	19
1.2. Podstawowe metody ochrony metali przed korozją	21
1.3. Ogólny podział powłok	22
2. POTENCJAŁY ELEKTRODOWE	26
2.1. Energia swobodna i równanie Nernsta	26
2.2. Elektroda wodorowa i inne elektrody odniesienia	29
2.3. Potencjał konwencjonalny	31
2.4. Pomiar potencjału pojedynczej elektrody	33
2.5. Szereg elektrochemiczny i galwaniczny	35
3. PODSTAWY KOROZJI I ZASADY JEJ PRZECIWDZIAŁANIA	42
3.1. Sposoby i formy niszczenia metali	43
3.2. Podstawowe rodzaje korozji - charakterystyka ogólna	45
3.3. Korozja elektrochemiczna i chemiczna	51
3.4. Kryteria korozyjności metali - korozja wysokotemperaturowa ...	52
3.5. Korozja wysokotemperaturowa - równania utleniania	55
3.6. Korozja w roztworach elektrolitów	57
3.6.1. Procesy w ogniwie korozyjnym	58

3.6.2.	Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji	60
3.6.3.	Wykresy termodynamiczne Pourbaix	61
3.6.4.	Wykresy Pourbaix dla Fe, Cr i Ti	64
3.6.5.	Korzystanie z wykresów Pourbaix	67
3.7.	Krzywe polaryzacyjne procesu korozyjnego	69
3.8.	Wykresy kinetyczne Evans'a-Hoar'a	72
3.9.	Katalityczny mechanizm roztwarzania żelaza	74
3.10.	Ochrona katodowa metali	76
3.11.	Pasywność	78
3.11.1.	Pasywność żelaza	79
3.11.2.	Metoda impedancyjna w badaniach szybkości korozji	81
3.11.3.	Pasywatory a potencjał Flade'go	86
3.12.	Korozja-erozja	88
3.13.	Korozja a pasywacja	89
3.14.	Korozyjne zachowanie się metali przy polaryzacji katodowej	90
3.15.	Ochrona anodowa i transpasywność	93
3.16.	Pasywacja metali w ośrodkach agresywnych	95
3.17.	Mechanizm depasywacji	97
3.18.	Inhibitory i mechanizmy hamowania korozji	98
3.19.	Elektrochemiczne uszkodzenie wodorowe metali	104
3.20.	Biokorozja	107
4.	PRZYGOTOWANIE POWIERZCHNI POD POWŁOKI OCHRONNE I DEKORACYJNE.....	108
4.1.	Ogólna charakterystyka zanieczyszczeń metali	108
4.2.	Mechaniczne przygotowanie powierzchni	110
4.3.	Fizykochemiczne przygotowanie powierzchni	116
4.3.1.	Odtłuszczenie	117
4.3.2.	Oczyszczanie przy pomocy ultradźwięków	124
4.3.3.	Płukanie	125
4.3.4.	Trawienie	125
4.3.5.	Aktywacja	127
4.3.6.	Odtłuszczenie z równoczesnym odrdzewianiem i aktywacją	128
4.3.7.	Inne metody przygotowania powierzchni	128
4.4.	Ocena czystości powierzchni	129

5. POLEROWANIE CHEMICZNE I ELEKTROCHEMICZNE	130
5.1. Specyfika roztworów do elektropolerowania i mechanizm procesu	130
5.2. Charakterystyki polaryzacyjne	131
5.3. Zmiana stężenia na granicy faz	138
5.4. Przemiany elektrochemiczne w procesie elektropolerowania	140
5.5. Polerowanie chemiczne	141
5.6. Dyfuzyjno-adsorpcyjna teoria mikrowygładzania w procesie polerowania elektrolitycznego	142
5.7. Technologia procesu elektropolerowania	143
5.8. Efektywność procesu	145
6. OGÓLNE ZASADY STOSOWANIA POWŁOK	148
6.1. Zasady doboru powłok lakierowych	148
6.2. Zasady doboru powłok z tworzyw sztucznych	149
6.3. Zasady doboru powłok konwersyjnych	151
6.4. Zasady doboru powłok metalowych	151
6.5. Zasady stosowania innych rodzajów powłok	154
6.6. Kierunki rozwoju technologii wytwarzania powłok	157
7. PODSTAWY TEORETYCZNE OTRZYMYWANIA POWŁOK	159
7.1. Otrzymywanie powłok malarskich	159
7.2. Otrzymywanie powłok z tworzyw sztucznych	162
7.3. Otrzymywanie powłok metalowych metodą elektrokrytalizacji	163
7.4. Otrzymywanie powłok metalowych metodą metalizacji natryskowej	167
7.5. Własności dekoracyjne powłok	168
7.5.1. Barwa	168
7.5.2. Własności dekoracyjne specyficzne	170

8. CHARAKTERYSTYKA I WYTWARZANIE POWŁOK OCHRONNYCH I DEKORACYJNYCH 173

8.1. Nietalowe powłoki ochronne	173
8.2. Mechanizm ochronnego działania powłok organicznych	174
8.2.1. Ochrona katodowa	176
8.2.2. Ochrona anodowa	177
8.2.3. Metoda oporowa hamowania procesu korozji przez powłoki malarskie	177
8.3. Podział wyrobów lakierowych/malarskich	178
8.4. Skład wyrobów lakierowych	178
8.5. Zależność własności powłok od stosunków ilościowych składników	182
8.6. Starzenie się powłok malarskich	183
8.7. Wytwarzanie wyrobów malarskich	186
8.8. Budowa i działanie ochronne powłok malarskich	186
8.9. Etapy otrzymywania powłoki malarskiej	191
8.10. Przygotowanie powierzchni pod powłoki organiczne.....	192
8.11. Przygotowanie wyrobów malarskich do malowania	198
8.12. Techniki aplikacyjne	200
8.12.1. Zasady malowania pędzlem	201
8.12.2. Szpachlowanie	201
8.12.3. Uszczelnianie i mastykowanie.....	202
8.12.4. Malowanie przez zanurzenie.....	203
8.12.5. Malowanie zanurzeniowe - metoda elektroforetyczna	205
8.12.6. Malowanie autoforetyczne.....	208
8.12.7. Malowanie przez polewanie wielostrumieniowe	210
8.12.8. Natryskowe nakładania powłok	211
8.12.9. Elektrostatyczne pokrywanie proszkami	215
8.12.10. Budowa pokryć malarskich	216
8.13. Utwardzanie powłok malarskich.....	218
8.14. Powłoki z tworzyw sztucznych.....	220
8.14.1. Informacje wstępne	220
8.14.2. Metoda zanurzeniowa nanoszenia powłok z tworzyw sztucznych.....	223
8.14.3. Powlekanie elektrostatyczno-fluidyzacyjne.....	229

8.14.4. Napylenie elektrostatyczne	229
8.14.5. Metoda natryskiwania płomieniowego	230
8.14.6. Metoda natrysku bezpłomieniowego	231
8.14.7. Inne metody nakładania powłok	231
8.15. Powłoki gumowe	231
8.15.1. Nakładanie powłok gumowych	232
8.16. Powłoki konwersyjne	233
8.16.1. Powłoki fosforanowe	233
8.16.2. Powłoki chromianowe	239
8.16.3. Powłoki tlenkowe na metalach - uwagi ogólne	241
8.16.4. Powłoki tlenkowe na stali i żeliwie	242
8.16.5. Anodowanie i barwienie aluminium	244
8.16.6. Powłoki tlenkowe na miedzi i jej stopach	249
8.17. Powłoki ceramiczne	250
8.17.1. Emalie ceramiczne	251
8.17.2. Wykładziny ceramiczne	252
8.17.3. Powłoki ceramiczne natryskiwane plazmowo	252
8.17.4. Powłoki cementowe	253
8.18. Powłoki metalowe	253
8.18.1. Klasyfikacja powłok	254
8.18.2. Czynniki decydujące o wyborze powłoki metalowej	255
8.18.3. Powłoki galwaniczne - parametry procesu	256
8.18.4. Własności kąpieli galwanicznych	259
8.18.5. Własności powłok galwanicznych	261
8.18.6. Technologia nakładania powłok galwanicznych	262
8.18.7. Cynkowanie elektrolityczne	263
8.18.8. Kadmowanie elektrolityczne	267
8.18.9. Cynowanie elektrolityczne	268
8.18.10. Miedziowanie elektrolityczne	270
8.18.11. Niklowanie elektrolityczne	272
8.18.12. Chromowanie elektrolityczne	274
8.18.13. Srebrzenie elektrolityczne	278
8.18.14. Złocenie elektrolityczne	280
8.18.15. Galwaniczne powłoki stopowe i kompozytowe	281
8.18.16. Bezprądowe osadzanie metali	283
8.18.17. Galwaniczne pokrywanie tworzyw sztucznych	285
8.18.18. Procesy galwanoplastyczne	285

8.19. Metalowe powłoki zanurzeniowe	287
8.19.1. Cynkowanie zanurzeniowe	288
8.19.2. Aluminowanie zanurzeniowe	289
8.19.3. Cynowanie na gorąco	289
8.20. Metalizacja natryskowa	289
8.21. Powłoki dyfuzyjne.....	291
8.22. Powłoki metalowe naparowywane próżniowo	293
8.23. Powłoki nawalcowywane/platerowane.....	293
8.24. Powłoki otrzymywane metodą detonacyjną	294
8.25. Powłoki wytwarzane metodami CVD i PVD	296
9. BADANIA POWŁOK OCHRONNYCH.....	299
9.1. Badania jakości pokryć malarskich	299
9.1.1. Badania grubości powłok malarskich.....	300
9.1.2. Badanie odporności na chemikalia	301
9.1.3. Badania korozyjne i środowiskowe	301
9.2. Badania jakości kąpeli i powłok galwanicznych	302
9.3. Badania korozyjne powłok metalowych.....	308
10. PROBLEMY EKOLOGII I RECYKLINGU.....	310
10.1. Uwagi ogólne.....	310
10.2. Zanieczyszczenie wód i gleby	310
10.3. Czyste technologie galwaniczne	311
10.4. Proekologiczne kierunki działań w malarni i przemyśle farb i lakierów	315
L I T E R A T U R A	317
Wykaz norm podstawowych	321

PRZEDMOWA

Niniejszy skrypt do wykładów z przedmiotu „Technologia Powierzchni i Powłok” jest przeznaczony dla studentów Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej, chociaż mogą z niego korzystać także studenci innych wydziałów i kierunków studiów. Skrypt rozpoczyna się zdefiniowaniem ważniejszych pojęć z zakresu elektrochemii i inżynierii powierzchni oraz podaje wykaz symboli. W rozdziale 1 omówiono potrzebę ochrony powierzchni ciał stałych oraz ogólny podział powłok. Szczególną uwagę zwrócono na podstawy procesów korozyjnych i sposobów ochrony powierzchni metali przed korozją. Rozdział 2 daje podstawy procesów elektrodowych oraz przedstawia szeregi — elektrochemiczny i galwaniczny. W rozdziale 3 stosunkowo dokładnie i szeroko przedstawiono podstawy korozji i sposoby jej zapobiegania. Podano najważniejsze formy niszczenia metali, rodzaje korozji, procesy w ogniwie korozyjnym, zasadę budowy i wykresy termodynamiczne Pourbaix, wykresy kinetyczne oraz mechanizm katalitycznego roztwarzania żelaza. Omówiono różne rodzaje ochrony elektrochemicznej metali, pasywność i pasywatory, transpasywność i mechanizm depasywacji, szkodliwe działanie wodoru oraz mechanizm biokorozji. Rozdział 4 poświęcono zasadom przygotowania powierzchni pod powłoki ochronne. W rozdziale 5 wydzielono i omówiono dość szczegółowo technologię i efektywność procesu polerowania elektrolitycznego i chemicznego, podając teorię mikrowygładzania w procesie elektropolerowania. W rozdziale 6 przedstawiono ogólne zasady stosowania poszczególnych rodzajów powłok metalowych i niemetalowych wraz z zarysem kierunków rozwoju technologii wytwarzania powłok. Podstawy teoretyczne otrzymywania powłok i własności dekoracyjne omówiono w rozdziale 7 pracy. Rozdział 8, największy rozdział skryptu, dotyczy przeglądu zasad wytwarzania oraz charakterystyki niemal wszystkich rodzajów powłok, poczynając od niemetalowych, a więc malarskich i lakierniczych oraz powłok z tworzyw sztucznych, poprzez powłoki konwersyjne i ceramiczne aż po powłoki metalowe otrzymywane różnymi metodami — od galwanicznej po metody zamurzeniowe, natryskowe, czy detonacyjne. W miarę możliwości podano także metody aplikacyjne, w przypadku powłok malarskich, oraz technologię pozostałych

powłok konwersyjnych, czy powłok metalowych. Rozdział 9 skryptu poświęcono w bardzo skrótowej formie badaniom jakości powłok ochronnych i dekoracyjnych, głównie malarskich i galwanicznych. Metodyka badań ujęta jest w odpowiednich normach, polskich bądź międzynarodowych. Ze względu na objętość/zawartość skryptu, z konieczności w rozdziale tym podano ogólny przegląd metod badawczych, nie wyczerpując zagadnienia. W ostatnim, rozdziale 10 skryptu w bardzo wielkim skrócie zwrócono uwagę na problemy ochrony środowiska naturalnego, ekologii i recyklingu.

Skrypt ma być podstawą przygotowania studentów Wydziału Mechanicznego różnych specjalności, na których przedmiot ten jest wykładany. Rosnąca w ostatnich latach liczba studentów oraz brak na polskim rynku wydawniczym podstawowej i dostępnej literatury z zakresu ochrony przed korozją oraz technologii powierzchni i powłok ochronnych spowodowały konieczność przygotowania niniejszej pracy. Wydaje się, iż skrypt niniejszy może być podstawą do teoretycznego przygotowania się studenta do wykonania ćwiczeń laboratoryjnych czy też przygotowania projektów z zakresu ochrony przed korozją i powłok ochronnych i dekoracyjnych. W tytule skryptu jest także „powierzchnia”, której właściwe przygotowanie jest podstawą efektywnej ochrony przed korozją. Istnieje bezwzględna konieczność kształcenia się w dziedzinach związanych z klęską korozji. Wiadomo bowiem, że wszystkie obserwowane przypadki przedwczesnego zniszczenia materiałów są powodowane przyczynami już obecnie dobrze znanymi i można tych zniszczeń unikać.

WAŻNIEJSZE (WYBRANE) POJĘCIA

Celka elektrochemiczna — naczynie elektrolityczne, zwane też komórką, z zanurzonymi w roztworze elektrolitu elektrodami, służące do badań elektrochemicznych.

Elektrolit — związek chemiczny lub substancja, która w roztworze (zwykle w wodzie) lub w stanie stopionym występuje przynajmniej częściowo w postaci naładowanych cząstek - jonów.

Elektrolizer — naczynie elektrolityczne z zanurzonymi w roztworze elektrolitu elektrodami, służące do przeprowadzania elektrolizy.

Energia swobodna — funkcja termodynamiczna $F = U-TS$, gdzie U jest energią wewnętrzną układu, T jest temperaturą absolutną, i S jest entropią.

Entalpia swobodna — funkcja termodynamiczna $G = H-TS$, gdzie H jest entalpią, T jest temperaturą absolutną, i S jest entropią; znana również jako *potencjał termodynamiczny*. Z równań $F = U-TS$ i $G = H-TS$ wynika, że dla procesów samorzutnych gdy entropia wzrasta do wartości maksymalnej, F i G maleją do wartości minimalnej, a po osiągnięciu stanu równowagi przestają się zmieniać. Zmiana entalpii swobodnej ΔG przedstawia pracę użyteczną, a zmiana energii swobodnej ΔF jest równa całkowitej ilości pracy wykonanej lub pobranej przez układ w danym procesie samorzutnym.

Kąpiel galwaniczna — roztwór elektrolitu stosowany do galwanicznej obróbki powierzchni.

Ładunek — jest to liczba elektronów na jednostkę powierzchni wpływająca z obwodu zewnętrznego, rozpoczynającego się przy potencjale, dla którego

ładunek jest zerowy i kończącego się na wybranym potencjale E . Koncepcję ładunku definiuje się dla elektrod w pełni polaryzowalnych; taki układ wytwarza się na granicy faz Hg na styku z roztworem soli metali alkalicznych.

Nadpotencjał — spotykany w polskiej literaturze jako nadnapięcie, jest to odchylenie potencjału elektrody od wartości równowagowej, $\eta = E - E_o$ przy przepływie prądu elektrycznego.

Ogniwo elektrochemiczne — układ elektrod, anody i katody, ustawionych w ten sposób, że całkowita reakcja utleniania-redukcji wytwarza siłę elektromotoryczną; dotyczy ogniw suchych, mokrych, standardowych, ogniw paliwowych, oraz ogniw na elektrolity stałe.

Polaryzacja — jest to odchylenie potencjału elektrody od wartości spoczynkowej $\eta = E - E(0)$ przy przepływie prądu elektrycznego.

Potencjał chemiczny — jest miarą pracy, która musi być wykonana, w stałych warunkach, w celu odwracalnego przeprowadzenia jednego mola nienaładowanych cząstek z wnętrza rozważanej fazy w stan gazowy o nieskończenie wielkim rozcieńczeniu, odpowiadający umownemu zeru w skali potencjałów chemicznych. Potencjał chemiczny μ_i^α cząstki i w fazie α jest określony zależnością

$$\mu_i^\alpha = - \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Potencjał elektrochemiczny — odnoszący się do cząstki i w fazie α jest zdefiniowany zależnością

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + n_i F \Phi^\alpha$$

gdzie:

$z_i F \Phi$ — jest dodatkową pracą elektryczną wykonaną przy przejściu ładunku e przez granicę faz,

$z_i F$ — jest ładunkiem odniesionym do jednego mola,

Φ^α — jest potencjałem wewnętrznym fazy α .

Potencjał równowagi E_o — jest to potencjał elektrody, gdy reakcja elektrochemiczna $M^{z+} + ze^- \leftrightarrow M$ jest w równowadze dynamicznej, tzn. gdy szybkość reakcji w obu kierunkach jest jednakowa. Zewnętrznie nie

obserwuje się przepływu prądu elektrycznego, a na powierzchni elektrody zachodzi stała wymiana ładunku w obu kierunkach, $i_k = i_a = i_o$ przy czym i_o jest gęstością prądu wymiany.

Potencjał spoczynkowy (mieszany) $E(0)$ — występuje wówczas, gdy podczas przebiegu na elektrodzie kilku niezależnych i nie będących w równowadze procesów elektrodowych nie obserwuje się przepływu prądu przez elektrodę ($\sum i_n = 0$, i_n - gęstość prądu dla procesu n).

Potencjał standardowy E° — jest to potencjał równowagi mierzony lub obliczony dla elektrody stykającej się z roztworem elektrolitu, w którym jeden lub więcej odpowiednich jonów wykazuje aktywność równą 1.

Potencjał wewnętrzny — jest to praca potrzebna do przeniesienia z nieskończoności do wnętrza fazy jednostkowego ładunku próbnego przez naładowaną powierzchnię pokrytą warstwą dipoli

$$\Phi = \psi + \chi$$

gdzie:

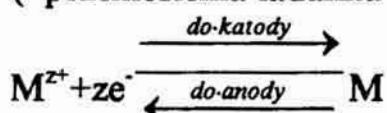
ψ - jest potencjałem zewnętrznym (wielkość elektrostatyczna),

χ - jest potencjałem powierzchniowym.

Powłoka — warstwa materiału wytworzona w sposób naturalny lub sztuczny albo nałożona sztucznie na powierzchnię przedmiotu wykonanego z innego materiału w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych.

Półogniwo — układ elektrochemiczny złożony przynajmniej z dwóch faz, z których jedna tzw. elektroda, jest przewodnikiem I rodzaju (elektronowym), druga zaś - przewodnikiem II rodzaju (jonowym).

Proces elektrodowy — składa się z jednej lub kilku reakcji przebiegających na elektrodzie, z których przynajmniej jedna jest reakcją przejścia (=przeniesienia ładunku - reakcja elektrochemiczna)

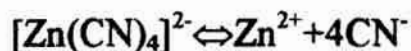


Równoważnik elektrochemiczny — masa [g] substancji wytworzonej lub zużytej w procesie elektrolizy ze 100% wydajnością prądową podczas przepływu wielkości elektrycznej równej 1 F (=96.487±1,6 C, 1 C = 1 A s).

Siła elektromotoryczna ogniwa (SEM) — różnica potencjałów (pojawiająca się na biegunach ogniwa) w wyniku reakcji na elektrodach, których suma daje reakcję zachodzącą w ogniwie. Entalpia swobodna reakcji określa wartość SEM ogniwa.

Szereg elektrochemiczny — szereg, w którym metale i inne substancje wymieniane są w kolejności ich reaktywności chemicznej lub potencjałów elektrodowych, od najbardziej reaktywnych do najmniej reaktywnych.

Związki kompleksowe — w galwanotechnice spotykane jako jony kompleksowe (zespolone), charakteryzują się tym, że z jonem centralnym związane są inne jony, przy czym ich liczba wynosi 4, 6 lub 8. Liczby te, zwane koordynacyjnymi, uzależnione są od przestrzennej budowy jonów kompleksowych. Poza tymi uprzywilejowanymi liczbami koordynacyjnymi spotyka się również liczbę 2, np. w kompleksowym cyjanku srebra $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ lub liczbę 3 w kompleksowym cyjanku miedziowym $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Najczęściej w galwanotechnice stosowane są kompleksowe cyjanki, których rozładowanie na katodzie poprzedza dysocjacja, przy czym mogą powstawać różne kompleksy. Kompleksowy cyjanocynkan o liczbie koordynacyjnej 4 dysocjuje:



Zahamowanie dysocjacji jonu $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ utrudnia jego rozładowanie na katodzie, czemu towarzyszy znaczna polaryzacja. Rozładowanie jonów cynkowych z dużą polaryzacją katodową (roztwory są stężone, a więc mają dużą przewodność) jest przyczyną doskonałej wgłębności kąpieli cyjankowych.

WYKAZ SYMBOLI

- a — aktywność; stała sieciowa
- a — linia równowagi reakcji wodoru (H^+/H_2) pod ciśnieniem 101325 Pa (na wykresach równowag elektrochemicznych)
- b — linia równowagi reakcji tlenu (O_2/H_2O) pod ciśnieniem 101325 Pa (na wykresach równowag elektrochemicznych)
- b_a, b_k — współczynniki równania Tafela
- c — stężenie roztworu elektrolitu
- c_s — stężenie roztworu nasyconego (jonami roztwarzanego metalu)
- c_b — stężenie jonów metalu w głębi roztworu elektrolitu
- d_k — odległość między „okładkami kondensatora”
- $d\varepsilon$ — odkształcenie powierzchniowe
- e^- — elektron (ładunek)
- f — współczynnik tarcia
- (g) — gaz; faza gazowa
- h — stała Plancka
- i — gęstość prądu reakcji (+ dla procesów utleniania, – dla procesów redukcji)
- i_a, i_k — gęstość prądu odpowiednio anodowego i katodowego
- i_b — początkowa gęstość prądu
- i_{kor} — gęstość prądu korozyjnego
- i_{gr} — gęstość prądu granicznego
- i_o — gęstość prądu wymiany
- k — stała szybkości
- k° — standardowa stała reakcji przejścia
- k_S — stała Sievert’a
- m — liczba wskazująca rząd
- m_1, m_2 — masa próbki odpowiednio, przed korozją i po korozji
- n — obroty bębna
- n_i — ilość substancji i -tej
- ppm — części na milion (mg/kg, cm^3/m^3 , itp.)

- r — promień bębna
 red — stan zredukowany
 (s) — ciało stałe
 t — czas
 t_s — czas roztwarzania do osiągnięcia stężenia c_s , s
 utl — stan utleniony
 z — liczba elektronów w reakcji elektrochemicznej; stopień utlenienia
 α — symbol odnoszący się do fazy stałej; współczynnik absorpcji; współczynnik przejścia
 β — symbol odnoszący się do fazy gazowej; stała reakcji (Tafela)
 γ — napięcie powierzchniowe
 γ_0 — napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika
 η — nadpotencjał; polaryzacja
 δ — grubość warstwy dyfuzyjnej
 λ — długość fali świetlnej; efektywność procesu elektropolerowania
 μ_i — potencjał chemiczny cząstki i -tej
 μ_2^0 — standardowy potencjał chemiczny fazy gazowej
 π — symbol odnoszący się do obszaru powierzchni
 σ_W — współczynnik Warburga charakteryzujący impedancję dyfuzji
 σ_{cg} — napięcie powierzchniowe między fazą ciekłą i gazową
 σ_{sg} — napięcie powierzchniowe między fazą stałą i gazową
 ρ — opór elektryczny właściwy, $\Omega \times \text{cm}$
 θ — współczynnik pokrycia
 θ^0 — pokrycie w warunkach standardowych
 Θ_i, Θ_r — kąty padania i odbicia promienia świetlnego
 ω — częstość kątowna
 A — pole powierzchni
 C — pojemność różniczkowa
 C_1, C_2 — stałe; pojemność
 C_{dl} — pojemność warstwy podwójnej
 C_G — pojemność warstwy Gouy'a
 C_H — pojemność warstwy Helmholtz'a
 D — współczynnik dyfuzji
 D_e — stała dielektryczna roztworu elektrolitu

- E — pole elektryczne; potencjał elektryczny
 E_a^o , E_k^o — potencjały standardowe, odpowiednio dla reakcji anodowej i katodowej
 E_o — potencjał równowagowy
 $E(0)$ — potencjał spoczynkowy
 E_z — potencjał ładunku zerowego
 F — stała Faraday'a (96487 A×s/mol)
 G — energia Gibbsa dla całego układu; entalpia swobodna
 ΔH — entalpia reakcji, energia aktywacji
 I — natężenie prądu elektrycznego
 I_{dlc} — prąd ładowania warstwy podwójnej
 I_{Fr} — prąd faradajowski
 I_t — prąd całkowity
 M — masa cząsteczkowa; roztwór molowy
 N — liczba elektronów Augera
 NEK — nasycona elektroda kalomelowa
 P — ciśnienie hydrostatyczne; moc
 R — stała gazowa (83143 W×s/K×mol); promień kuli; opór elektryczny
 S_k — powierzchnia „okładek kondensatora” utworzonego przez warstwę podwójną
 SEM — siła elektromotoryczna
 SEW — standardowa elektroda wodorowa
 T — temperatura bezwzględna, (t+273) K
 T_k — temperatura krytyczna
 U — energia wewnętrzna całego układu
 V — objętość całego układu; potencjał elektryczny
 W_{koh} — praca kohezji
 Y — moduł Young'a
 I, II, ... — stan utlenienia w danym związku
 [] — aktywność
 / — kontakt międzyfazowy

1. POWIERZCHNIA CIAŁA I JEJ OCHRONA PRZEZ POWŁOKI

1.1. Uwagi wstępne

W sensie matematycznym, powierzchnia jest tworem płaskim o zerowej grubości. Powierzchnia fizyczna jest zwykle tworem trójwymiarowym. W zależności od potrzeb, w modelowaniu powierzchni rzeczywistych będzie to twór dwu- lub trójwymiarowy. Powierzchnię materialną definiuje się jako układ materialny ciągły w postaci ograniczenia ciała poprzez zbiór punktów materialnych. W *inżynierii powierzchni*, której poważną część stanowi *technologia powierzchni i powłok*, wyróżnia się i definiuje również *powierzchnię nominalną*, *powierzchnię rzeczywistą*, *powierzchnię zaobserwowaną (zmierzoną)*, itd. [5, 6].

Powierzchnia metali po różnych obróbkach pozostaje w stanie nierównowazonym, występują liczne zakłócenia w sieci, zróżnicowanie wewnątrz materiału i w jego warstwie wierzchniej jest powodem niestabilności energetycznej powierzchni, która stykając się poza tym z otoczeniem może adsorbować cząstki, te z kolei mogą ulegać chemisorpcji, itp. Oddziaływania zewnętrzne w postaci np. prądu elektrycznego na powierzchnię takiego metalu powodują zasadniczą dekompozycję układu oraz zmianę właściwości i parametrów samej powierzchni. Może to być w odpowiedni sposób wykorzystywane, od polepszenia warunków obróbki metali, poprzez przeróbkę i produkcję różnych środków — od spożywczych po chemiczne — czy wreszcie analizę pęknięcia materiałów i skał, co może być wykorzystywane do przewidywania zjawisk przyrodniczych, jakimi są np. trzęsienia ziemi.

Ciała stałe dzieli się nieraz na przewodniki, półprzewodniki i izolatory. Obszar zainteresowań i badań elektrochemii zawiera się w przestrzeni pomiędzy elektronami i jonami. Przewodnikiem elektronów może być metal lub półprzewodnik, w którym nośnikami prądu są elektrony w paśmie przewodzącym lub dziury elektronowe w paśmie walencyjnym. W każdym z tych przypadków przewodnik elektronowy nazywa się elektrodą. Rodzaj przewodnictwa w elektrodzie nazywa się elektronowym. Po drugiej stronie granicy faz występują

jony. Przepływ prądu może odbywać się poprzez ruch jonów. Środowiskiem, w którym powstają i przepływają jony jest roztwór elektrolitu. Ten rodzaj przewodnictwa nazywa się przewodnictwem jonowym lub elektrolitycznym i odbywa się ono w fazie ciekłej.

Na granicy faz między ciałem stałym i roztworem występuje zawsze różnica potencjału elektrycznego. Tworzenie się skoku potencjału na granicy faz jest wynikiem różnicy w szybkości przekraczania jej przez różne naładowane cząstki, takie jak jony dodatnie, ujemne, czy elektrony. Granica faz między metalem elektrody i wodnym roztworem elektrolitu zachowuje się jak kondensator elektryczny, tzn. może akumulować ładunki elektryczne.

Elektroda, na której odbywa się utlenianie, nazywa się *anodą*, natomiast elektroda, na której następuje redukcja, nazywana jest *katodą*. Jeśli anodę i katodę zanurzyć we wspólnym roztworze elektrolitu, otrzymuje się *ogniwo galwaniczne*. Jest to tzw. ogniwo otwarte. Połączenie elektrod poza roztworem elektrolitu za pomocą przewodnika I rodzaju daje ogniwo zamknięte. Można zmierzyć różnicę potencjałów między elektrodami ogniwa. Ogniwo galwaniczne jest ogniwem elektrochemicznym, w którym prąd elektryczny uzyskiwany jest dzięki reakcjom elektrochemicznym. Reakcje elektrochemiczne zachodzące podczas pracy ogniwa oddają do otoczenia pracę elektryczną poprzez opór zewnętrzny. Jeśli natomiast elektrody zanurzone w roztworze elektrolitu zasilać z zewnętrznego źródła prądu, np. z ogniwa, to taki rodzaj oddziaływania nazywa się elektrolizą.

Wiele procesów przemysłowych przebiega w warunkach adsorpcji lub chemisorpcji. Adsorpcja jest zatem właściwością różnego rodzaju cząstek, elektroaktywnych lub obojętnych, do adsorbowania się na powierzchni elektrody, tzn. tworzenia pewnego typu wiązania z materiałem elektrody. Rola adsorbowanych cząstek sprowadza się do przyspieszenia albo spowolnienia szybkości reakcji, a w przypadkach szczególnych może prowadzić do całkowitej zmiany przebiegu reakcji w procesie elektrolizy. Istotnymi przykładami wykorzystania adsorpcji w technologii elektrochemicznej są elektrokataliza, hamowanie korozji oraz sterowanie procesami nakładania powłok galwanicznych poprzez dodatki organiczne, czy wprowadzanie zmian w elektrosyntezie organicznej.

Trudno jest jednoznacznie zdefiniować pojęcie *technologii powierzchni*, ponieważ nie zawsze jest to technologia służąca przygotowaniu powierzchni pod powłoki. W niektórych przypadkach, jak np. podczas procesu *elektropolero-*

wania, powierzchnia może być również kształtowana, bez potrzeby nanoszenia powłok ochronnych czy dekoracyjnych. Zwykle jednak, *technologia powierzchni i powłok* nie obejmuje wytwarzania i kształtowania powierzchni. W technologii powierzchni i powłok stosuje się zabezpieczenia antykorozyjne, dekoracyjne i inne przy użyciu metali, tlenków/kompleksów/kompozytów lub niemetalu (farby, lakiery, tworzywa sztuczne i naturalne). Ochronie lub ozdobie podlegają zarówno metale i stopy jak i niemetalu, kompozyty, tworzywa naturalne i sztuczne. Ze względu na olbrzymią różnorodność technik przygotowania i ochrony podłoża, treść skryptu dotyczy głównie ochrony podłożu metalowych ze znacznym rozszerzeniem także na inne materiały (drewno, beton, tworzywa sztuczne) przy pokrywaniu ich farbami, lakierami, czy innymi tworzywami.

1.2. Podstawowe metody ochrony metali przed korozją

Ograniczając ochronę przed korozją do metali, można wyróżnić pięć zasadniczych sposobów:

- dobór metali o znacznej pasywności, np. Ni, Ti, Zr,
- stosowanie odpowiednich dodatków stopowych w stopach metali, np. Cr, Ni,
- ochrona przy pomocy inhibitorów korozji (pasywatorów),
- stosowanie powłok ochronnych, metalowych, konwersyjnych, organicznych itp.,
- stosowanie ochrony *elektrochemicznej*, w tym w szczególności ochrony:

— *katodowej*, polegającej na przesunięciu potencjału chronionego przedmiotu lub obiektu w kierunku potencjałów bardziej ujemnych,

— *anodowej*, polegającej na przesunięciu potencjału chronionego przedmiotu lub obiektu w kierunku potencjałów bardziej dodatnich — dotyczy tylko metali/stopów pasywujących się w określonym ośrodku korozyjnym,

— *protektorowej*, lub jej odmiany zwanej także *drenażową*.

Wiele z użytych w tym punkcie pojęć jest zdefiniowanych i wyjaśnionych w dalszej części pracy. Powłoki należą do najszerszej stosowanych środków ochrony przed korozją nie tylko metali ale bardzo licznej grupy innych materiałów niemetalowych.

1.3. Ogólny podział powłok

Próbie zdefiniowania pojęcia *powłoki* przedstawiono na wstępie w *Wykazie ważniejszych pojęć* niniejszej pracy. W literaturze jak i w Polskich Normach używane jest jeszcze zamiennie pojęcie *pokrycia*, zwłaszcza w odniesieniu do powłok malarskich. W niektórych przypadkach trudno jest rozgraniczyć powłokę od *warstwy wierzchniej* (pojęcia znanego w technologii budowy maszyn), np. jeżeli rozważa się przyrostowe warstwy dyfuzyjne. ASM (*American Society for Metals/Materials*) wyróżnia i definiuje *powłoki dyfuzyjne* jako „powłoki stopowe wytwarzane z użyciem energii cieplnej na materiale bazowym/powierzchni” [28, 35] i dlatego autor włącza je do niniejszego opracowania.

Pokrywanie powierzchni materiałów konstrukcyjnych różnymi rodzajami powłok ochronnych należy do najskuteczniejszych metod ochrony przed korozją oraz pozwala na uzyskanie odpowiednich efektów dekoracyjnych, nadanie właściwości ślizgowych, przeciwcieniowych, świetlnych, itd. W tym celu stosuje się powłoki metalowe, powłoki konwersyjne, powłoki niemetalowe — ceramiczne, powłoki kompozytowe, powłoki organiczne — malarskie, lakiernicze, z tworzyw sztucznych nakładane na metale i stopy (stale, żeliwa, metale kolorowe), drewno, tworzywa sztuczne, betony, tynki, itd. [5-8, 11, 12, 15, 21, 24, 31, 32, 37, 41, 44, 45].

Stosuje się różne kryteria podziału powłok, jednym z ważniejszych jest podział pod względem ich przeznaczenia. Wyróżnia się zatem powłoki:

- *ochronne* służące do ochrony czasowej lub trwałej,
- *dekoracyjne*, dawniej zwane ozdobnymi,
- *ochronno-dekoracyjne*, czyli powłoki zabezpieczające przedmiot przed korozją i lekkimi uszkodzeniami mechanicznymi, nadające powierzchni estetyczny wygląd,
- *techniczne*, służące do nadania wyrobowi określonych właściwości fizycznych, mechanicznych, elektrycznych, czy termicznych; mogą to być powłoki poprawiające właściwości trybologiczne, zabezpieczające przed dyfuzją, poprawiające zdolność lutowania, służące do odtworzenia pierwotnego wyglądu lub kształtu (regeneracyjne), powłoki katalityczne — służące do zmiany szybkości zachodzenia reakcji w stykającym się z nimi ośrodku gazowym, lub do obniżenia bądź podwyższenia temperatury ich zachodzenia, czy powłoki optyczne — służące zwiększeniu połysku, przeciwodblaskowe, pochłaniające lub

odbijające wybrane zakresy promieniowania, w tym szczególnie widzialnego, przeciwdziałające osadzaniu się kurzu, par gazów i inne.

Dwie podstawowe grupy powłok — metalowe i organiczne — należą do najczęściej stosowanych w technice rodzajów powłok antykorozyjnych. Mają one za zadanie ochronę metalu podłoża przed niszczącym oddziaływaniem środowiska korozyjnego. Ochrona ta może polegać na wytworzeniu szczelnej bariery oddzielającej pokrywany metal od środowiska, jak również na oddziaływaniu elektrochemicznym między podłożem i metalem powłoki. Ze względu na to oddziaływanie, powłoki metalowe można podzielić na *anodowe*, *katodowe* i *pasywujące*.

Powłoki anodowe tworzą metale łatwiej korodujące w danych warunkach niż metal podłoża, tzn. potencjał elektrochemiczny powłoki jest bardziej ujemny niż potencjał chronionego metalu podłoża. Ma to istotne znaczenie w przypadku uszkodzenia takiej powłoki, gdyż w powstałym ogniwie galwanicznym rozтворzeniu ulegnie metal powłoki, a odsłonięte podłoże będzie stanowiło nierozpuszczającą się katodę.

Powłoki katodowe tworzą metale posiadające w danych warunkach potencjał elektrochemiczny bardziej dodatni niż potencjał metalu podłoża. Powłoka katodowa spełnia swoje zadanie jedynie wówczas, gdy jest całkowicie szczelna, bez pęknięć i odprysków. Uszkodzenie takiej powłoki spowoduje w środowisku korozyjnym intensywną korozję metalu podłoża, stanowiącego w tym przypadku anodę w powstałym ogniwie galwanicznym.

Powłoki pasywujące (lub *katodowe* powodujące *pasywność anodową* podłoża) tworzą metale, których porowate powłoki wywołują, poprzez oddziaływanie elektrochemiczne, pasywność anodową metalu podłoża w miejscach nieszczelności powłoki. W ten sposób oddziałuje np. cienka powłoka miedziana na stali odpornej na korozję, czy też powłoka platynowa na podłożu tytanowym.

Powłoki metalowe nanosi się na podłoże następującymi metodami: elektrochemiczną/galwaniczną, zanurzeniową, natryskiem, przez naporowywanie, przez nawalcowanie, metodą wybuchową/detonacyjną a także dyfuzyjnie i poprzez redukcję chemiczną z soli metalu. Powłoki metalowe pokrywane są czasem dodatkowo powłokami organicznymi.

Powłoki konwersyjne wytwarza się metodami chemicznymi lub elektrochemicznymi na powierzchni stali, żeliwa, aluminium, cynku, kadmu itd. Istota procesu polega na reakcji chemicznej metalu podłoża z odpowiednim

odczynnikiem, w wyniku której powstaje cienka warstewka tlenku lub soli — fosforanu, szczawianu czy chromianu tego metalu — ściśle przylegająca do chronionego metalu. Powłoki te stanowią dobrą warstwę podkładową pod powłoki organiczne.

Powłoki organiczne są najszerzej rozpowszechnionym rodzajem powłok. Zalicza się do nich *powłoki lakierowe/malarskie*, *powłoki z tworzyw sztucznych* i *powłoki oraz wykładziny gumowe*.

Powłoki lakierowe otrzymuje się przez zestalenie ciekłych wyrobów lakierowych naniesionych na powierzchnię chronionego podłoża. Istnieje bardzo wiele metod nanoszenia powłok lakierowych, od malowania pędzlem po malowanie natryskowe, zanurzeniowe itd. Różne rodzaje powłok lakierowych stosuje się do różnych warunków eksploatacji gotowego wymalowania. Klasyfikacja powłok obejmuje powłoki zewnętrzne, odporne na działanie warunków atmosferycznych, wewnętrzne, elektroizolacyjne itd. Poszczególne rodzaje powłok mogą dzielić się na różne typy pokryć, jak np. olejne, grafitowe, akrylowe, nitrocelulozowe, fenolowe, poliwinylowe, poliuretanowe, bitumiczne, krzemooorganiczne itp. w zależności od typu użytej substancji błonotwórczej do wytwarzania lakieru.

Powłoki z tworzyw sztucznych wytwarza się z proszków, past, ciekłej żywicy lub z mieszaniny tworzywa z rozpuszczalnikami czy plastyfikatorami tworzyw termoplastycznych, chemoutwardzalnych, czy termoutwardzalnych. Najczęściej stosowanymi tworzywami są: polietylen, polipropylen, polichlorek winylu, poliamidy powłokowe, policzterofluoroetylen, a także żywice epoksydowe i poliestrowe. Powłoki z tworzyw sztucznych można otrzymać przez zanurzenie pokrywanych przedmiotów, metodą fluidyzacyjną, przez natrysk płomieniowy i elektrostatyczny, a także i innymi metodami, jak pokrywanie elektroforetyczne, bębnowe, formujące (wytwarzanie powłok na wstędze nośnika) itd.

Powłoki gumowe otrzymuje się w sposób podobny jak powłoki z tworzyw sztucznych. Tylko wykładziny gumowe wytwarza się na drodze przyklejania gotowego arkusza zwulkanizowanej gumy do powierzchni podłoża.

Powłoki nieorganiczne obejmują emalie, wszelkiego rodzaju wykładziny ceramiczne oraz powłoki cementowe. Emalie są to szkliwa otrzymane przez stapianie naturalnych materiałów skalnych z topnikami i innymi dodatkami wywołującymi np. efekty barwne itd. Wykładziny ceramiczne tworzą płytki lub cegły z naturalnych materiałów lub sztucznych materiałów ceramicznych,

układane na specjalnym spoiwie cementowym. *Emalie* służą do pokrywania powierzchni przedmiotów ze stali, a także metali kolorowych i stopów. Szklwieniu poddawane są także powierzchnie materiałów ceramicznych, posiadających po wypaleniu porowatą strukturę.

Powłoki cementowe wytwarza się przez nanoszenie zawiesiny wodnej cementu portlandzkiego, nieraz także z różnymi dodatkami, na powierzchnię chronionego materiału konstrukcyjnego. W ten sposób można zabezpieczyć przed korozją na pewien okres czasu stal zbrojeniową, budowlane konstrukcje stalowe, itp.

W bardzo wielu przypadkach nakładane powłoki spełniają inne funkcje niż zabezpieczenie przed korozją lub też ta inna rola powłok jest połączona z ich funkcją przeciwkorozyjną. W technice stosuje się powłoki, których zadaniem jest głównie zwiększenie lub zmniejszenie twardości, gładkości, odporności na ścieranie, przyczepności materiałów organicznych, np. tworzyw sztucznych, itp. Powłoki do celów elektrotechnicznych mają za zadanie zwiększenie lub zmniejszenie natężenia przepływającego prądu elektrycznego poprzez stykające się powierzchnie przewodników elektrycznych. Powłoki organiczne mają też za zadanie tłumienie drgań elementów metalowych czy np. uszczelnianie połączeń (pojazdy samochodowe), albo też wytwarzanie izolacji termicznej (pojazdy kosmiczne), itd.

W przemyśle meblarskim i budownictwie szerokie zastosowanie znalazły laminaty ozdobne do wytwarzania twardych, dekoracyjnych powłok na płyty stolarskie.

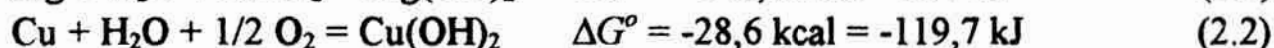
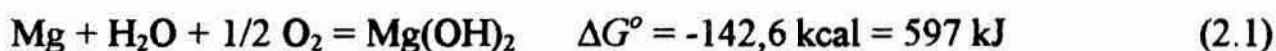
Wszelkie wyroby użytkowe, urządzenia, maszyny, konstrukcje stalowe i budowlane podlegają zatem pokrywaniu różnymi powłokami lub wykładzinami. Dla konstruktora lub technologa bardzo ważna jest znajomość funkcji oraz podstawowych zasad doboru powłok, ich wytwarzania i eksploatacji. W tym celu niezbędne jest poznanie podstaw korozji, technik przeciwkorozyjnych oraz zasad przygotowania powierzchni pod powłoki ochronne i dekoracyjne.

2. POTENCJAŁY ELEKTRODOWE

Potencjał elektrody definiuje się jako siłę elektromotoryczną ogniwa (SEM) złożonego z danej elektrody i odpowiedniej elektrody porównawczej. Jako elektrodę porównawczą wybiera się zwykle standardową elektrodę wodorową (SEW), dla danej temperatury.

2.1. Energia swobodna i równanie Nernsta

Tendencję do zajścia reakcji chemicznej, w szczególności reakcji metalu z otoczeniem pod stałym ciśnieniem wyraża zmiana energii swobodnej (potencjału termodynamicznego) ΔG [10, 41]. Im wartość ta jest bardziej ujemna, tym metal wykazuje większą skłonność do reakcji ze środowiskiem. Jako przykład mogą posłużyć reakcje magnezu i miedzi z wodą w temperaturze 25°C:



Porównując wartości ΔG° obu reakcji można stwierdzić, że z punktu widzenia termodynamicznego skłonność magnezu do reakcji z wodą jest dużo większa niż miedzi. Jednakże duża ujemna wartość ΔG° niekoniecznie oznacza dużą szybkość utleniania metalu, na co mogą mieć wpływ również czynniki kinetyczne reakcji. Jeżeli ΔG° reakcji metalu ze środowiskiem jest wartością dodatnią, to można powiedzieć, że metal w środowisku wodnym nie utlenia się, np.:



Skłonność metalu do utleniania może być wyrażona również za pomocą siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa elektrochemicznego, występującego w procesie. Zmiana potencjału termodynamicznego reakcji utleniania ΔG odpowiada wielkości energii elektrycznej reakcji i wyraża się wzorem:

$$\Delta G = -zFE \quad (2.4)$$

gdzie:

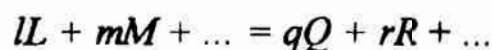
z - liczba elektronów, lub liczba ładunkowa reakcji ogniwa,

F - stała Faradaya (96.484 C/mol),

E - siła elektromotoryczna ogniwa.

Potencjał elektrodowy metalu zanurzonego w roztworze elektrolitu, zawierającego jego własne jony, jest odwracalny. Potencjały elektrodowe metali w roztworach ich jonów o aktywności równej 1 w temperaturze 25°C nazywa się standardowymi. Potencjały te mierzy się względem standardowej elektrody wodorowej, której potencjał przyjęto umownie za równy zero.

Mozna wyprowadzić równanie, wyrażające SEM ogniwa w funkcji stężenia reagentów i produktów reakcji:



tj. l moli substancji L plus m moli substancji M daje q moli substancji Q ...

Odpowiadająca zmiana entalpii swobodnej, ΔG dla tej reakcji wyniesie:

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R + \dots) - (lG_L + mG_M + \dots) \quad (2.5)$$

gdzie: G_Q odpowiada molarnej entalpii swobodnej substancji Q , itd. Entalpię swobodną ($G = H - TS$) nazywa się również energią swobodną Gibbsa lub potencjałem termodynamicznym.

Dla warunków standardowych, przyjmując symbol G° , otrzymuje się:

$$\Delta G^\circ = (qG_Q^\circ + rG_R^\circ + \dots) - (lG_L^\circ + mG_M^\circ + \dots) \quad (2.6)$$

Niech a_L będzie stężeniem skorygowanym lub ciśnieniem substancji L , zwanym dalej aktywnością. Dla substancji L otrzymuje się:

$$l(G_L - G_L^\circ) = lRT \ln a_L = RT \ln a_L^l \quad (2.7)$$

gdzie:

R - stała gazowa (8,314 J/deg mol),

T - temperatura (deg C + 273,16).

Odejmując (2.6) od (2.5) i uwzględniając odpowiednio aktywności a , otrzymuje się:

$$\Delta G - \Delta G^{\circ} = RT \ln [(a_Q^q \times a_R^r \times \dots)/(a_L^l \times a_M^m \times \dots)] \quad (2.8)$$

W stanie równowagi, reakcja utleniania nie zachodzi, $\Delta G = 0$, a więc

$$[(a_Q^q \times a_R^r \times \dots)/(a_L^l \times a_M^m \times \dots)] = K \quad (2.9)$$

gdzie K jest stałą równowagi tej reakcji. Zatem

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln K \quad (2.10)$$

Z drugiej strony, jeśli wszystkie aktywności reagentów i produktów są jednostkowe, wyrażenie logarytmiczne się zeruje

$$(\ln K = \ln 1 = 0) \text{ i } \Delta G = \Delta G^{\circ}, \Delta G = -zEF, \Delta G^{\circ} = -zE^{\circ}F$$

czyli E° jest siłą elektromotoryczną (SEM) reagentów i produktów w stanie standardowym (aktywności = 1). Odnosząc to do (2.5) otrzymuje się:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_Q^q \times a_R^r \times \dots}{a_L^l \times a_M^m \times \dots} \quad (2.11)$$

Jest to równanie Nernsta, które wyraża SEM ogniwa w funkcji aktywności produktów i reagentów. Siła elektromotoryczna jest zawsze sumą algebraiczną potencjałów dwu elektrod, zatem oblicza się potencjał każdej elektrody oddzielnie, np. dla reakcji:



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Zn})}{(\text{Zn}^{2+})} \quad (2.13)$$

gdzie:

(Zn^{2+}) - aktywność jonów cynku=(molarność×współczynnik aktywności)

(Zn) - aktywność metalicznego cynku=1 (z definicji*)

$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ - standardowy potencjał półogniwa cynkowego (potencjał równowagi cynku na styku z Zn^{2+} przy jednostkowej aktywności).

* Uwaga: z definicji aktywność czystych metali oraz wody = 1

Przy przejściu z logarytmów normalnych na dziesiętne, wartość współczynnika RT/F mnoży się przez 2,303. Mając $R=8,314 \text{ J/deg}\times\text{mol}$, $T=298,16 \text{ K}$, $F=96.484 \text{ C/mol}$, w temperaturze 25°C , $2,303\times(RT/F)= 0,0592 \text{ V}$ i jest to współczynnik, który pojawia się często w wyrażeniach dotyczących potencjału lub SEM.

2.2. Elektroda wodorowa i inne elektrody odniesienia

Arbitralnie zakłada się, że potencjał standardowy reakcji [10, 26]



jest równy zeru we wszystkich temperaturach. Zatem

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{(\text{H}^+)^2} \quad (2.15)$$

przy aktywności jonów wodorowych i ciśnieniu cząsteczkowym gazowego wodoru równych jedności, otrzymuje się potencjał elektrody wodorowej równy zeru, który jest potencjałem standardowym tej elektrody.

Drugą elektrodą uczestniczącą często w procesach korozyjnych jest elektroda tlenowa



Potencjał elektrody ustala się na podstawie pomiaru różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą badaną a elektrodą odniesienia. Jako elektrody odniesienia, obok standardowej elektrody wodorowej (SEW), stosuje się również inne elektrody charakteryzujące się większą dogodnością stosowania. Potencjał elektrody wodorowej mierzy się zanurzając płytkę z platyny pokrytą czernią platynową w nasyconym roztworze KCl obmywaną wodorem gazowym przy normalnym ciśnieniu, albo elektrodą szklaną, której potencjał jest odwracalny w stosunku do jonów wodorowych.

Różnicę potencjałów między elektrodą badaną i elektrodą odniesienia mierzy się w obwodzie kompensacyjnym bez pobierania prądu z badanego ogniwa. Na granicy zetknięcia dwu elektrolitów badanego ogniwa tworzy się, jako wynik różnej ruchliwości ich jonów, potencjał dyfuzyjny. Aby zmniejszyć jego wartość, stosuje się mostek elektrolityczny (klucz) wypełniony

najczęściej roztworem KCl, ponieważ ruchliwości jonów K^+ i Cl^- są bardzo zbliżone. W Tabelicy 2.1 podano potencjały kilku częściej stosowanych

Tablica 2.1. Potencjały częściej stosowanych elektrod odniesienia [10, 44]

Elektroda	Skład	Potencjał elektrody względem SEW, V	Współczynnik temperaturowy [mV/°C]
Kalomelowa nasycona	Hg, $Hg_2Cl_{2(s)}$ / $KCl_{(nasyc)}$	+0,2446	-0,76
Kalomelowa 0,1 M	Hg, $Hg_2Cl_{2(s)}$ / $KCl_{(0,1 M)}$	+0,3338	-0,07
Siarczanowo-rtęciowa	Hg, $HgSO_{4(s)}$ / $K_2SO_{4(0,1 M)}$	+0,6601	-0,80
Siarczanowo-miedziowa nasycona	Cu/ $CuSO_{4(nasyc)}$	+0,320	-

elektrod. Z wyjątkiem roztworów silnie kwaśnych i silnie alkalicznych (duża ruchliwość jonów H^+ i OH^- w porównaniu z innymi jonami) wartości potencjałów dyfuzyjnych są małe. Porównanie niektórych ważniejszych potencjałów można również przedstawić w postaci zestawienia ich na osi względem standardowej elektrody odniesienia (rys. 2.1).

Standardowa elektroda wodorowa	-1,8	-1,4	-1,0	-0,6	-0,2	0	0,2	0,6	1,0	
Hg-HgO-KOH			-0,8	-0,6	-0,4	-0,11	0	0,2	0,4	0,6
Ag-AgCl M/10 KCl			-0,8	-0,6		-0,292	0	0,2	0,4	
Hg-Hg ₂ Cl ₂ M/10 KCl			-1,0	-0,8	-0,6	-0,34	-0,2	0	0,2	0,4
Hg-Hg ₂ Cl ₂ -1M KCl			-0,8	-0,6		-0,285	0	0,2	0,4	
Hg-Hg ₂ Cl ₂ -nasyc. KCl						-0,239				
Zn-ZnCl ₂ +NH ₄ Cl	-0,2	0	0,2	0,4	0,6	+0,83	1,0	1,2	1,4	1,6
Hg-Hg ₂ SO ₄ -SO ₄ ²⁻						+0,61				
			0	0,2	0,4		0,8	1,0		

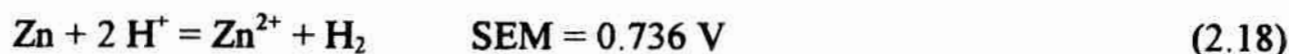
Rys. 2.1. Zestawienie porównawcze potencjałów częścię stosowanych elektrod odniesienia, wg N.C. Cahoon'a [4, 10]

2.3. Potencjał konwencjonalny

Standardowy potencjał utleniania metalu, np. cynku, odnosi się do siły elektromotorycznej ogniwa [44], w którym drugą elektrodą jest standardowa elektroda wodorowa SEW:

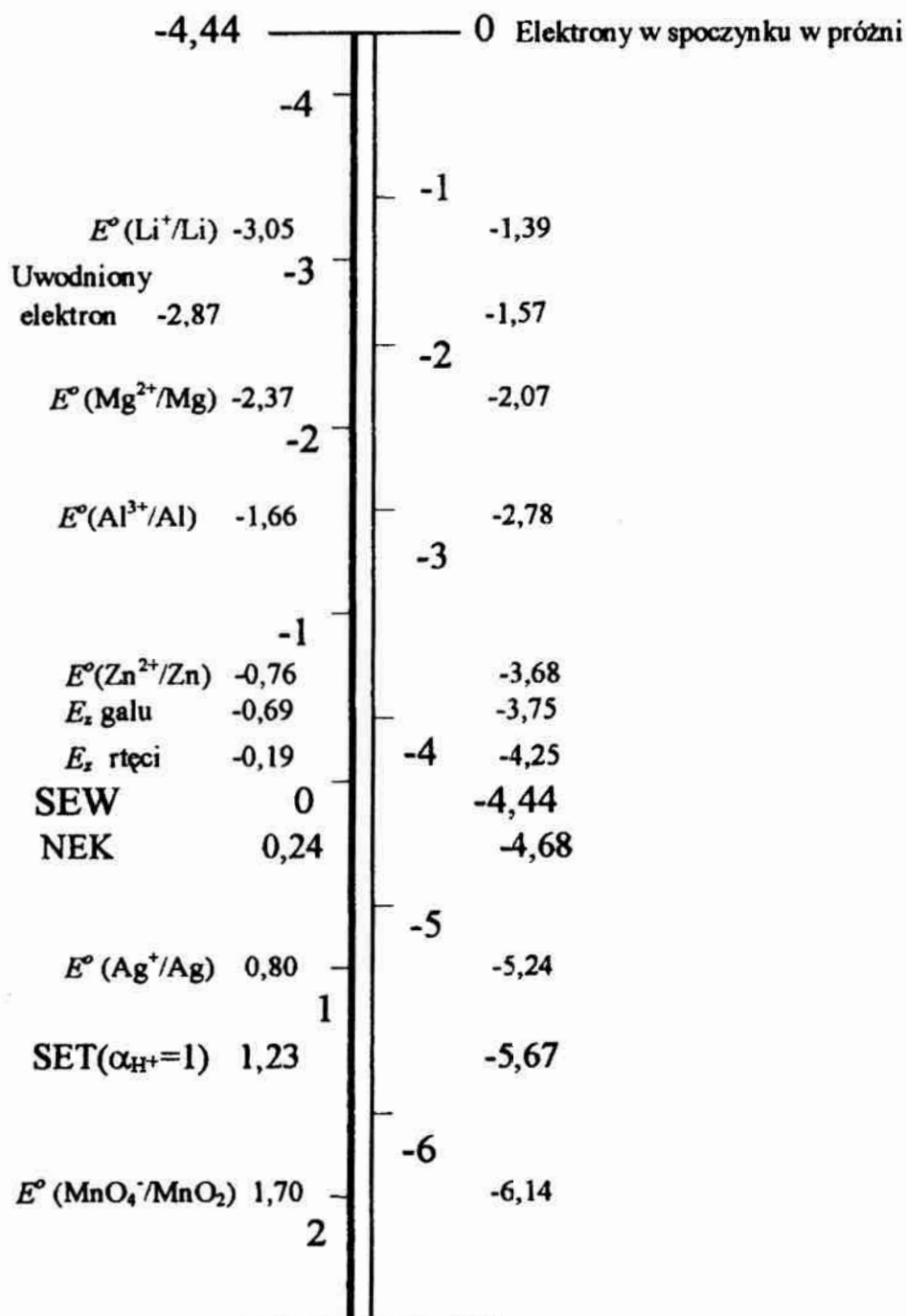


Odpowiednią reakcję można zapisać:

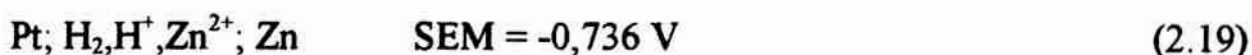


Energia swobodna $\Delta G^\circ = -0,736 \times 2F$ [J], przy czym znak minus wskazuje na termodynamiczną możliwość zajścia tej reakcji. Z drugiej strony, dla ogniwa:

Skala elektrochemiczna/V Skala fizyczna/eV
(Skala potencjału absolutnego) = -(Skala fizyczna)
 $E(\text{abs})/V = E(\text{SEW})/V + 4,44$



Rys. 2.2. Konwersja względnych potencjałów elektrodowych na energię elektronową dla układów wodnych; E_z - potencjał ładunku zerowego, SEW - standardowa elektroda wodorowa, NEK - nasycona elektroda kalomelowa, SET - standardowa elektroda tlenowa [10]



odpowiadająca reakcja to $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 = \text{Zn} + 2\text{H}^+$, siła elektromotoryczna jest ujemna, ΔG° natomiast dodatnia. Widać więc, że standardowy potencjał utleniania ma znak przeciwny do standardowego potencjału redukcyjnego.

Przyjęto, że potencjał redukcyjny reakcji elektrodowej nazywa się potencjałem. Potencjał reakcji utleniania nazywa się często potencjałem korozyjnym.

Potencjały elektrodowe wyrażane w skali elektrochemicznej względem określonej elektrody odniesienia można porównać ze skalą fizyczną, co przedstawiono na rys. 2.2 [10].

Pokazany na rys. 2.2, potencjał ładunku zerowego E_z , jest jedną z ważniejszych wielkości w elektrochemii, i nie jest omawiany w tym opracowaniu.

2.4. Pomiar potencjału pojedynczej elektrody

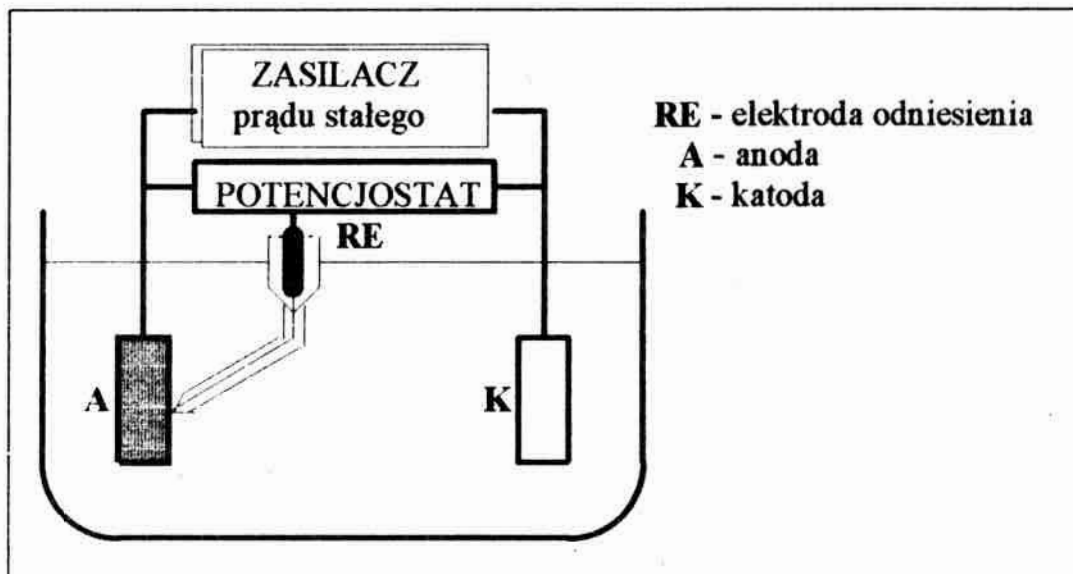
Szereg elektrochemiczny metali może być użyty do oceny tendencji do wystąpienia określonej reakcji, nie dając informacji odnośnie szybkości przebiegu reakcji. Nie jest zatem możliwe z punktu widzenia termodynamiki, określenie energii potrzebnej do przeprowadzenia reakcji przy określonej szybkości [4, 10]. Przykładem może być potencjał równowagowy związany z elektrolizą wody, wynoszący $-1,229 \text{ V}$ w temperaturze 25°C . W celu przeprowadzenia elektrolizy przy określonej szybkości, konieczne jest przyłożenie napięcia pomiędzy elektrodami znacznie przekraczającego potencjał równowagi, ponieważ wytwarzanie wodoru i tlenu nie jest procesem równowagowym. Wiadomo na przykład, że różnica potencjałów pomiędzy biegunami ogniwa maleje, gdy zaczyna płynąć prąd wyładowania. Nadpotencjał wymagany do przejścia prądu jest przynajmniej w części spowodowany spowolnieniem przenoszenia ładunku przy powierzchni elektrody. Związane jest to z kinetyką procesów elektrochemicznych przenoszenia ładunku i wpływa na odpowiednie doświadczalne projektowanie pomiarów. W tym celu bardzo istotną rolę odgrywa *elektroda odniesienia*.

Napięcie na końcówkach elektrolizera jest zawsze sumą napięć wszystkich źródeł efektów odwracalnych i nieodwracalnych. Stosuje się zatem specjalne techniki badawcze w celu rozdzielenia całkowitego potencjału komórki elektrolitycznej na potencjały składowe. Na rys. 4.5 pokazano celkę

elektrochemiczną, w której oprócz anody i katody, występuje trzecia elektroda, połączona poprzez potencjostat z anodą. Płynne/ciekłe połączenie pomiędzy trzecią elektrodą i pozostałą częścią celki wykonuje się poprzez niewielką kapilarę, zwaną *kapilarą Luggina*, której końcówkę umieszcza się tuż przy powierzchni elektrody roboczej, tj. anody, lub katody. Ponieważ prąd elektryczny nie przepływa przez obwód trzeciej elektrody, odczytany potencjał na potencjometrze może być zapisany jako:

$$E_{A-3el}^{cel} = E_{A-3el}^{term} + \eta_{pow}^A \quad (2.20)$$

Dla ścisłości należy zauważyć, że pozostałe trzy składniki nadpotencjału po prawej stronie wzoru (2.20) zostały pominięte. Pomiary doświadczalne z użyciem 3-elektrodowej celki stosuje się do badania kinetyki elektrochemicznej związanej z reakcją na powierzchni elektrody roboczej, w tym przypadku anody. Katoda w tym przypadku (rys. 2.3) zwana jest *przeciwelektrodą*, natomiast trzecia elektroda zwie się *elektrodą odniesienia*.



Rys. 2.3. Celka elektrochemiczna - stanowisko badawcze 3-elektrodowe

Elektrody odniesienia są więc „półogniwami”, które dzięki swym właściwościom są bardzo wygodne w stosowaniu. Elektrody odniesienia powinny być zatem „odwracalne”, tak aby niezbyt pewna równowaga w obwodzie potencjometrycznym nie wpływała zasadniczo na stan równowagi. Co więcej, potencjał na granicy faz pomiędzy elektrodami odniesienia i roboczą może być

zminimalizowany poprzez odpowiedni dobór składników elektrody. Przykładem może być elektroda wodorowa z roztwarzalnym gazowym wodorem, czy elektroda metalowa drugiego rodzaju (M/MX/X) z dobrze rozpuszczalną solą metalu.

2.5. Szereg elektrochemiczny i galwaniczny

W elektrochemii technicznej lub przemysłowej wyróżnia się dwa rodzaje szeregów metali: szereg napięciowy lub elektrochemiczny, oraz szereg galwaniczny. Pierwszy z nich oparty jest na potencjałach standardowych i dotyczy czystych metali w roztworach soli — natomiast drugi został utworzony dla metali i stopów technicznych w różnych środowiskach. Warto również dodać, że utworzono także szereg pasywacyjny metali (zob. Tabl. 3.4) [10] dotyczący możliwości i tendencji pasywacyjnych ważniejszych metali w roztworze chlorku sodu.

Oba szeregi, elektrochemiczny i galwaniczny, tworzone są w odniesieniu do standardowej elektrody wodorowej (SEW), dla której przyjęto potencjał elektrodowy reakcji za równy zero. To pozwala uporządkować inne elektrody. Powstał w ten sposób szereg napięciowy metali (Tabl. 2.2), zwany też szeregiem Volty, szeregiem elektrochemicznym, albo szeregiem potencjałów standardowych reakcji elektrodowych [37, 44, 45].

Jak widać z Tablicy 2.2, metale takie jak lit, potas, wapń oraz sód mają wysokie ujemne potencjały elektrodowe, a tym samym wysoką tendencję do utraty elektronów (utlenianie). Metale takie, jak srebro, platyna i złoto mają dodatnie potencjały elektrodowe i wykazują małą tendencję do przejścia do roztworu. Odporne są zatem na korozję elektrochemiczną. Ustawione w takiej kolejności tworzą szereg elektrochemiczny o następujących cechach:

- 1 - wyższy ujemny potencjał elektrochemiczny wskazuje na większą tendencję metalu do tworzenia jonów dodatnich i tym samym przejścia do roztworu,
- 2 - metal stojący wyżej w szeregu, tj. posiadający wyższy potencjał ujemny wymieni metal stojący niżej w szeregu; na przykład, płytka stalowa zanurzona w roztworze siarczanu miedzi wymieni jony Cu^{2+} z roztworu i pokryje się miedzią metaliczną,
- 3 - wszystkie metale powyżej wodoru w szeregu zastąpią wodór swoim jonem; jest to zjawisko roztwarzania się metalu w kwasach przy wydzielaniu gazowego wodoru; metale takie nazywa się „nieszlachetnymi”.

Tablica 2.2. Szereg elektrochemiczny/standardowe potencjały elektrodowe reakcji

L.p	Proces elektrodowy	Potencjał standardowy E° , V w temp. 25°C	L.p.	Proces elektrodowy	Potencjał standardowy E° , V w temp. 25°C
1	2	3	1	2	3
1	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045	26	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0,342
2	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,925	27	$\text{Mn}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-0,283
3	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2,923	28	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
4	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	29	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
5	$\text{Sr}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2,89	30	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
6	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	31	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
7	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714	32	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
8	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2,52	33	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$	0,000
9	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37	34	$\text{Sb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Sb}$	+0,10
10	$\text{Am}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Am}$	-2,23	35	$\text{Bi}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	+0,10
11	$\text{Th}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Th}$	-1,90	36	$\text{As}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{As}$	+0,10
12	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1,88	37	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
13	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66	38	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
14	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,63	39	$\text{I}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{I}$	+0,53
15	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$	-1,53	40	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
16	$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,21	41	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0,799
17	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1,18	42	$\text{Pb}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	+0,80
18	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	43	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	+0,82
19	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Nb}$	-1,10	44	$\text{Pt}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+0,86
20	$\text{V}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-0,876	45	$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ir}$	+1,00
21	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,762	46	$1/2\text{Br}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-$	+1,07
22	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	47	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,19
23	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$	-0,73	48	$2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	+1,23
24	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	49	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,36
25	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,402	50	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,68

4 - metale o wyższym potencjale ujemnym są zawsze bardziej aktywne chemicznie; konsekwencją tego jest fakt, że w ogniwie korozyjnym z dwu różnych pierwiastków ten, którego potencjał standardowy znajduje się wyżej jest anodą, a siła elektromotoryczna (SEM) tego ogniwa będzie tym większa, im pierwiastki te są bardziej oddalone od siebie.

Wartości niektórych standardowych potencjałów elektrodowych (Tabl. 2.2) zostały zmierzone w ściśle określonych warunkach elektrochemicznych, w których stężenie roztworu i temperatura były ściśle ustalone, a metale całkowicie czyste, pozbawione tlenków i korozji. Większość potencjałów standardowych została jednak nie zmierzona lecz obliczona z wartości entalpii swobodnych odpowiednich reakcji. W praktyce większość metali dąży do utworzenia tlenków lub innych związków na powierzchni (np. chlorków na powierzchni srebra). W innym środowisku i innych warunkach potencjały te przyjmują inne wartości (Tabl. 2.3).

Z tych względów opracowano także praktyczne szeregi napięciowe dla typowych tworzyw metalicznych i środowisk korozyjnych. W odróżnieniu od poprzedniego, jest to tzw. *szereg galwaniczny*. Szereg galwaniczny tworzą zatem metale i stopy stosowane w technice (zob. Tabl. 2.3).

Przy stosowaniu szeregu galwanicznego do interpretacji korozyjnego zachowania materiału należy mieć na uwadze następujące dwa czynniki:

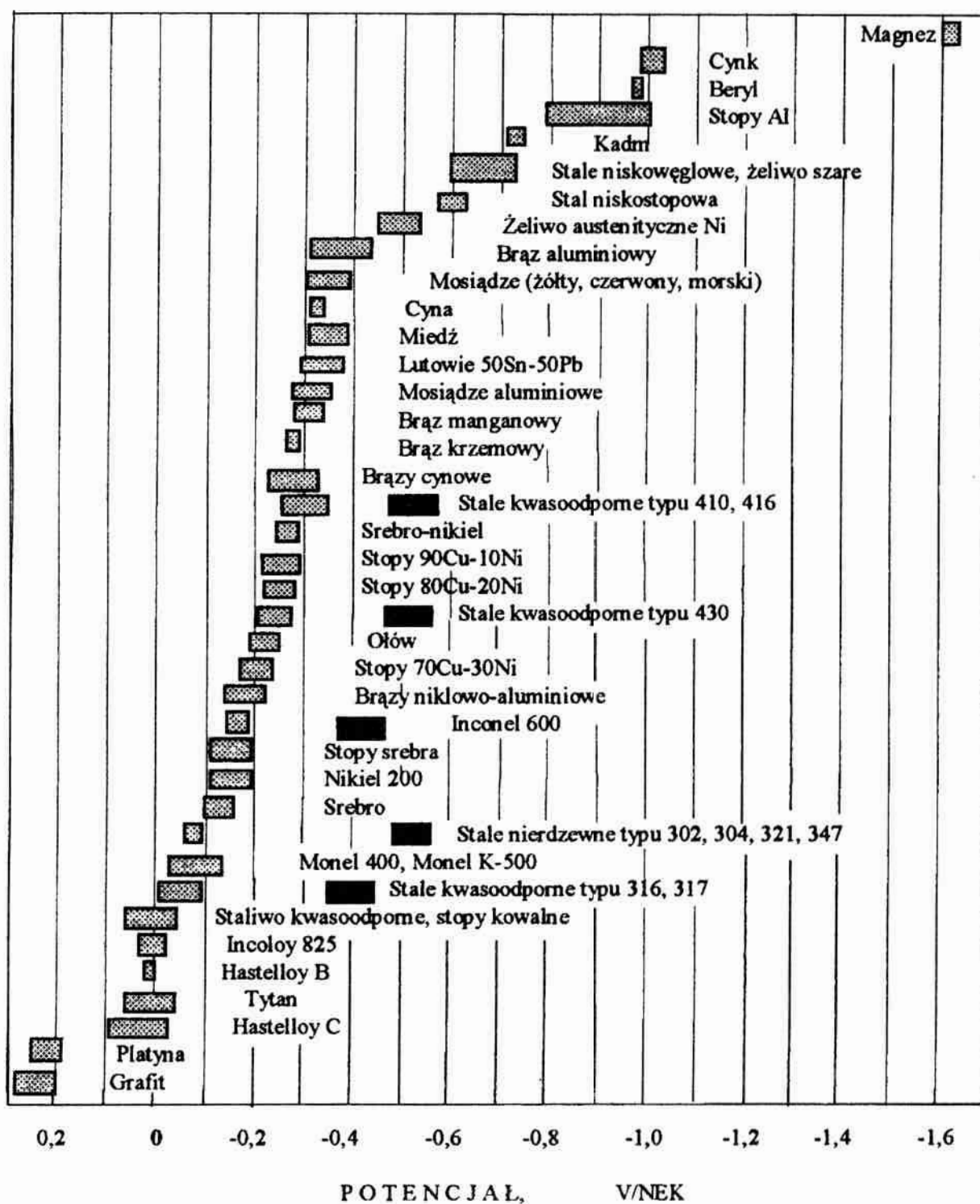
1 - szereg galwaniczny wskazuje, który z dwu materiałów w złączeniu będzie anodą, a który katodą, jednakże niewielka zmiana środowiska może być powodem znacznych zmian potencjałów elektrodowych, a więc i szybkości korozji,

2 - wartości potencjałów w szeregu galwanicznym należy traktować jakościowo; niektóre źródła nie podają w ogóle wartości potencjałów w szeregu.

W związku z powyższym bardzo cenne może być użycie zestawienia (rys. 2.4) pokazującego zakresy potencjałów w przepływającej wodzie morskiej w temperaturze 10-25°C, dla szybkości przepływu wody 2,5÷4 m/s. Potencjały uszeregowano względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK), zakładając jej potencjał $V_{NEK} = 0$.

Tablica 2.3. Zestawienie potencjałów standardowych i korozyjnych różnych materiałów - szereg galwaniczny [10, 37]

Materiał	Potencjał standardowy E° , V	Potencjał w środowisku korozyjnym	
		woda zwykła 25°C, pH=6 E , V	woda morska 25°C, pH=7,5 E , V
Złoto	+1,68	+0,306	+0,243
Srebro	+0,799	+0,194	+0,149
Brąz cynowy 8% Sn	-	+0,156	-
Stop Al-Si (silumin lany z naskórkem odlewniczym)	-	+0,155	-
Mosiądz M63 (37%Zn)	-	+0,145	-
Miedź	+0,337	+0,140	+0,010
Nikiel 99,6%	-0,236	+0,118	+0,046
Stal nierdzewna H18N9	-	-0,084	-0,045
Silumin magnez. Al-Mg-Si	-	-0,124	-0,785
Aluminium 99,5%	-1,660	-1,69	-0,667
Cyna - anody	-0,140	-0,175	-
Chrom (powłoka 5 μm na stali)	-0,710	-0,249	-0,291
Cyna 98%	-	-0,275	-0,809
Ołów 99,9%	-0,126	-0,283	-0,259
Stal węglowa 1,26% C	-	-0,377	-
Żeliwo perlityczne Z122 z naskórkem	-	-0,404	-0,351
Kadm - anody	-0,400	-0,574	-0,519
Cynk - powłoka 100 μm na stali	-0,760	-0,794	-0,806
Cynk 99,995%	-0,760	-0,827	-
Stop ZnAl14	-	-0,853	-0,935



Rys. 2.4. Potencjały korozyjne metali i stopów w przepływającej wodzie morskiej względem NEK; ciemne pola oznaczają materiał, który może stać się aktywny przy małej szybkości przepływu wody lub niedoborze tlenu i w miejscach osłoniętych [10, 38]

Uwzględniając szereg galwaniczny metali i stopów oraz zakładając minimalną różnicę potencjałów 50 mV pomiędzy poszczególnymi metalami/stopami w środowisku wodnym, można określić dopuszczalne połączenia. Przedstawiono to w Tablicy 2.4 na przykładzie kilkunastu wybranych metali i stopów najczęściej stosowanych w praktyce przemysłowej, lub wyrobów codziennego użytku.

Tablica 2.4. Stopień korozji występujący na styku dwóch metali [10, 28]

Metal rozpatrywany	Metal kontaktujący (oznaczenia jak w pionie)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Cu i stopy	-	B,C	B,C _p	A	A	B,C	A	B,C	A _e
2. Nikiel	A	-	A	A	A	B,C	A	B,C	A
3. Pb, Sn	B,C _q	B	-	A,C _r	A,C _r	B,C	B,C	B,C	A
4. Stal i żeliwo	C	C _k	C _k	-	A _{n,l}	C	C	C _{k,C}	B _n
5. Cd, Zn	C	C	B	C	-	C	C	C	C _j
6. Stal 18/8	A _s	A	A	A	A	v	A	A	A
7. Stal H13	C	B,C	A	A	A	C	v	C	A
8. Ti, Cr	A	A	A	A	A	A	A	-	A
9. Al i stopy	D _e	C _k	B,C	B,C	A	B,C	B,C	B,C _d	v

- A — Szybkość korozji metalu rozpatrywanego nie wzrasta pod wpływem jego kontaktu z drugim metalem,
- B — Szybkość korozji metalu rozpatrywanego może nieznacznie wzrastać pod wpływem zetknięcia z drugim metalem,
- C — Szybkość korozji metalu rozpatrywanego może silnie wzrastać pod wpływem zetknięcia z drugim metalem (przyspieszenie korozji zachodzi tylko wtedy, jeżeli metale znajdują się w warunkach sprzyjających kondensacji wilgoci z udziałem elektrolitu; w bardzo łagodnych warunkach przyspieszenie może być małe lub pomijalne),

- D — W obecności nawet bardzo małych ilości wilgoci połączenia tego należy unikać albo stosować odpowiednie środki zabezpieczające;
- e — Jeżeli nie da się uniknąć kontaktu Cu lub stopów bogatych w miedź ze stopami Al, należy pokryć materiał bogaty w miedź warstwą Sn lub Ni, a następnie Cd; pokrycie warstwą samego kadmu o podobnej grubości daje gorsze efekty;
- j — Jeżeli nie da się zastosować innej bardziej odpowiedniej metody zabezpieczenia przed korozją, np. metalizacji natryskowej Al, wtedy do ochrony stali znajdującej się w kontakcie z Al może służyć powłoka Zn; trzeba się jednak liczyć z przyspieszoną korozją tej powłoki;
- k — Nie wyklucza się możliwości użycia metalu kontaktującego jako powłoki dla danego metalu, jeżeli ta powłoka jest szczelna. W warunkach mechanicznego ścierania początkowo szczelna powłoka może jednak szybko utracić własności ochronne;
- l — W większości wód wodociągowych w temperaturze wyższej niż 60°C cynk przyspiesza korozję stali;
- n — W tych przypadkach metal kontaktujący może stanowić dla metalu rozpatrywanego doskonałą powłokę ochronną, gdyż w obrębie szczelin w powłoce metal podłoża jest elektrochemicznie chroniony przez powłokę;
- p — Niekiedy w warunkach całkowitego zanurzenia korozja Cu lub brązu może ulec silnemu przyspieszeniu w porach lub defektach powłoki Sn;
- q — W warunkach całkowitego zanurzenia może niekiedy występować silny wzrost szybkości korozji lutowanych połączeń Cu i jej stopów;
- r — Pb wystawiony na działanie atmosfery, w kontakcie ze stalą albo z powłokami Zn na stali, może ulegać szybkiej korozji z wytwarzaniem PbO w wąskich szczelinach, do których dopływ powietrza jest utrudniony;
- s — Znaczne przyspieszenie korozji stali nierdzewnej w kontakcie ze stopami Cu lub Ni może zachodzić w szczelinach, do których dopływ powietrza jest utrudniony;
- v — Połączenia te skłonne są do korozji w szczelinach, jeżeli nie są wypełnione masą uszczelniającą.

3. PODSTAWY KOROZJI I ZASADY JEJ PRZECIWDZIAŁANIA

Straty spowodowane korozją są tak wielkie, że stanowi to nie tylko problem danego producenta czy użytkownika urządzenia, ale jest istotnym problemem społecznym, ujemnie wpływającym na wielkość dochodu narodowego. Jeden z propagatorów nauki o korozji, M.G. Fontana, dziekan Wydziału Metalurgicznego w *Ohio State University* jeszcze na początku lat 1960-tych powiedział: „Dla wszystkich, którzy zajmują się materiałoznawstwem lub dowolną dyscypliną techniki, istnieje bezwzględna konieczność kształcenia się w dziedzinach związanych z klęską korozji ... Praktycznie wszystkie obserwowane przypadki przedwczesnego zniszczenia materiałów są powodowane przyczynami już obecnie dobrze znanymi i można tych zniszczeń uniknąć” [33]. Stwierdzenia te stają się jeszcze bardziej wyraziste w dobie obecnej.

Analiza ekonomiczna skutków korozji, przeprowadzona na podstawie skutków korozji samochodów wykazuje, że straty w motoryzacji stanowią około 25% ogólnych strat korozyjnych. Na podstawie analizy w wielu krajach szacuje się, że straty spowodowane korozją wynoszą przynajmniej od 1,5 do 2% dochodu narodowego. Polskie szacunki statystyczne za ostatnie lata (1993-1995) wskazują niestety, że wielkość strat korozyjnych jest znacznie wyższa i może sięgać 6% (a nawet 10%), co w przeliczeniu finansowym oznacza coroczną stratę około 250 mld złotych !

Na sumę strat wywołanych przez korozję składają się:

— *straty bezpośrednie*, tj. wartość zezłomowanych wskutek korozji urządzeń, konstrukcji i aparatury oraz zniszczonych przez korozję budowli i budynków, jak też koszty materiałowe i robocizna konieczne do remontów lub wymiany skorodowanych elementów urządzeń, budowli itp., oraz

— *straty pośrednie*, tj. koszty postojów i strat produkcyjnych, koszty surowców, półfabrykatów i wyrobów gotowych, straty energii i przerw w jej dostarczaniu, skutki finansowe pogorszenia jakości wyrobów, straty u kooperantów, kary umowne itp.

Do tej kwoty zalicza się także nakłady finansowe konieczne na zabezpieczenie przed korozją, tzn. koszty wymalowań przeciwkorozyjnych,

posadzek, wykładzin i wymurówek chemoodpornych, izolacji i zabezpieczeń budowlanych, stosowania naddatków (tzw. korozyjnych grubości ścianek), koszty użycia dodatków stopowych, specjalnych materiałów o podwyższonej odporności korozyjnej, koszty badań, pomiarów, ekspertyz itp.

Przeciwdziałanie korozji w celu poprawy stabilności materiałów obejmuje dwa rodzaje działań: czynne i bierne. *Czynne* działanie polega na zmniejszeniu agresywności środowiska i osłabieniu jego wpływu drogą stosowania różnych zabiegów, np. hermetyzacja maszyn i urządzeń, ochrona elektrochemiczna i inhibitorowa, itp. Działania *bierne* polegają na poprawnym doborze materiałów i rozwiązaniach konstrukcyjnych oraz na stosowaniu powłok ochronnych [10, 26, 30, 33, 34, 38, 45].

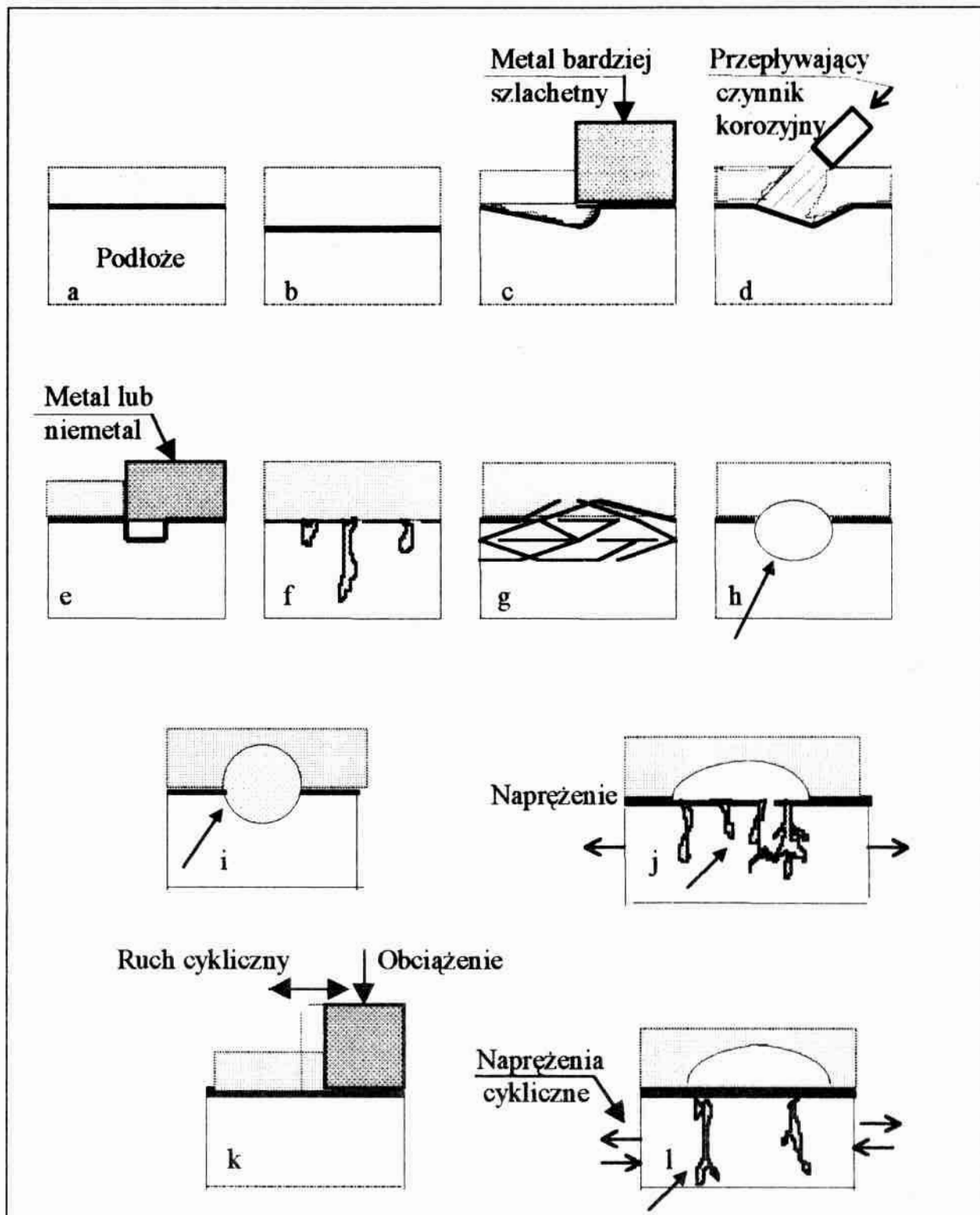
3.1. Sposoby i formy niszczenia metali

Zużywanie się i pękanie materiałów jest zjawiskiem powszechnym. Zjawisko niszczenia materiałów można podzielić na dwie duże kategorie: erozję i korozję. Erozja związana jest z procesem zaniku materiału w związku ze ścieraniem go przez inny materiał lub substancję.

Korozja jest zjawiskiem naturalnego niszczenia materiału w wyniku elektrochemicznej lub chemicznej reakcji z otaczającym środowiskiem. Korozja występuje w wielu różnorodnych formach, przy czym klasyfikacja opiera się na jednym z trzech czynników:

- (1) typ korozji może być sklasyfikowany jako mokry lub suchy,
- (2) mechanizm korozji; określa się go jako elektrochemiczny lub chemiczny,
- (3) wygląd skorodowanego metalu; korozja może być równomierna i metal koroduje z taką samą prędkością na całej powierzchni, lub też lokalna, w wyniku której korodują niewielkie pola powierzchni.

Erozja i korozja występują często łącznie, ponieważ większość procesów korozyjnych w praktyce jest hamowana przez tworzenie warstewek zabezpieczających, zwykle tlenków. Procesy erozyjne mogą powodować usuwanie warstewek zabezpieczających, odsłaniając niezabezpieczoną powierzchnię, która na styku z roztworem koroduje lokalnie ponownie aż do utworzenia nowej warstewki. Typowe formy erozji-korozji pokazano na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Typowe sposoby niszczenia metali i stopów w wyniku korozji i/lub erozji: (a) brak korozji, (b) korozja równomierna, (c) korozja galwaniczna, (d) korozja-erozja, (e) korozja szczelinowa, (f) korozja wżerowa, (g) łuszczenie się, (h) wyłukiwanie, (i) korozja międzykrystaliczna, (j) korozja naprężeniowa, (k) korozja cierna, (l) korozja zmęczeniowa [10]

Większość metali, poza szlachetnymi, uzyskuje się z rud w procesach wymagających znacznych nakładów energii. Uzyskane w ten sposób metale są z natury termodynamicznie nietrwałe i w wyniku reagowania ze środowiskiem wykazują tendencję do tworzenia związków chemicznych z równoczesnym oddaniem energii. Proces korozji jest zatem dążnością do przejścia metali w naturalny dla nich stan utleniony.

3.2. Podstawowe rodzaje korozji — charakterystyka ogólna

Rozróżnia się następujące rodzaje korozji: korozja ogólna/ równomierna, korozja galwaniczna, korozja szczelinowa, korozja wżerowa, korozja międzykrystaliczna, korozja selektywna, korozja stykowa/kontaktowa, korozja termoelektrochemiczna, korozja wywołana prądami błądzącymi, korozja naprężeniowa, korozja zmęczeniowa, korozja-erozja, korozja mikrobiologiczna, korozja gazowa/ wysokotemperaturowa.

Korozja ogólna występuje wówczas, gdy nie można wyróżnić obszarów anodowych i katodowych ogniw korozyjnych. Ten typ korozji pojawia się w wyniku równomiernie zachodzących na powierzchni metali procesów chemicznych lub elektrochemicznych, polegających na utlenianiu metali. Jest to stosunkowo najmniej groźny rodzaj korozji i najłatwiejszy zarówno do wykrycia jak i do zapobiegania.

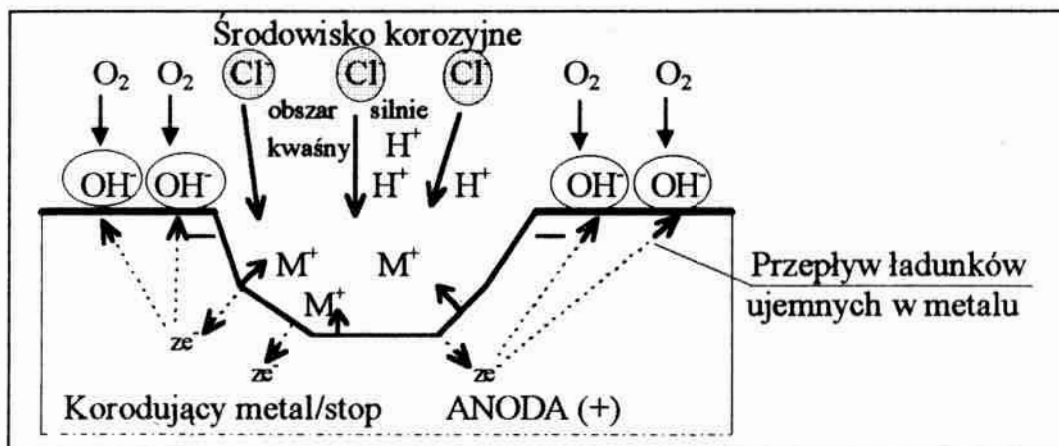
Korozja galwaniczna występuje wówczas, gdy ogniwo galwaniczne powstaje na skutek kontaktu dwóch różnych metali z elektrolitem, lub gdy ten sam metal styka się z różnymi elektrolitami, bądź też z roztworem elektrolitu o różnym stężeniu (tzw. ogniwa stężeniowe).

Korozja szczelinowa objawia się lokalnym, intensywnym niszczeniem metalu w szczelinach i załomach, a także na powierzchniach styku metali z niemetalami (drewnem, tworzywami sztucznymi, betonem itd.), jakie występuje w konstrukcjach i urządzeniach. Na ten rodzaj korozji podatne są szczególnie wszelkiego rodzaju złącza: kołnierzowe, śrubowe, nitowe itp., oraz miejsca stosowania podkładek, uszczelnień, izolacji itp.

Specyficznym rodzajem korozji szczelinowej jest tzw. *korozja nitkowa*, zwana też korozją podpowłokową, gdyż ten rodzaj korozji występuje często pod powłokami metali ze srebra, złota, czy cyny, lub pod powłokami lakierowymi i pod powłokami konwersyjnymi na stali i aluminium. Charakterystycznym obrazem korozji nitkowej jest sieć „nitek” rozwijających się pod powłoką i składających się z produktów korozji metali podłoża.

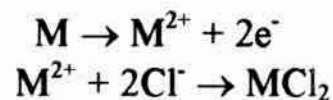
Korozja wżerowa jest wywołana lokalnym ogniwem galwanicznym, temperaturowym lub innym tworzącym się na powierzchni metali. Takie ogniwa powstają w przypadku miejscowego uszkodzenia powłoki ochronnej, a także w przypadku powłok porowatych. Przyczyną powstania miejscowego ogniwa mogą być także niejednorodności struktury, takie jak: obce wtrącenia, granice ziarn, dyslokacje itp.

Korozja wżerowa charakteryzuje się tym, że zwykle obszar korodującej anody jest mały w stosunku do obszaru katodowego. Skutkiem tego, mimo niewielkiej różnicy potencjałów, gęstość prądu anodowego i_a jest duża i korozja szybko postępuje w głąb metalu. Cechą tego typu korozji jest jej autokatalityczność, tzn. samoprzyspieszający się rozwój zniszczeń korozyjnych (rys. 3.2). Autokatalityczny charakter korozji wżerowej polega na tym, że

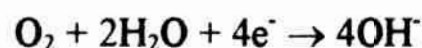


Rys. 3.2. Autokatalityczny charakter procesu korozji wżerowej [39]

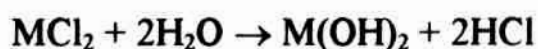
powiększający się wżer stwarza warunki sprzyjające rozwojowi tego wżeru — następuje szybkie roztwarzanie metalu w obszarze anodowym. Mechanizm ten polega na „wciąganiu” do obszaru anodowego anionów, np. Cl^- , które z jonami metalu tworzą roztwarzalne chlorki metalu, wg reakcji:



Chlorki te w środowisku alkalicznym jonów OH^- , powstałych na katodzie z redukcji tlenu wg reakcji:

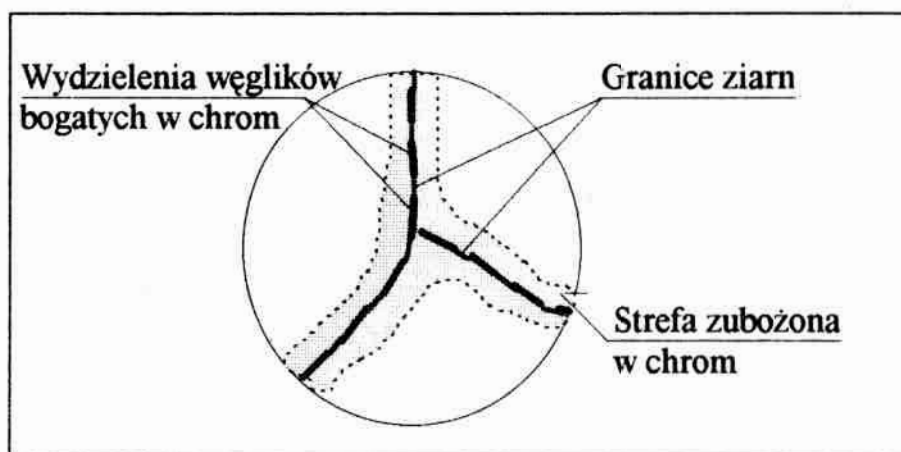


po reakcji z wodą tworzy nierozpuszczalny wodorotlenek metalu



W ten sposób metal opuszcza środowisko reakcji, a pozostaje kwas HCl silnie atakujący metal w miejscu wżeru. Wżery tworzą punkty, w których mogą koncentrować się naprężenia, co może wywołać lub potęgować występowanie korozji naprężeniowej lub zmęczeniowej.

Innym rodzajem korozji miejscowej jest *korozja międzykrystaliczna*, występująca na granicach ziarn metalu lub stopu (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Schemat zmian na granicy ziarn w stalach austenitycznych typu 304 (H18N9)

Przyczyny tego rodzaju korozji są różne, zwykle są skutkiem zmian strukturalnych zachodzących podczas obróbki cieplnej lub podczas spawania. W czasie powolnego oziębiania stali nierdzewnej, wydzielają się na granicy ziarn węgliki chromu, powodujące zubożenie w chrom obszarów przyległych do granic ziaren, oraz korozję przyspoinową. Odmianą korozji międzykrystalicznej jest *korozja nożowa*.

Oprócz stali korozji międzykrystalicznej podlegają także stopy Al, zawierające około 4% Cu (durable), w których na granicach ziarn powstaje związek międzymetaliczny $CuAl_2$ i występuje zubożenie ziaren w miedź. Podobnie korodują stopy Ni z chromem, molibdenem itd.

W stopach często występuje także *korozja selektywna*, polegająca na usuwaniu jednego składnika ze stopów. Znane są przypadki selektywnego wycinania/roztwarzania cynku z mosiądzów, glinu ze stopów aluminiowych,

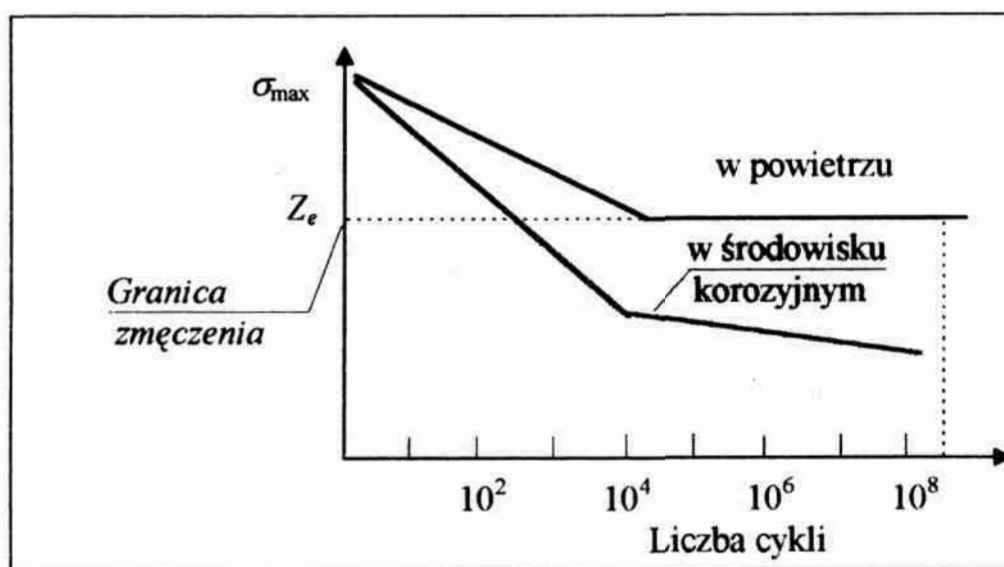
oraz kobaltu ze stopów z wolframem i chromem. Grafityzacja żeliwa szarego też polega na selektywnym wymywaniu żelaza przez czynniki korozyjne.

Korozja naprężeniowa pojawia się w wyniku jednoczesnego działania naprężeń rozciągających statycznych i środowiska korozyjnego. Istota korozji polega w tym przypadku na wystąpieniu spiętrzenia naprężeń rozciągających pod wpływem środowiska korozyjnego do wartości przekraczających granicę plastyczności materiału. Najczęściej spotykanym i niebezpiecznym przypadkiem tego typu korozji jest pękanie korozyjne pod naprężeniem, zwane krócej *pękaniem korozyjnym*. Przykładami pękania korozyjnego jest tzw. sezonowe pękanie mosiądzów występujące w ciepłej i wilgotnej (z domieszką amoniaku) atmosferze tropikalnej, oraz kruchość ługowa stali, powodująca szereg eksplozji kotłów wywołanych pękaniem połączeń nitowanych pod wpływem środków alkalicznych dodawanych do wody kotłowej, aby obniżyć działanie korozyjne wody.

Pewną odmianą pękania korozyjnego jest tzw. kruchość wodorowa. Podlegają jej m.in. wysokowytrzymałe stale węglowe, śruby ze stali martenzytycznej o zawartości 12% Cr, stalowe sprężyny itp.

W podobny sposób jak naprężenia statyczne, również naprężenia cykliczne w połączeniu z korozją przyczyniają się do występowania korozji zmęczeniowej, zwanej *zmęczeniem korozyjnym*. Jest to obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej materiału wywołane obecnością środowiska korozyjnego. W odróżnieniu od wytrzymałości zmęczeniowej w powietrzu, która równa się w przybliżeniu połowie wytrzymałości na obciążenie statyczne materiału i wykazuje stałą wartość po dużej ilości cykli zmian naprężenia, wytrzymałość zmęczeniowa w środowisku korozyjnym wykazuje stały spadek wartości, co oznacza, że zniszczenie nastąpi przy każdym naprężeniu po odpowiednio dużej ilości cykli (rys. 3.4). Wpływ środowiska korozyjnego tłumaczy się tu jako powstanie ogniw korozyjnych w mikroszczelinach metalu poddawanego naprężeniom cyklicznym, prowadzącym do wżerów, działających na zasadzie karbu spiętrzającego naprężenia w materiale.

Między stykającymi się dopasowanymi częściami maszyn, zazwyczaj przy znacznym obciążeniu i wibracji, dochodzi do zmiany barwy metalu, wżerów i pojawiania się luźnych produktów utleniania metalu. Prowadzi to w konsekwencji do zatarcia mechanizmów, pęknięć zmęczeniowych, albo też do zmiany wymiarów i powstania luzów (np. między łożyskiem a wałem). Ten typ zniszczenia nosi nazwę *korozji ciernej*.



Rys. 3.4. Wykres zmęczeniowy dla stali pracującej w różnych warunkach korozyjnych [25]

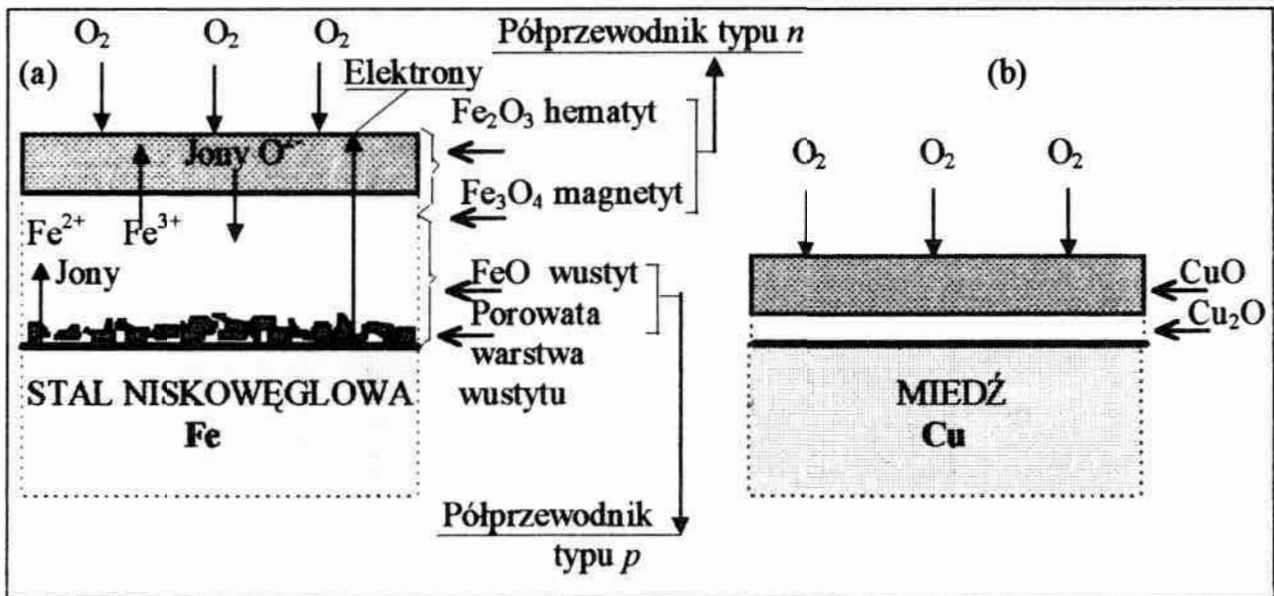
Innym rodzajem korozji, który jest intensyfikowany przez mechaniczne oddziaływanie na materiał szybko poruszającego się środowiska jest tzw. *korozja-erozja*. Typowymi przykładami tego typu korozji jest *uszkodzenie kawitacyjne* oraz *atak uderzeniowy*.

Uszkodzenie kawitacyjne powstaje podczas szybkiego ruchu cieczy względem metalu w wyniku tworzenia się wewnątrz cieczy, na styku z metalem, obszaru nieciągłości wypełnionego gazem, parą wodną, i uderzeniu pęcherzyków gazu/pary o powierzchnię metalu. Jeżeli ciśnienie wewnątrz cieczy wzrośnie, jak ma to miejsce podczas pracy pompy, to pęcherzyki gazu gwałtownie zanikają, a wytworzona przy tym fala uderzeniowa wywiera ciśnienie wynoszące do kilkuset MPa. Powtarzające się uderzenia pęcherzyków gazowych powodują stopniowe niszczenie warstewki ochronnej, znaczne odkształcenie materiału, pęknięcie lub zmęczenie materiału. *Atak uderzeniowy* jest także niszczeniem metalu pod wpływem burzliwego strumienia cieczy, zawierającej pęcherzyki powietrza lub zawieszinę ciała stałego.

Zjawiska korozji materiałów spowodowane są często działaniem ogniwa korozyjnego, które powstaje na skutek różnicy potencjałów wywołanej przez różnicę temperatury (ogniwa termoelektryczne), różnicę napowietrzenia (ogniwa stężeniowe tlenowe), różnicę polaryzacji źródłem zewnętrznym — korozja wywołana prądami błędzającymi występująca w pobliżu linii energetycznych, zelektryzowanych trakcji kolejowych, sieci tramwajów itp.

Korozja może być wywołana obecnością mikroorganizmów, które zużywają tlen, zwiększają wilgotność powierzchni (obiekty i urządzenia napowietrzne), czy wydzielają różne substancje, takie jak CO_2 , H_2S (jednostki pływające, statki, okręty, doki, zbudowane na morzach wieże wiertnicze, itp.).

W wysokich temperaturach występuje korozja gazowa wysokotemperaturowa. Polega ona na chemicznej reakcji utleniania metali i ich stopów przez składniki atmosfery gazowej. W wyniku tego procesu powstaje stała warstwa produktów reakcji, która oddziela metal od agresywnej atmosfery (rys. 3.5). Narastanie tej warstwy zgorzeli zachodzi w zależności od rodzaju metalu,



Rys. 3.5. Korozja wysokotemperaturowa - warstewki tlenkowe na (a) stali węglowej (620 °C) i (b) miedzi

rodzaju otaczającej atmosfery i temperatury. Zgorzelina może być zwarta i spełniać rolę warstwy ochronnej, szczególnie gdy dobrze przywiera do podłoża, albo też może być porowata. Może też dawać produkty lotne i nie będzie wtedy opóźniać procesów dyfuzji czynników agresywnych do powierzchni metalu.

Powstająca warstwa tlenków jest jednocześnie przewodnikiem jonów, przewodnikiem elektronów oraz elektrodą, na której następuje redukcja tlenu, a także barierą dla dyfuzji jonów (rys. 3.5a). Im w zgorzelinie występuje więcej defektów strukturalnych oraz im łatwiej przewodzi ona ładunki elektryczne (jak np. Cu_2O , NiO , FeO , CoO , Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , które są półprzewodnikami typu *p* lub

ZnO, CdO, Ti₂O, Al₂O₃, czy Fe₂O₃ — będące półprzewodnikami typu *n*), tym łatwiej metal ulega korozji gazowej.

Na powierzchni stali węglowej żelazo tworzy trzy tlenki: (1) wustyt FeO, który jest półprzewodnikiem typu *p*, (2) magnetyt Fe₃O₄, i (3) hematyt FeO, będące półprzewodnikami typu *n*. Utlenianie stali węglowych przebiega z równoczesnym procesem odwęglania, który jest tym intensywniejszy, im wyższa jest temperatura środowiska.

Stale stopowe utleniają się w sposób zależny od ich składu ilościowego. Największy wpływ ma dodatek chromu w ilościach wyższych od 5%. Korzystnie też wpływają dodatki 3÷4% Al i 2÷4% Si. Powstaje wtedy ochronna powłoka Cr₂O₃, Al₂O₃ i SiO₂ i kombinacje tych tlenków z tlenkami żelaza.

Korozja gazowa miedzi (rys. 3.5b) zachodzi łatwiej od korozji gazowej stali. Zgorzelina składa się z tlenków Cu₂O i CuO, a powyżej 1030°C i poniżej 260°C występuje tylko Cu₂O. Odporność Cu na korozję gazową polepszają dodatki Al, Be i Mg.

Mosiądze są odporne na działanie tlenu w podwyższonych temperaturach, gdy zawierają więcej niż 20% Zn, gdyż chroni je wytworzona warstwa ZnO.

Szczególnym przypadkiem korozji gazowej jest tzw. kruchość wodorowa miedzi. Pojawia się ona wskutek ogrzewania tego metalu w atmosferze zawierającej ślady wodoru lub rozkładającej się z wytworzeniem tego gazu. W warstwie tlenku miedzi w wyniku reakcji z wodorem powstaje para wodna, która gwałtownie zwiększa swoją objętość i powoduje rozsądzenie metalu:



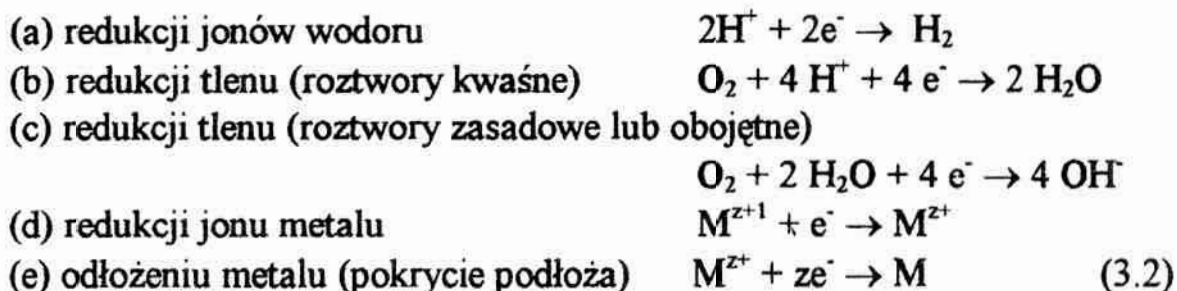
Dla ochrony metali przed zniszczeniem wywołanym korozją gazową stosuje się powłoki ochronne metalowe, ceramiczne, a nawet lakiernicze (pigmentowane pyłem aluminiowym).

3.3. Korozja elektrochemiczna i chemiczna

Olbrzymia większość procesów korozyjnych zachodzi w obecności wody i ma charakter elektrochemiczny. W środowiskach zawierających cząstki wody procesy korozji przebiegają podobnie jak w ogniach elektrolitycznych. Można wyróżnić anodę i katodę oraz przepływ swobodnych elektronów przez warstwę graniczną metal/środowisko korozyjne. Metal ma tendencję do przejścia w stan jonowy (stania się anodą) i roztwarza się zgodnie z reakcją:



Reakcje katodowe (wiążące elektrony), które występuje jednocześnie, w korozyjnym środowisku wodnym, mogą polegać na:



Elektroda, na której zachodzi reakcja chemicznej redukcji (np. $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$, albo $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$), nazywana jest katodą. W ogniwie galwanicznym, któremu odpowiada ogniwo korozyjne, anoda jest biegunem ujemnym, a katoda — dodatnim (np. $Zn[-0,76V/SEW]$ jest anodą w ogniwie z $Fe[-0,44V/SEW]$ katodą), tj. odwrotnie niż w elektrolizerze. Jony, które w ogniwie korozyjnym dążą do katody, nazywa się kationami, a jony dążące do anody - anionami. Kationy mają ładunek dodatni (Cu^+), a aniony ujemny (OH^-).

3.4. Kryteria korozyjności metali — korozja wysokotemperaturowa

Omawiane poniżej kryteria dotyczą wyłącznie korozji wysokotemperaturowej. Proces utleniania metali można określić wprowadzając prawdopodobieństwo wystąpienia procesu korozyjnego, zależnie od zmiany potencjału termodynamicznego układu



Reakcja ta będzie się znajdowała w stanie równowagi (symbol \leftrightarrow), jeśli ciśnienie cząstkowe tlenu (p_{O_2}) i prężność dysocjacji produktu reakcji, tj. tlenku metalu (P_{MO}), będą równe. Jeśli prężność substratu, tj. tlenu (p_{O_2}) będzie większa niż prężność dysocjacji produktu, tj. prężność tlenku metalu (P_{MO}), to reakcja będzie przebiegała na prawo, czyli w kierunku powstawania tlenku. Jeśli

natomiast $p_{MO} > p_{O_2}$, to tlenek będzie dysocjował na tlen i czysty metal, a więc w rezultacie korozji nie będzie.

Znając ciśnienie cząstkowe tlenu w atmosferze, wynoszące około 200 hPa, można określić temperaturę, w której proces utleniania będzie możliwy z punktu widzenia termodynamiki. Wiadomo, że ze wzrostem temperatury prężność dysocjacji tlenków metali rośnie, a więc maleje powinowactwo metali do tlenu i po przekroczeniu temperatury, w której prężność dysocjacji tlenku jest wyższa niż 200 hPa można oczekiwać, że metal zachowa się jak metal szlachetny i nie ulegnie utlenieniu, np. dla srebra w temperaturze 25°C może nastąpić jego utlenienie, natomiast z termodynamicznego punktu widzenia w temperaturze 130°C ($p_{Ag_2O} = 690$ hPa, $p_{O_2} = 200$ hPa) srebro będzie odporne na utlenianie. Zmniejszenie ciśnienia cząstkowego tlenu (p_{O_2}) albo nawet przejście do atmosfer beztlenowych (redukujących) stwarza warunki do dysocjacji, a więc redukcji tlenku. Taką właśnie metodę stosuje metalurgia przy redukcji tlenków z rud metali.

Proces korozji nie może być opisany wyłącznie w sposób termodynamiczny, istotną rolę odgrywa tu kinetyka.

Z praktyki wiadomo, że czasami metal pokrywa się warstewką produktów korozji, która hamując dopływ czynników korozyjnych chroni go przed dalszą korozją lub znacznie zwalnia jej tempo. Aby warstewka chroniła metal przed dopływem czynników agresywnych, musi być szczelna. Stwierdzono, że warunek ten może być spełniony, gdy objętość molowa powstającego tlenku V_{Ox} jest większa niż objętość molowa korodującego metalu V_M

$$V_{Ox} > V_M \quad (3.4)$$

Jest to znane kryterium Pillinga-Bedwortha (Tabl. 3.1). Kryterium to może być zastosowane wyłącznie do przypadku utleniania metali, na których wytwarzają się zgorzeliny według mechanizmu dordzeniowej dyfuzji utleniacza [10, 18].

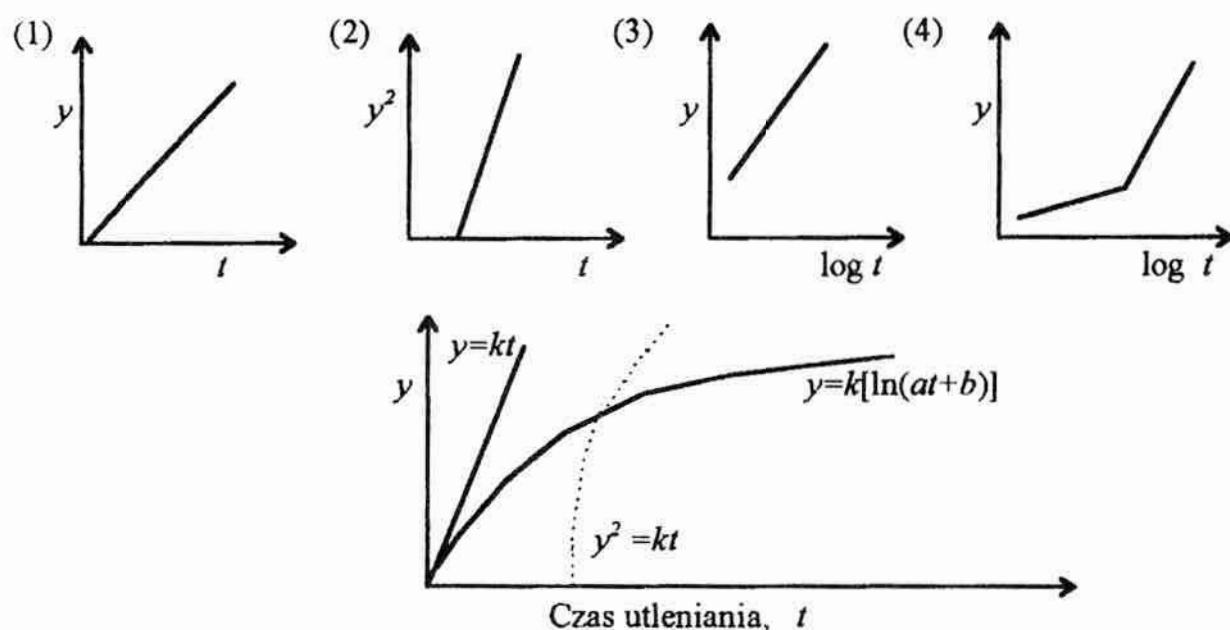
Tabl. 3.1. Stosunek objętości tlenku do objętości metalu wyjściowego V_{Ox}/V_M [10, 18]

Charakterystyka odporności metalu na utlenianie	Metale	Tlenki	V_{Ox}/V_{Me}
Metale stosunkowo szybko utleniające się o porowatych warstewkach tlenków	K	K_2O	0,45
	Na	Na_2O	0,55
	Ca	CaO	0,64
	Ba	BaO	0,67
	Mg	MgO	0,81
Metale odporniejsze, o szczelnej warstewce tlenkowej	Cd	CdO	1,21
	Ge	GeO_2	1,23
	Al	Al_2O_3	1,28
	Pb	PbO	1,31
	Sn	SnO_2	1,32
	Ti	Ti_2O_3	1,48
	Zn	ZnO	1,55
	Zr	ZrO_2	1,56
	Cu	Cu_2O	1,64
	Ni	NiO	1,65
	Be	BeO	1,68
	Si	SiO_2	1,88
	Cr	Cr_2O_3	2,07
	Fe	Fe_2O_3	2,14
W	WO_3	3,35	

Od kryterium Pillinga-Bedwortha są jednak pewne odstępstwa, dotyczące np. warstewek kruchych, które łatwo mogą odpryskiwać, odsłaniając metal podłoża. Na powierzchni powstaje często warstewka tlenku o stałej grubości (pierwotna), na której powstaje porowata, stopniowo grubiejąca warstwa wtórna tlenku, zwiększająca objętość w wyniku stopniowej rekrytalizacji tlenku pierwotnego. Tak więc korozyjne niszczenie metalu, gdy nie pokrywa się on warstewką częściowo lub całkowicie izolującą od działania środowiska, postępuje ze stałą szybkością. Taką liniową zależność obserwuje się przy utlenianiu metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

3.5. Korozja wysokotemperaturowa — równania utleniania

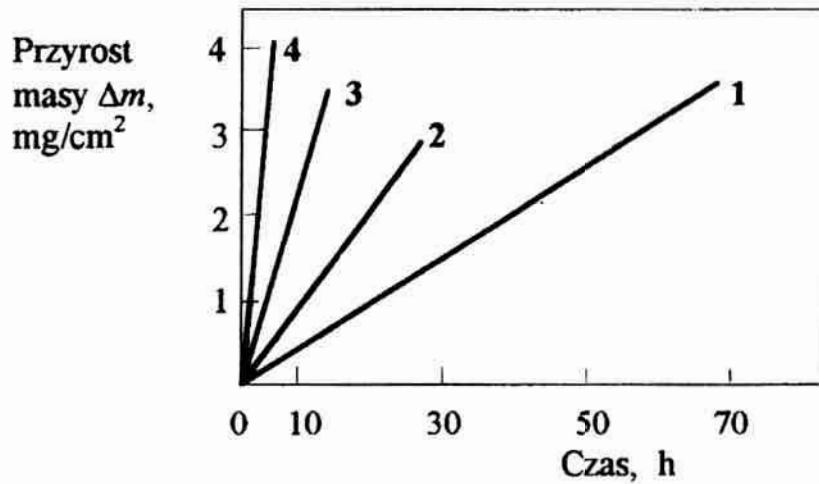
W podwyższonych temperaturach (jak też w temperaturze pokojowej) pod nieobecność elektrolitów, zwykle wystąpi korozja wysokotemperaturowa. Jest to utlenianie na skutek działania tlenu, siarki, lub halogenków. Równomiernie postępująca korozja może zachodzić wg jednego z trzech przebiegów czasowych: (1) liniowego, (2) parabolicznego, lub (3) logarytmicznego (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Różne zależności wzrostu grubości tlenku, y , w funkcji czasu utleniania: (1) liniowa, (2) paraboliczna, (3) logarytmiczna, (4) logarytmiczna dwustopniowa

Dla przebiegu liniowego, szybkość utleniania jest stała, $dy/dt = k$, czyli $y=kt+\text{const}$, gdzie k jest stałą. W tym przypadku zazwyczaj $V_{\text{Ox}}/V_{\text{M}} < 1$. Przykładem jest tutaj utlenianie magnezu w różnych podwyższonych temperaturach (rys. 3.7).

Czasami liniowy przebieg utleniania obserwuje się dla wyższych od jedności wartości tego stosunku. Na przykład, wolfram utlenia się w temperaturach 700 do 1000°C zgodnie z równaniem parabolicznym, tworząc zewnętrzną porowatą warstwę WO_3 i wewnętrzną zwartą warstwę tlenku o nieznanym składzie. Kiedy szybkości tworzenia warstewki wewnętrznej i zewnętrznej się wyrównują, dalsze utlenianie postępuje wg przebiegu liniowego. Tak więc, jeśli metal pokrywa się warstwą stosunkowo szczelną ($V_{\text{Ox}} > V_{\text{M}}$), to w miarę jej wzrostu,



Rys. 3.7. Utlenianie czystego Mg w atmosferze tlenu w temperaturze: 1- 503°C, 2 - 526°C, 3 - 551°C, 4 - 575°C [18]

dyfuzja tlenu do metalu jest coraz trudniejsza, co zmniejsza szybkość korozji i funkcja szybkości utleniania od czasu jest kwadratowa, a jej wykres jest parabolą [10, 44]

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y} \quad \text{lub} \quad y^2 = 2k't + \text{const} \quad (3.5)$$

bądź też linią prostą $y^2 = f(t)$. Równanie to ważne jest zwykle dla $V_{\text{Ox}}/V_{\text{M}} > 1$ w temperaturach otoczenia i podlegają mu takie metale, jak miedź, nikiel, żelazo, chrom i kobalt.

W niektórych przypadkach utlenianie metalu zachodzi wolniej i odbywa się wg krzywej logarytmicznej

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k''}{t} \quad \text{lub} \quad y = k'' \ln \left(\frac{t}{\text{const}} + 1 \right) \quad (3.6)$$

Dotyczy to w szczególności przypadków, gdy powstająca na metalu warstewka ma dobre własności ochronne. Takie zachowanie obserwuje się w początkowym stadium utleniania wielu metali, takich jak Cu, Fe, Zn, Ni, Pb, Cd, Sn, Mn, Al, Ti, oraz Ta.

Warto jeszcze dodać, że w niektórych przypadkach utlenianie zachodzi wg innych funkcji, jak np. odwrotnej funkcji logarytmicznej

$$\frac{1}{y} = \text{const} - k \ln t \quad (3.7)$$

$1/y = \text{const} - k \ln t$ w przypadku utleniania miedzi i żelaza w niskich temperaturach. Kinetyczne równanie logarytmiczne (3.6) wzrostu warstwy dotyczy produktów utleniania o właściwościach półprzewodnikowych typu „n”, natomiast równanie odwrotnie logarytmiczne (3.7) opisuje wzrost warstwy produktów utleniania w przypadku półprzewodnika typu „p”. Obserwowano również przebieg utleniania wg równania $y^3 = kt + \text{const}$, które jednak może być z powodzeniem zastąpione dwustopniowym równaniem logarytmicznym (zob. rys. 3.6).

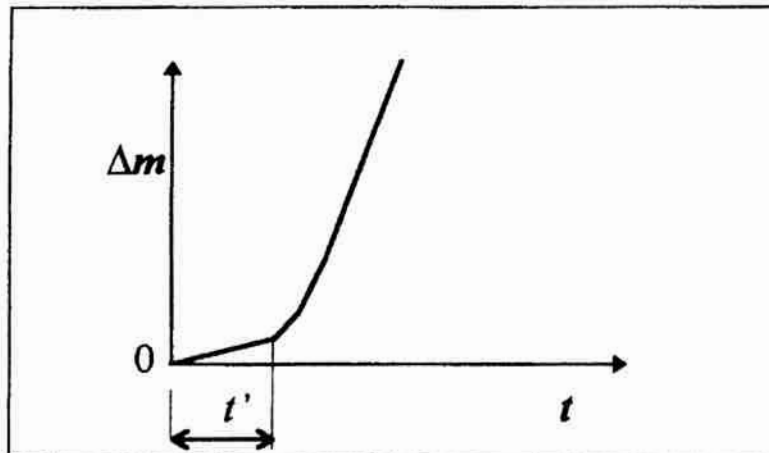
Szybkość utleniania wzrasta wraz z temperaturą zgodnie z równaniem Arrheniusa:

$$\log k = A \exp\left(\frac{-\Delta E'}{RT}\right) \quad (3.8)$$

gdzie k jest stałą szybkości reakcji, $\Delta E'$ jest energią aktywacji, R stałą gazową, T temperaturą absolutną, oraz A stałą.

3.6. Korozja w roztworach elektrolitów

Powyżej przedstawiono korozję metali pod nieobecność elektrolitów, a ściślej ich roztworów (wodnych). Przebieg procesów korozyjnych w otoczeniu roztworów elektrolitów jest zupełnie inny, i zwykle bardziej intensywny. Na przykładzie cynku stwierdzono już w XIX wieku, że różne jego domieszki stymulują bardzo silnie rozpuszczanie się tego metalu w roztworach kwasu siarkowego. Charakter krzywej roztwarzania nawet czystego cynku (rys. 3.8) znacznie odbiega od charakteru krzywych podanych na rys. 3.6. Po przekroczeniu pewnego czasu t' , zwanego *czasem inkubacji*, (w okresie inkubacji powstaje lokalne uszkodzenie warstewki pasywnej, które może stać się zapoczątkowaniem wżeru) [18] szybkość korozji zaczyna gwałtownie rosnać, przy czym przy powierzchni formuje się porowata gąbczasta warstewka. To znaczne przyspieszenie korozji występuje na skutek całkowitej zmiany mechanizmu korozji z chemicznego na *elektrochemiczny*. Okazuje się, iż na powierzchni korodującego metalu można rozróżnić intensywnie roztwarzające się



Rys. 3.8. Typowa zależność korozji Δm od czasu t dla rozpuszczania metalu (Zn) w kwasie [10, 18]

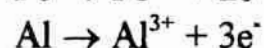
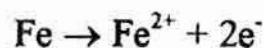
obszary *anodowe*, z których metal przechodzi z roztworu w postaci jonów (uwodnionych), oraz obszary *katodowe*, na których odbywa się redukcja różnych substancji a które to substancje mogą przyłączyć elektrony pojawiające się tam w nadmiarze. Stwierdzono również, że rozdzielenie obu procesów elektrochemicznych, tj. anodowego i katodowego, nie zawsze musi występować na różnych obszarach powierzchni; mogą one zmieniać swój charakter na tym samym obszarze, co jest charakterystyczne dla korozji elektrochemicznej.

3.6.1. Procesy w ogniwie korozyjnym

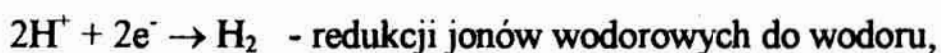
W ogniwie korozyjnym energia chemiczna ulega zmianie w energię elektryczną. W analizie procesów elektrochemicznych zachodzących na elektrodach przyjmuje się *teorię potencjałów mieszanych*. Według tej teorii wyróżnia się procesy anodowy i katodowy, a zatem procesy utleniania i redukcji, których szybkość pozostaje w równowadze. W miejscach anodowych występują reakcje utleniania, metal przechodzi do roztworu w postaci jonów, zgodnie z reakcją



jak na przykład

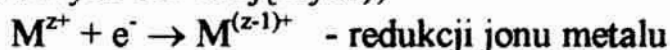


W reakcji tej, ilość wytwarzanych elektronów odpowiada stopniowi utlenienia metalu z . Teoria potencjałów mieszanych mówi, że wszystkie elektrony wytworzone w reakcji anodowej są zużywane w odpowiednich reakcjach redukcji. Reakcje redukcji występują w miejscach katodowych korodującego metalu lub na katodzie w ogniwie elektrochemicznym. Katoda nie ulega korozji, a w procesie katodowym pobierane są elektrony, następuje depolaryzacja elektrody, a proces redukcji w środowisku wodnym może polegać na:

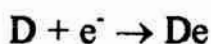


$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ - redukcji atomów tlenu (w roztworach kwaśnych), lub

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ - redukcji atomów tlenu (w roztworach zasadowych lub obojętnych),



$\text{M}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{M}$ - odkładaniu metalu (pokrywaniu powłoką),
lub ogólnie

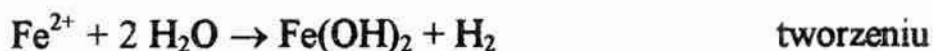


gdzie D jest depolaryzatorem elektronów.

Ilość ładunków elektrycznych odprowadzanych z korodującej anody równa się ilości ładunków elektrycznych zużywanych na redukcję depolaryzatora. Oznacza to, że jeżeli wyczerpie się depolaryzator, to anoda przestaje korodować. Tworząc odpowiednią barierę, np. w postaci szczelnej powłoki ochronnej nie przepuszczającej depolaryzator do katody, albo wiążąc depolaryzator chemicznie lub usuwając jony z roztworu można znacznie zahamować albo zupełnie powstrzymać proces korozji metalu będącego anodą w ogniwie korozyjnym.

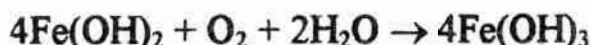
Poza przedstawionymi reakcjami pierwotnymi, występują także reakcje wtórne. Reakcje wtórne, które zachodzą w procesie korozji są następujące:

ANODA	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	utlenieniu jonów OH^-
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	utlenieniu wody
KATODA	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	reakcji jonów żelazowych
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{FeO} + 2\text{OH}^-$	reakcji tlenków



wodorotlenków.

Wodorotlenek żelaza (II) w obecności tlenu może utleniać się wg reakcji:



a nietrwały wodorotlenek żelaza (III) rozpada się tworząc uwodniony tlenek o wzorze $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jest to *proces rdzewienia żelaza/stali*, a utworzony w ten sposób tlenek nazywa się *rdzą*.

Sam *potencjał mieszany*, nazywany zwykle potencjałem korozyjnym, oznaczany symbolem E_{kor} jest potencjałem, przy którym całkowita szybkość reakcji anodowych jest równa całkowitej szybkości reakcji katodowych. Gęstość prądu przy E_{kor} jest nazywana gęstością prądu korozji i_{kor} i jest miarą szybkości procesu korozyjnego.

3.6.2. Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji

Przyjmuje się na wstępie [10, 33], że metal w obecności roztworu nie zawierającego początkowo jonów tego metalu koroduje lub nie koroduje zależnie od tego, czy ilość tego metalu, która z punktu widzenia termodynamiki (teoretycznie) może rozтворzyć się w tym roztworze jest większa lub mniejsza od określonej, bardzo małej wartości. Wartość tę arbitralnie przyjmuje się jako równą 10^{-6} mol/dm^3 . Należy zaznaczyć, że arbitralne przyjęcie stężenia 10^{-6} mol/dm^3 wynika głównie z przeciętnej rozpuszczalności wodorotlenków odpowiednich metali. To stężenie odpowiada $0,06 \text{ mg/dm}^3$ dla żelaza, miedzi i cynku, $0,03 \text{ mg/dm}^3$ dla glinu i $0,2 \text{ mg/dm}^3$ dla ołowiu. Przy tym założeniu linie odpowiadające na wykresach równowagowych potencjał-pH rozpuszczalności 10^{-6} mol/dm^3 (linie jednakowej rozpuszczalności ze wskaźnikiem -6) dokładnie oddzielają obszar, w którym korozja może zachodzić (obszar korozji) od obszaru, w którym korozja nie może zachodzić (obszar braku korozji). W obszarze braku korozji można wyróżnić dwie strefy lub grupy stref. W jednej strefie, zwanej obszarem odporności, postacią trwałą jest sam metal. Mimo, że ma on powierzchnię metaliczną, nie koroduje, ponieważ reakcja korozji jest energetycznie niemożliwa. W drugiej strefie, lub grupie stref, trwałą postacią stałą nie jest metal, lecz tlenek, wodorotlenek, wodorek lub sól, i jest to obszar pasywacji. W tym obszarze metal pokrywa się tym tlenkiem, wodorotlenkiem, wodorkiem lub solą, które mogą, zależnie od danego przypadku, utworzyć na

metalowi nieporowatą warstewkę, praktycznie uniemożliwiając wszelki bezpośredni kontakt pomiędzy samym metalem i roztworem (w takim przypadku ochrona przed korozją jest bardzo dobra), albo mogą utworzyć osad porowaty, który tylko częściowo chroni metal przed kontaktem z roztworem i w tym przypadku ochrona jest niedoskonała. Tak rozumiana pasywacja zwykle nie oznacza braku korozji. Z doświadczeń wiadomo, że w roztworach nie zawierających chlorków, warstewki tlenków są z reguły doskonale ochronne w przypadku wielu metali, w tym glinu, chromu, żelaza i cyny. W przypadku tantalu, niobu i tytanu warstewki tlenków mają właściwości ochronne nawet w obecności chlorków.

W pewnych przypadkach, występujących stosunkowo rzadko, niszczenie metalu może zachodzić nie w wyniku roztwarzania, lecz w wyniku tworzenia się lotnego wodorku lub tlenku. Przyjmując, że tego typu korozja metalu jest możliwa, gdy równowagowe ciśnienie cząstkowe wodorku lub tlenku jest równe co najmniej 1 Pa, to linie odpowiadające na wykresach równowagowych potencjał-pH ciśnieniu wodorku lub tlenku równemu 1 Pa pozwolą na zdefiniowanie obszaru korozji w wyniku przechodzenia metalu w stan gazowy w postaci lotnych produktów korozji.

Należy zaznaczyć, że wartości krytyczne stężenia ($10^{-6} M$) i ciśnienia (1 Pa), przyjęte umownie dla określenia progów korozji, są arbitralne i w praktyce przyjmuje się czasem inne wartości krytyczne. Przy tym ograniczeniu, przedstawiona tutaj teoria może być uznana jako właściwa przy rozważaniu problemów ochrony na drodze odporności, lub ochrony katodowej.

Jednakże w przypadku ochrony na drodze pasywacji ta teoria jest zbyt uproszczona. W tym drugim przypadku podstawowe znaczenie mogą mieć na przykład zjawiska adsorpcji. Niestety bardzo często nie dysponuje się wystarczająco dokładnymi danymi na temat składu i termodynamicznych właściwości tlenkowych warstewek ochronnych. Dane takie są niezbędne do dokładnego określenia warunków trwałości tych warstewek tlenkowych. Mimo tych niedoskonałości, wnioski płynące z teoretycznych wykresów *korozji, odporności i pasywacji* są często w dobrej ilościowej zgodności z faktami.

3.6.3. Wykresy termodynamiczne Pourbaix

O stanie równowagi metalu w określonym środowisku (pH, stężenie O_2 , temperatura, ciśnienie, itp.) decyduje termodynamiczny potencjał równowagowy E_o . To podstawowe termodynamiczne zachowanie się metalu wykorzystał M. Pourbaix [33] do stworzenia wykresów równowagowych.

W celu sporządzenia wykresów równowagowych w funkcji pH i potencjału elektrody należy znać wpływ tych wielkości na charakterystyki równowagowe różnych interesujących w danym przypadku reakcji. W tym celu należy zapisać te reakcje w sposób precyzyjny, aby w równaniu występowały samodzielnie jony H^+ i ładunki elektryczne e^- , które mogą brać udział w danej reakcji. Na przykład, w celu podkreślenia wpływu pH na wytrącanie wodorotlenku żelazawego, nie zapisuje się:



Dla ułatwienia sporządzania wykresów równowagowych, reakcję przemiany substancji utlenionej A w substancję zredukowaną B zapisuje się w formie ogólnej:



Tablica 3.2. Reakcje chemiczne i elektrochemiczne - klasyfikacja i przykłady [33]

Klasyfikacja	Reakcje chemiczne		Reakcje elektrochemiczne	
Reakcje z udziałem lub bez udziału H^+	-	H^+	-	H^+
Reakcje z udziałem lub bez udziału e^-	-	-	e^-	e^-
Równowagi zależne od _____	ani od pH ani od potencjału elektrodowego	pH	potencjału elektrodowego	pH i potencjału elektrodowego
Reakcje heterogeniczne (substancja stała/roztwór)	$H_2O \Leftrightarrow H_2O$ $As_2O_3 + H_2O \Leftrightarrow 2HAsO_2$	$Fe(OH)_2 + 2H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	$Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $S + 2e^- \Leftrightarrow S^{2-}$	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$
Reakcje homogeniczne (w roztworze)	$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$	$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ $H_2CO_3 \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

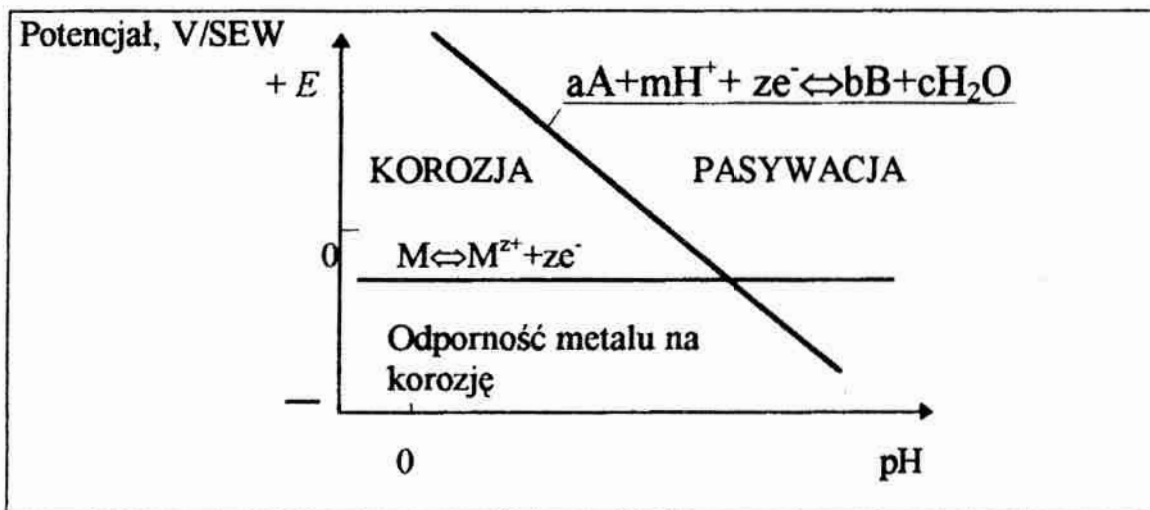
Do tak zapisanych reakcji stosuje się ogólne zasady równowagi, w których następnie uwzględnia się zależności równowagi od pH i od potencjału elektrody:

- pH będzie określać wpływ jonów H^+ ,
- potencjał elektrody będzie określać wpływ ładunków elektrycznych e^- .

Biorąc pod uwagę te dwie zmienne, celowe jest wprowadzenie rozróżnienia między reakcjami zależnymi od obu tych zmiennych i reakcjami zależnymi tylko od jednej z nich. Przykłady tak rozróżnianych reakcji podano w Tabelicy 3.2.

Pojęcie obojętności z punktu widzenia kwasowości-zasadowości ma duże znaczenie praktyczne. Zdefiniowane warunki obojętności pozwalają podzielić wykres potencjał-pH na cztery następujące obszary:

- u góry po lewej: środowiska utleniające i kwaśne
- u góry po prawej: środowiska utleniające i zasadowe
- u dołu po lewej: środowiska redukujące i kwaśne
- u góry po prawej: środowiska redukujące i zasadowe.



Rys. 3.9. Najprostszy wykres roztwarzania metalu w układzie potencjał-pH roztworu [4, 10]

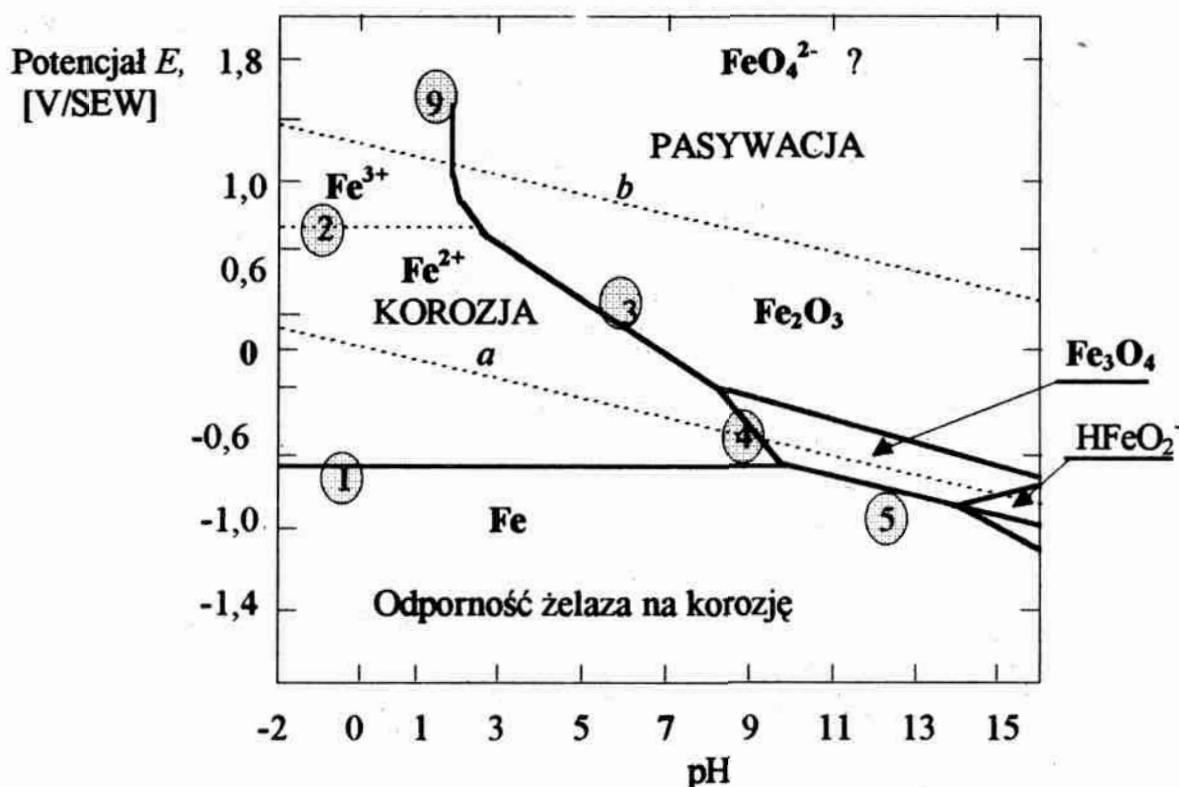
Postępując w podobny sposób, Pourbaix wykonał wykresy równowag elektrochemicznych potencjał-pH w temperaturze $25^{\circ}C$ dla wielu ważnych metali i niemetalu. Wykresy zachowania się kilku z tych metali (Fe, Ni, Al, Cr, Ti) podano poniżej.

Najprostszy przypadek korozji, podano na rys.3.9. Pokazano tendencje metalu M do utleniania w różnych zakresach potencjałów. Aby określić położenie linii na wykresie równowagowym potencjał-pH, musi być znana aktywność jonów metalu M^{z+} w roztworze (przyjmowana czasami arbitralnie

jako 10^{-6} mol/dm³) i określone ciśnienie H₂ i O₂ (jako atmosferyczne w warunkach normalnych). Wykresy Pourbaix są bardziej złożone. Pierwszy z nich, dla żelaza, pokazano na rys. 3.10.

3.6.4. Wykresy Pourbaix dla Fe, Cr i Ti

Każda linia na wykresie (rys. 3.10) odpowiada warunkom równowagi termodynamicznej dla określonej reakcji. Linia pozioma na wykresie odpowiada reakcji bez udziału jonów H⁺ lub OH⁻. Linia pionowa odpowiada reakcji z udziałem jonów H⁺ lub OH⁻, bez elektronów. Linie pochyle dotyczą reakcji z udziałem jonów H⁺, OH⁻, oraz elektronów. Na przykład, opadająca linia oddzielająca obszar korozji (Fe²⁺) i pasywacji (Fe₂O₃) przedstawia reakcję $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$. Należy zauważyć, że pH na wykresie dotyczy pH

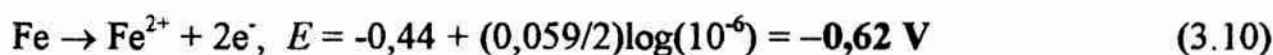


Rys. 3.10. Wykres Pourbaix równowag elektrochemicznych dla żelaza przy stężeniu $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ M/dm³. Warunki korozji, odporności i pasywacji żelaza przy założeniu tworzenia się Fe_3O_4 i tlenków żelazowych o własnościach ochronnych (świeży getyt $\alpha\text{-FeOOH}$) [1, 10, 33]

warstwy roztworu bezpośrednio stykającego się z powierzchnią metalu. W niektórych przypadkach wartość ta różni się od pH samego roztworu.

Ponad linią *b* (rys. 3.10) znajduje się obszar wydzielania się tlenu zgodnie z reakcją $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Poniżej linii *a* występuje obszar wydzielania się wodoru zgodnie z reakcją $\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$. W bardzo alkalicznych roztworach w określonym zakresie potencjałów tworzy się rozpuszczalny jon (HFeO_2^-).

W zakresie potencjałów dodatnich względem SEW w roztworach alkalicznych tworzą się rozpuszczalne jony (FeO_4^{2-}). Jeśli w reakcję wchodzi jony inne niż H^+ czy OH^- , ich stężenie również wynosi 10^{-6} M [33]. Tak więc linia pozioma przy $-0,62 \text{ V}$ oznacza, że żelazo nie będzie korodowało poniżej tej wartości dla utworzenia roztworu o stężeniu $>10^{-6} \text{ M Fe}^{2+}$ zgodnie z reakcją [44]



Obszary tworzenia się związków Fe_2O_3 i Fe_3O_4 określane są mianem „pasywacji” przyjmując, że tlenki te tworzą warstewki ochronne. Dokonując pewnych założeń Townsend [43] wykonał wykres Pourbaix w układzie przestrzennym, podając $E = f(\text{pH}, T)$.

Zależność potencjału równowagowego elektrody tlenowej (linia *b*) od pH:

— w środowisku kwaśnym $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\circ = +1,23 \text{ V/SEW}$

— w środowisku zasadowym $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\circ = -0,404 \text{ V/SEW}$.

Dla stanu równowagi i warunków standardowych, zależność potencjału elektrody od pH wyraża wzór:

$E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^\circ = -0,059\text{pH}$ i jest to równanie linii *a*. Linie równowag elektrody tlenowej i wodorowej (*b* i *a*) wyznaczają leżący między nimi obszar *termodynamicznej trwałości wody* [1].

Linia 1 opisuje równowagę reakcji $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,617 \text{ V}$

Linia 2 opisuje równowagę reakcji $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,7717 \text{ V}$

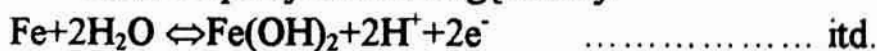
Linia 3 opisuje warunki równowag reakcji $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$
a równanie linii 3

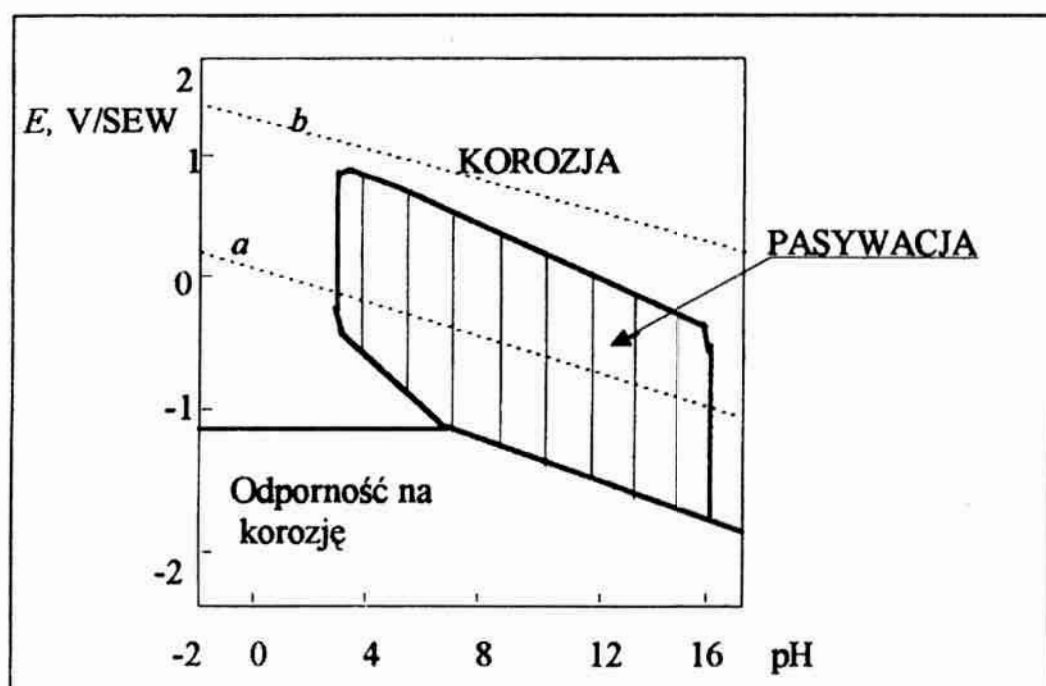
$$E_{(24)} = 1,082 - 0,177\text{pH}$$

Linia 4 opisuje warunki równowagi reakcji $3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^-$,
a równanie linii 4

$$E_{(26)} = 1,512 - 2,36 \text{ pH}$$

Linia 5 opisuje równowagę reakcji



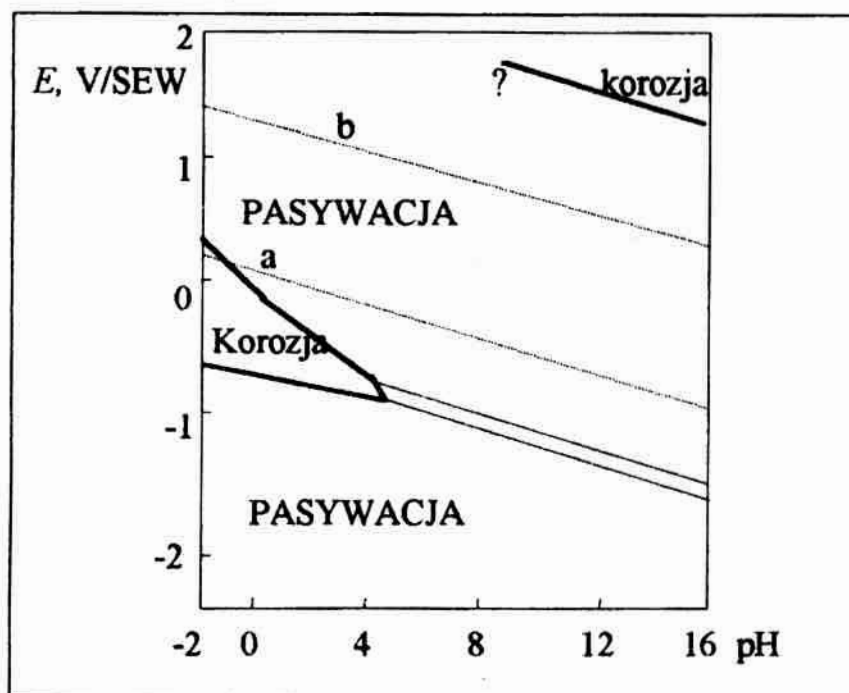


Rys. 3.11. Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji chromu w temperaturze 25 °C: a - linia równowagi H^+/H_2 , b - linia równowagi H_2O/O_2 (pod ciśnieniem 1013 hPa) [10, 33]

Chrom dzięki swej dużej skłonności do pasywacji jest metalem bardzo odpornym na działanie czystej wody. Jak wynika z wykresu potencjał-pH dla układu H_2O-Cr (rys. 3.11), linia pionowa przy pH dla chromu przebiega prawie wyłącznie przez obszary odporności lub pasywacji w granicach potencjałów od -0,8 V do +0,7 V, tj. dla potencjałów praktycznie spotykanych w normalnych warunkach użytkowania tego metalu jako materiału konstrukcyjnego.

Obszar pasywacji chromu znajduje się częściowo w szerokim przedziale pH, poniżej obszaru trwałości wody. Metal ten pasywuje się bardzo łatwo, najczęściej samorzutnie, nawet w nieobecności typowych utleniaczy. Chrom może korodować, jak wynika z rys. 3.11, przy wysokich potencjałach elektrodowych. Roztworzenie tego metalu zachodzi jednak tylko w niewielkim stopniu pod działaniem utleniaczy. Podobnie jak w przypadku większości metali pasywujących się, chrom nie jest odporny na działanie roztworów zawierających chlorki.

Tytan znalazł stosunkowo szerokie zastosowanie przemysłowe dzięki swoim własnościom elektrochemicznym (rys. 3.12) a swą doskonałą odporność na



Rys. 3.12. Obszary korozji, odporności i pasywacji tytanu, w temperaturze 25°C, dla układu $Ti-H_2O$ z uwzględnieniem TiH_2 , [33]

korozję w wodzie morskiej (jedyne pierwiastek, który nie występuje w wodzie morskiej) zawdzięcza powstawaniu szczególnie trwałej warstewki pasywnej [38]. W wodzie morskiej jego potencjał korozyjny wzrasta aż o 2 V (do +0,37 V) w porównaniu z jego potencjałem standardowym, który wynosi -1,63 V/SEW. Tym niemniej, z powodu możliwości zajścia korozji przy wysokich potencjałach elektrodowych tytan może być używany na anody elektrolityczne tylko w przypadku, gdy chociaż część jego powierzchni jest pokryta niekorodującym metalem o małym potencjale wydzielania tlenu (Pt lub Rh), co zapewnia utrzymanie potencjału anody tytanowej w obszarze pasywacji. Z powodu istnienia obszaru korozji, tytan może korodować w środowiskach silnie kwaśnych i silnie redukujących. Jego odporność w tych warunkach może być znacznie zwiększona przez częściowe pokrycie powierzchni niekorodującym metalem o małym nadpotencjale wydzielania wodoru, co zapewnia utrzymanie potencjału w sąsiedztwie linii a (rys. 3.12), tzn. w obszarze pasywacji.

3.6.5. Korzystanie z wykresów Pourbaix

Można podać następujące uwagi praktyczne dotyczące przydatności i ograniczeń wykresów Pourbaix — równowag elektrochemicznych potencjał-pH [33]:

(1) Wykresy równowag elektrochemicznych dają pełny pogląd na reakcje powierzchniowe termodynamicznie możliwe, wskazując na granice trwałości danego metalu w stosunku do jego jonów, w stosunku do jonów wody i w stosunku do produktów reakcji tych jonów (wodorotlenki, tlenki, itp.).

(2) Wykresy równowag elektrochemicznych metali dotyczą zazwyczaj jedynie zachowania się czystych metali, np. żelaza, w obecności roztworów nie zawierających substancji, które mogłyby tworzyć z tymi metalami rozpuszczalne kompleksy, np. cyjanki, lub trudno rozpuszczalne sole, np. fosforany. Wykresy te nie stosują się do stopów, np. stali stopowych.

(3) Warunki pasywacji metali są określone jako warunki, w których postacią trwałą danego metalu jest trudno rozpuszczalny tlenek, wodorotlenek lub sól w stanie stałym. Chronią one przed korozją tylko w przypadku, gdy pokrywająca metal warstewka lub osad doskonale przylega do metalu i nie jest porowata. Pasywacja nie oznacza pasywności, zdefiniowanej jako stan metalu, w którym nie koroduje on, pomimo, że jego postać metaliczna nie jest termodynamicznie trwała i powinien on ulegać przemianie w inną substancję. Na przykład w przypadku żelaza tworzący się w wyniku pasywacji tlenek jest często nieporowaty i ma własności ochronne w roztworach wolnych od chlorków; w roztworach zawierających chlorki tlenek ten jest zwykle porowaty i nie ma własności ochronnych.

(4) Wartość pH podana na osi odciętych wykresów równowag elektrochemicznych oznacza pH tej części roztworu, która styka się z powierzchnią badanego metalu. W głębi roztworu pH może się znacznie różnić, szczególnie w przypadku, gdy występuje korozja lokalna. W obszarach gdzie zachodzi redukcja, np. redukcja rozpuszczonego tlenu, zwykle występuje lokalne zwiększenie pH, a w obszarach, w których tworzy się stały tlenek lub wodorotlenek (np. rdza na żelazie) zwykle następuje lokalne zmniejszenie pH.

(5) Wykresy równowag elektrochemicznych należy traktować głównie jako wykresy wskazujące, które reakcje są teoretycznie możliwe a które są niemożliwe przy różnych wartościach potencjału elektrodowego i pH. Liczne reakcje elektrochemiczne są nieodwracalne, tj. niekoniecznie zachodzą, pomimo, że są w danych warunkach możliwe. Ostateczna odpowiedź, czy dany proces w rzeczywistości zachodzi, może być osiągnięta poprzez doświadczalne badania kinetyczne, polegające na przykład na wyznaczeniu potencjostatycznych lub potencjodynamicznych krzywych polaryzacji. Wykresy równowag elektrochemicznych mogą być przydatne przy interpretowaniu otrzymanych wyników badań doświadczalnych.

3.7. Krzywe polaryzacyjne procesu korozyjnego

Jedną ze starszych metod pomiaru szybkości korozji jest badanie ubytków korozyjnych materiału w czasie. W metodzie tej, zwanej grawimetryczną, v_{kor} oblicza się z zależności:

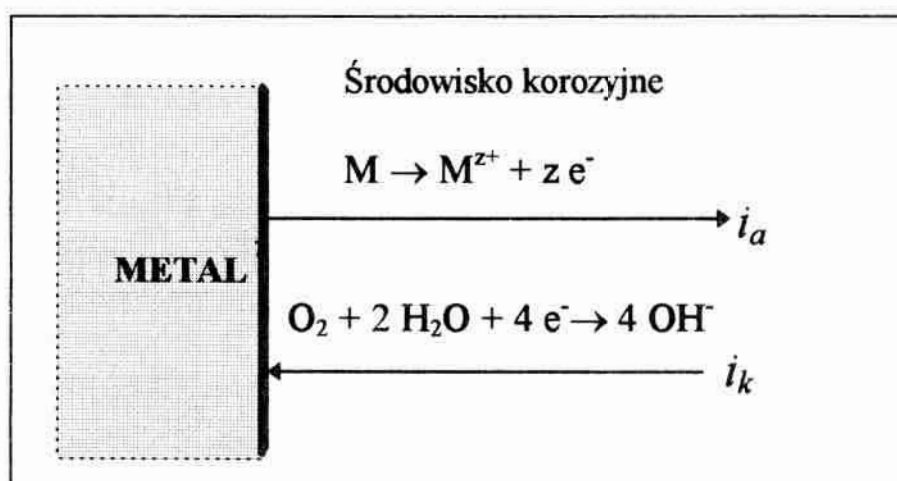
$$v_{kor} = \frac{m_1 - m_2}{At} \quad (3.11)$$

gdzie: m_1 - masa próbki przed korozją, g

m_2 - masa próbki po usunięciu produktów korozji, g

A - czynna powierzchnia próbki, m^2

t - czas trwania procesu korozyjnego, h.



Rys. 3.13. Schemat procesu korozyjnego elektrochemicznej

Korozja metalu zachodzi zgodnie z reakcją przedstawioną na rys. 3.13, podczas gdy potencjał elektrody $E = E_{kor}$ jest potencjałem korozyjnym, a płynący prąd $i_a = -i_k = i_{kor}$ w utworzonym ogniwie jest prądem korozji. Gęstości prądów anodowego i_a oraz katodowego i_k wynoszą odpowiednio [10]:

$$i_a = i_{oa} \exp \left[2,303 \frac{E - E_{oa}}{b_a} \right] \quad (3.12)$$

$$i_k = i_{ok} \exp \left[2,303 \frac{E - E_{ok}}{b_k} \right] \quad (3.13)$$

gdzie:

b_a, b_k - współczynniki Tafela,

i_{oa}, i_{ok} — gęstości prądu wymiany, odpowiednio procesu anodowego i katodowego,

E_{oa}, E_{ok} — potencjały równowagowe, odpowiednio dla reakcji anodowej i katodowej.

Sumaryczna gęstość prądu:

$$i = i_a + i_k \quad (3.14)$$

czyli

$$i = i_{kor} \left[\exp 2,303 \frac{\Delta E}{b_a} - \exp 2,303 \frac{\Delta E}{b_k} \right] \quad (3.15)$$

gdzie:

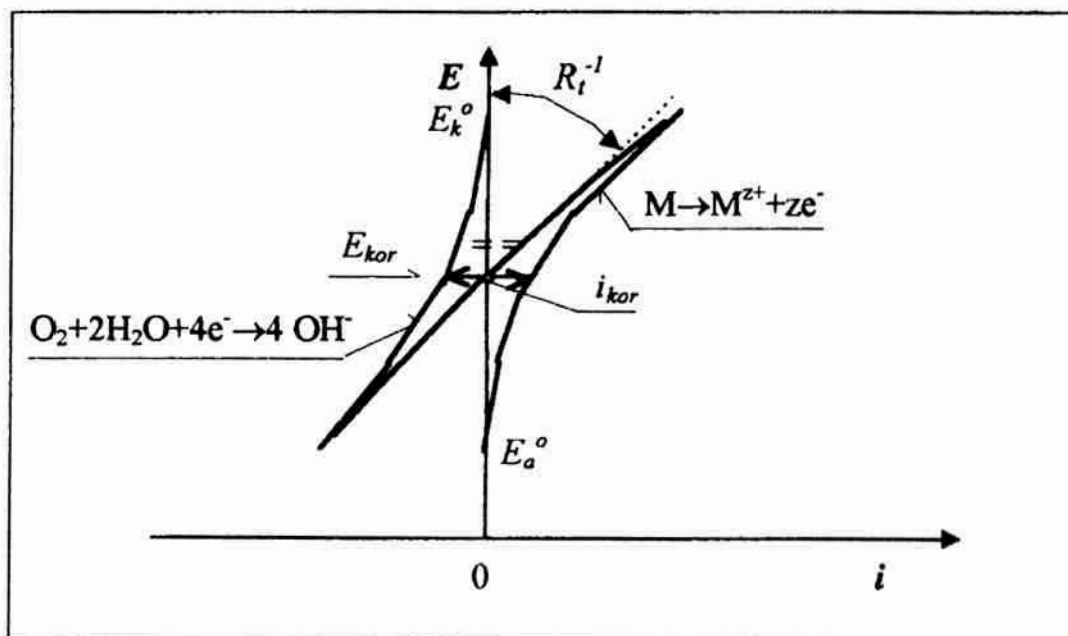
$$\Delta E = E - E_{kor} \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E=E_{kor}} = R_t^{-1} = 2,303 i_{kor} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_k} \right) \quad (3.17)$$

lub

$$i_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E=E_{kor}} \quad (3.18)$$

Sumaryczną krzywą polaryzacji procesu korozyjnego, jako wynik sprzężenia reakcji anodowej i katodowej, przedstawiono na rys. 3.14. Szybkość korozji w obszarach anodowych na powierzchni metalu jest proporcjonalna do wielkości prądu. W zależności od natężenia przepływającego przez ogniwo prądu zachodzi zmiana potencjałów obszarów anodowych i katodowych. Potencjał anody przesuwa się w kierunku dodatnim, a potencjał katody w kierunku ujemnym.

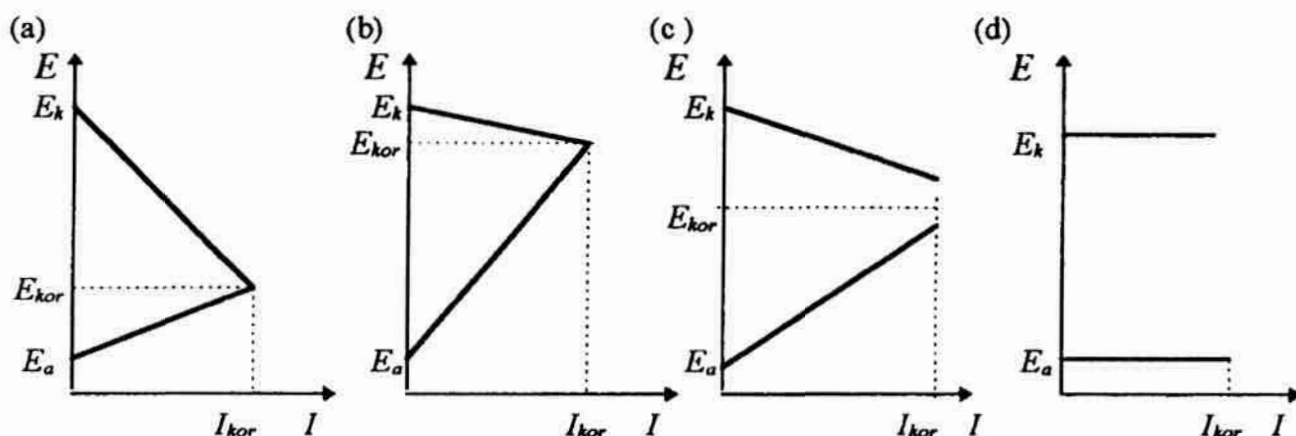


Rys. 3.14. Sumaryczna krzywa polaryzacji procesu korozyjnego w przypadku dwu reakcji występujących na granicy faz. Gęstość prądu korozji i_{kor} występuje gdy $i_M = i_r$, a potencjał korozyjny wynosi E_{kor}

W danych warunkach o szybkości korozji decyduje ta reakcja cząstkowa, dla której krzywa zależności polaryzacji od natężenia prądu cząstkowego przebiega bardziej stromo, tzn. ta reakcja, która jest silniej hamowana (rys. 3.14).

W wyniku polaryzacji elektrod (rys. 3.15) spowolnieniu ulegają procesy: katodowy i anodowy, zmniejsza się szybkość roztwarzania metalu, co jest zjawiskiem pożądanym. W procesach korozji działają jednak depolaryzatory. Przeciwdziałają one polaryzacji elektrod. W ogniwie korozyjnym występuje depolaryzacja anodowa i katodowa. W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje: (1) depolaryzacja wodorowa - redukcja jonu wodorowego H^+ do H_2 gazowego, i (2) depolaryzacja tlenowa — reakcja jonizacji tlenu cząstkowego O_2 rozpuszczonego w elektrolicie na jon wodorotlenowy OH^- .

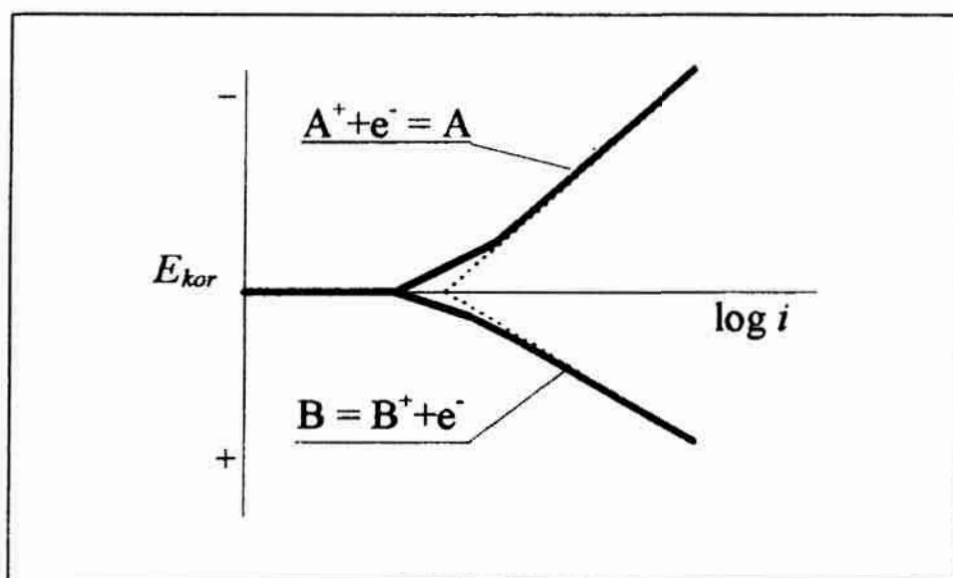
Ochronę metali przed korozją można przeprowadzić różnymi sposobami. Należą do nich: dobór metali o znacznej pasywności, ochrona katodowa, ochrona przy pomocy inhibitorów, oraz powłoki ochronne metalowe, lub niemetalowe — nieorganiczne i organiczne. Zagadnienia te są omawiane w dalszych częściach pracy.



Rys. 3.15. Wykresy polaryzacji elektrod ogniwa: E_a , E_k - potencjały elektrod anody i katody, E_{kor} - potencjał korozyjny. Wykresy: (a) kontrola katodowa, (b) kontrola anodowa, (c) kontrola mieszana, (d) kontrola oporowa [10, 44]

3.8. Wykresy kinetyczne Evans'a-Hoar'a

Krzywe anodowe i katodowe w elektrochemii i korozji, bada się przy pomocy potencjostatu. Prostoliniowy zakres tych krzywych, przedstawionych w formie półlogarytmicznej ($E-\log i$), nosi nazwę wykresów Tafel'a (rys. 3.16). Dla elektrochemików istotny jest „tafelowski zakres” tych krzywych. Przy wartości potencjału $E=E_{kor}$ istnieje stan ustalony.



Rys. 3.16. Wykresy kinetyczne dwóch różnych reakcji elektrodowych w układzie półlogarytmicznym [4]

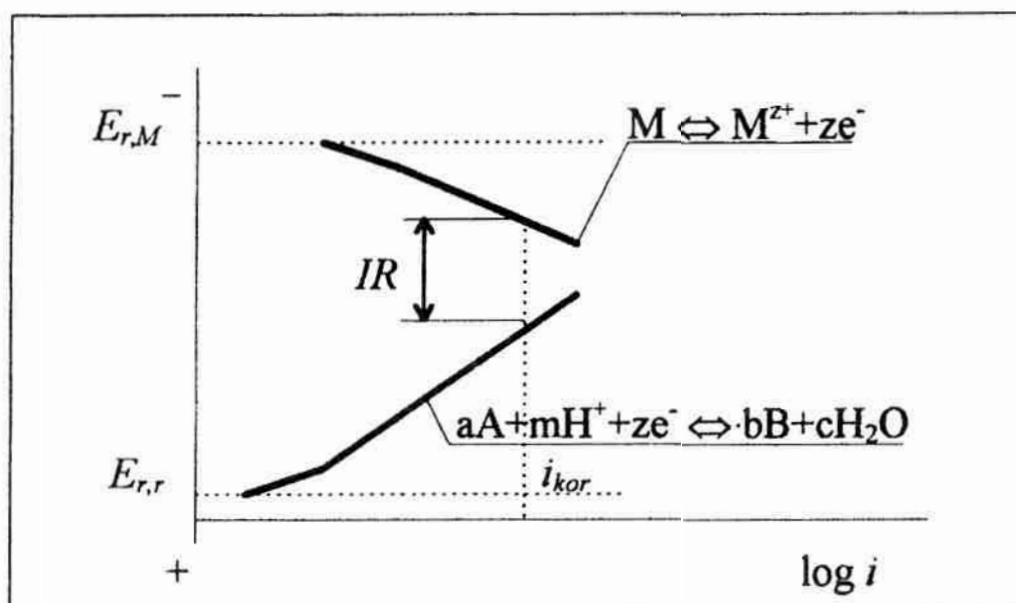
Nie płynie tutaj żaden prąd wypadkowy, lecz następuje stałe wytwarzanie składnika A (np. H_2) i B^+ (korodujący metal). Jest to reakcja elektrochemiczna, w której nie płynie prąd do obwodu zewnętrznego. Przy $E=E_{kor}$ płynie jedynie prąd wewnętrzny i na elektrodach zachodzą reakcje elektrochemiczne.

Można założyć dla uproszczenia, że składowa katodowa reakcji roztwarzania anodowego, oraz składowa anodowa reakcji depolaryzacji katodowej są pomijalne. Wówczas odpowiednio gęstość prądu anodowego i_a i katodowego i_k w funkcji gęstości prądu korozji i_{kor} można zapisać jako [por. wzory (3.12), (3.13)]:

$$i_a = i_{kor} \left[\exp \frac{+\alpha_a (E - E_{kor}) F}{RT} - \exp \frac{-\alpha_k (E - E_{kor}) F}{RT} \right] \quad (3.19)$$

$$i_k = i_{kor} \left[\exp \frac{-\alpha_k (E - E_{kor}) F}{RT} - \exp \frac{+\alpha_a (E - E_{kor}) F}{RT} \right] \quad (3.20)$$

W przypadku, gdy zanurzone w tym samym roztworze elektrody połączyć przewodnikiem elektronowym, mówi się wówczas o wykresach Evans'a-Hoar'a (rys. 3.17). Wyidealizowany przypadek pokazany na rys. 3.17 jest jedynie w rzeczywistości bardziej złożony, ponieważ poza przepływem elektronów, odbywa się również przewodnictwo jonowe.



Rys. 3.17. Wykres Evans'a-Hoar'a. Elektrody będące w elektrycznym/metalicznym kontakcie zanurzone są w roztworze elektrolitu [4]

Występuje zatem spadek napięcia IR , powodujący odchylenie od potencjału korozyjnego E_{kor} na anodzie i katodzie.

Wiadomo, iż szybkość korozji wylicza się z zależności

$$v_{kor} = i_{kor}/zF, \text{ [mol/s}\cdot\text{cm}^2\text{]} \quad (3.21)$$

przy czym gęstość prądu korozji

$$i_{kor} = \frac{RT}{F(\alpha_a + \alpha_k)} \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial E} \right)_{i \rightarrow i_{kor}} \quad (3.22)$$

gdzie α jest współczynnikiem przejścia, natomiast suma $\alpha_a + \alpha_k = n$ wynosi zwykle od 1 do 4 i przy braku bliższych danych często przyjmuje się jako 2.

Wykresy Evans'a-Hoar'a pozwalają na oszacowanie szybkości korozji i potencjału korozyjnego, który różni się od potencjałów równowagi z wykresów Pourbaix głównie z powodu występującego nadpotencjału. Wielkość zmiany potencjału wynosi nieraz wiele dziesiątych części wolta, przesuwając w ten sposób potencjał korozyjny w inny obszar potencjałów niż wynikałoby to z samej procedury termodynamicznej.

3.9. Katalityczny mechanizm roztwarzania żelaza

Ze względu na wyjątkowo duże znaczenie stali w gospodarce narodowej, warto poświęcić więcej uwagi temu materiałowi. Reakcja roztwarzania żelaza jest jedną z najważniejszych w badaniach korozji metali i stopów. W badaniach roztwarzania żelaza, w zależności od pH roztworu zauważono, że zasadniczym etapem było wydzielanie cząstek $(\text{FeOH})_{ads}$, które działają jako *katalizator*.

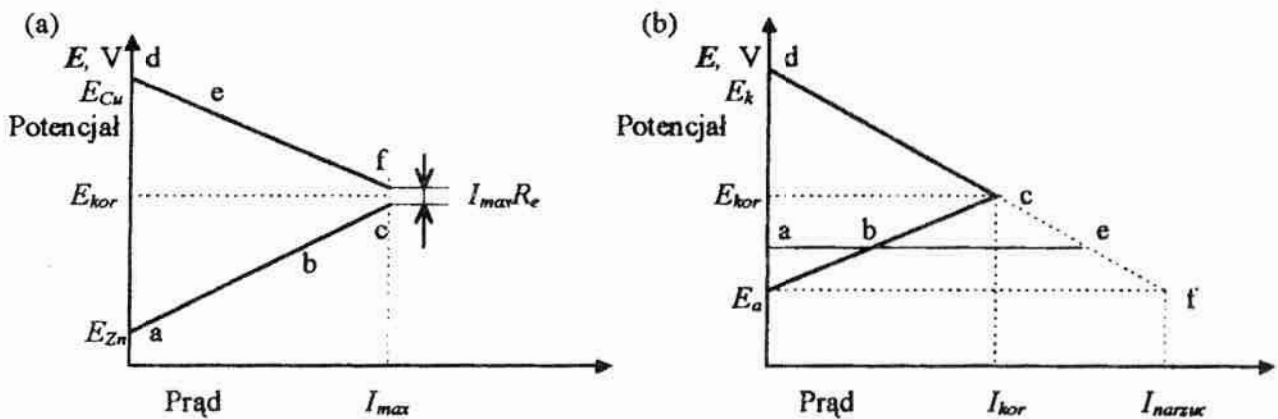
Opracowano mechanizm roztwarzania żelaza w roztworach kwaśnych, neutralnych i zasadowych, przy czym zbiorcze wyniki tych opracowań przedstawiono na rys. 3.18.

Podczas roztwarzania żelaza, na powierzchni metalu tworzą się stałe produkty reakcji, co pokazano na rys. 3.19.

3.10. Ochrona katodowa metali

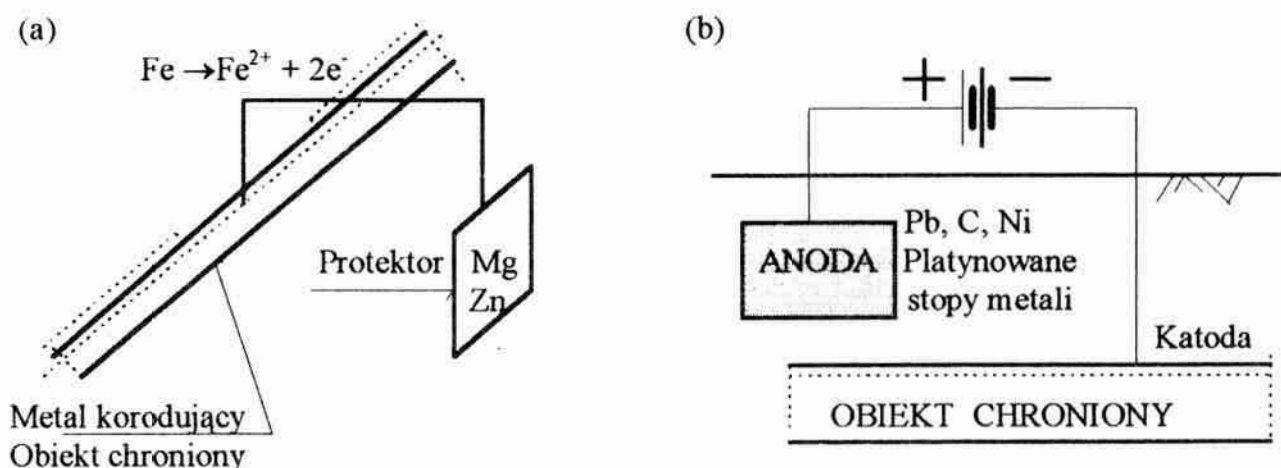
Zasadę ochrony katodowej metali można wyjaśnić na przykładzie ogniwa miedziowo-cynkowego (rys. 3.20). Jeśli kontynuować polaryzację katody przez zwiększenie prądu ponad potencjał korozyjny E_{kor} , wówczas obie elektrody osiągają ten sam potencjał i korozja cynku ustaje. Jest to podstawa ochrony katodowej metali. Warunkiem ochrony jest jednak ciągły przepływ prądu o wartości większej od I_{kor} wynoszącej $I_{narzucony}$. Jednakże prąd większy od wymaganego $I_{narzucony}$ może być szkodliwy dla metali amfoterycznych albo dla powłok. W praktyce zatem, dla całkowitej ochrony katodowej, $I_{narzucony}$ powinien być zbliżony do wartości teoretycznej, bez przekraczania tej wielkości.

Materiałem olbrzymiej większości instalacji i urządzeń jest konstrukcyjna stal węglowa, a zatem działania ochronne obiektów wykonanych z tych materiałów polegają na obniżeniu/przesunięciu potencjału korodującej konstrukcji.



Rys. 3.20. Wykres polaryzacji ogniwa Cu-Zn (a) oraz zasada ochrony katodowej (b) [10, 44]

Metalowy/stalowy obiekt, np. rurociąg stalowy (rys. 3.21) w najprostszym przypadku chroniony jest protektorem, który ulegając korozji jest dostarczycielem elektronów. W ten sposób zabezpiecza się chronioną konstrukcję.



Rys. 3.21. Zasada ochrony protektorowej (a) oraz katodowej (b) po podłączeniu źródła prądu [10]

W glebie czy w wodzie o wysokiej rezystancji zastosowane napięcie musi być nieco wyższe niż w ośrodku o niskiej oporności. Podobnie, gdy chroniony obiekt ma większe rozmiary, ochrona przez pojedynczą anodę może być niedostateczna. Przyjmuje się, że spadek napięcia na chronionym katodowo rurociągu będzie odbywał się wg funkcji wykładniczej, zgodnie z zależnością (3.23) [44]:

$$E_x = E_{RA} \exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{2\pi r R_L}{z_R k_R}}\right) \quad (3.23)$$

gdzie:

R_L - rezystancja rury o promieniu r na jednostkę długości

z_R - rezystancja powłoki/pokrycia ochronnego rury na jednostkę powierzchni

k_R - stała.

Ze wzoru (3.23) wynika, że dla warunków granicznych, na nieskończenie długiej rurze ($x = \infty$) napięcie spadnie do zera ($E_x=0$), natomiast w punkcie $x=0$, potencjał będzie potencjałem źródła $E_x=E_{RA}$.

Rozkład gęstości prądu ochronnego na rurociągu z izolacją jest zwykle dużo lepszy niż na powierzchni nie izolowanej. Także prąd całkowity i wymagana liczba anod jest mniejsza, a całkowita długość zabezpieczonego rurociągu przez jedną anodę jest większa. Ziemia jest stosunkowo dobrym przewodnikiem

elektrycznym, a rezystywność zlokalizowana jest głównie w okolicy rurociągu. Jedna anoda Mg może zabezpieczyć nawet do 8 km pokrytego izolacją rurociągu. Długość chronionej rury bez izolacji spada do zaledwie kilkunastu-kilkudziesięciu metrów.

Bardzo staranne wykonanie izolacji obiektu chronionego — rurociągu pozwala nawet na 10-krotne obniżenie prądu ochronnego, szczególnie w początkowym okresie eksploatacji. Współczesne techniki ochrony obiektów narażonych na korozję elektrochemiczną, w tym dodatkowo na działanie prądów błądzących są bardzo rozbudowane. Dla zwiększenia efektywności ochrony i przeciwdziałania ewentualnym uszkodzeniom korozyjnym wprowadza się coraz częściej monitorowanie chronionego obiektu.

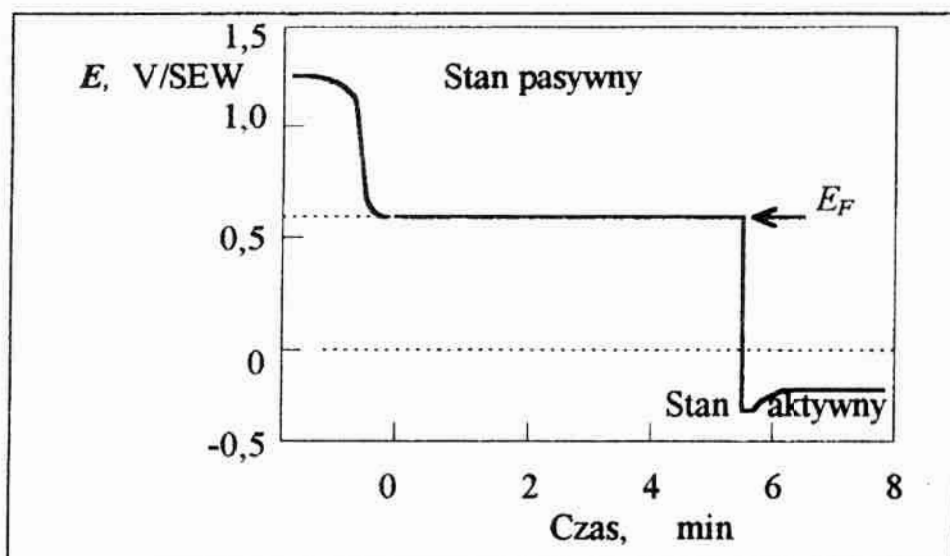
3.11. Pasywność

Pasywność jest cechą metalu/stopu odznaczającą się znacznym spadkiem szybkości korozji w określonym ośrodku korozyjnym [10]. Metal pasywujący się (w szeregu elektrochemicznym) jest to taki metal w stanie aktywnym, który po wytworzeniu na powierzchni określonej warstewki zwanej „pasywną” koroduje z bardzo małą szybkością. Pasywacji podlega wiele metali i stopów, takich jak aluminium, chrom, czy stale kwasoodporne. Należy podkreślić, że pasywność jest związana ze środowiskiem utleniającym, które powoduje powstanie warstewek ochronnych. Metal pasywujący się w jednym ośrodku, nie musi się pasywować w innym. Przykładem może być żelazo, które pasywuje się w roztworach chromianów lub azotynów a także, przy polaryzacji anodowej przy dostatecznie wysokich gęstościach prądu, w kwasie siarkowym.

Istnieje podział pasywności na chemiczną i mechaniczną. Do pierwszej zalicza się metale przejściowe, takie jak platynowce, żelazowce, Cr, Mo, W, Ti, Zr, oraz kilka metali nie należących do tej grupy. W przypadku pasywności chemicznej powstała na powierzchni metalu cienka, niewidoczna, spoista i półprzewodząca warstewka tlenku powoduje silne przesunięcie potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim (od 0,5 do 2 V). Pasywność mechaniczna może wystąpić na niemal wszystkich metalach, o ile środowisko i warunki sprzyjają wytrącaniu się na powierzchni metalu soli stałych. Przyczyną znacznego obniżenia szybkości korozji jest obecność stosunkowo grubej warstewki soli. Przykładami tego rodzaju pasywacji może być zachowanie się

zawiera nasycony roztwór FeSO_4 , z której wytrąca się nieprzewodząca, porowata warstwa stałego FeSO_4 .

Przy dalszym wzroście potencjału osadza się tlenek żelaza na wyższym stopniu utlenienia w postaci cienkiej, nieporowatej pasywującej warstewki. Temu osadzaniu towarzyszy nagły, bardzo znaczny spadek prądu korozyjnego o około 10^6 razy, odpowiadający gęstości prądu pasywacji $i_{pas} \approx 7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dla warunków $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$. W stanie pasywacji warstewka pasywna ogranicza prędkość przenoszenia jonów metalu przez warstwę tlenku i przy dalszym wzroście potencjału anodowego natężenie/gęstość prądu pozostaje na stałym poziomie aż do osiągnięcia potencjału elektrodowego równowagi tlenu. Wydzielanie tlenu następuje jednak dopiero po przekroczeniu nadpotencjału tlenu. Rzeczywista krytyczna gęstość prądu, przy której osiąga się stan pasywny żelaza pod nieobecność nieprzewodzącej warstewki produktów reakcji, wynosi około $20 \text{ A}/\text{cm}^2$. Ten obszar gwałtownego wzrostu gęstości prądu nazywa się obszarem przepasywowania. Od tego momentu prąd zużywany jest głównie na wydzielanie tlenu z wody.

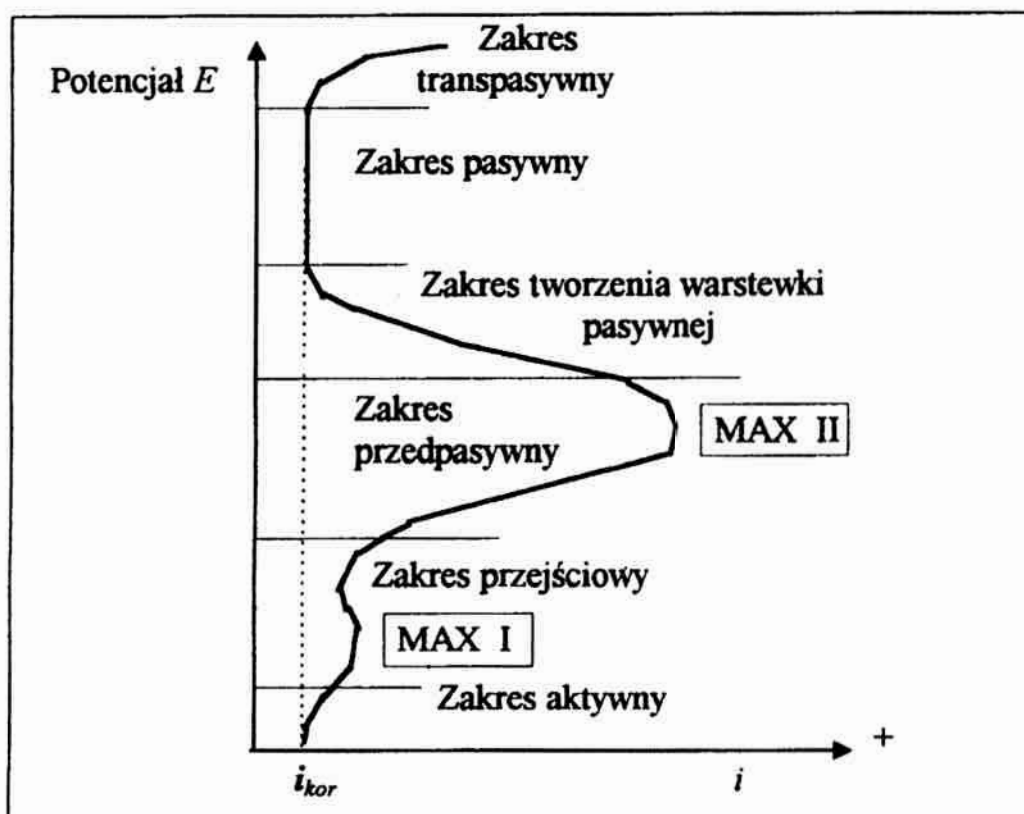


Rys. 3.23. Zanikanie pasywności żelaza w $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ oraz potencjał Flade'go E_F [4]

Po przerwaniu prądu anodowego stan pasywny dość szybko zanika w sposób pokazany na rys. 3.23. Potencjał zmienia się najpierw szybko do wartości E jeszcze dodatnich, a następnie zmienia się powoli w ciągu sekund lub minut. W końcu potencjał szybko zmienia się aż do standardowego potencjału aktywnego żelaza.

Na rys. 3.24 przedstawiono zachowanie się żelaza w szerokim zakresie polaryzacji i - E . Krzywa przedstawia dwa maksima prądowe oraz poszczególne

zakresy stanu powierzchni żelaza, od aktywnego, poprzez stan przejściowy, przedpasywny i tworzenia się pasywnej warstewki produktów reakcji, stan pasywny, oraz zakres transpasywny, wykorzystywany często przy polerowaniu elektrolitycznym stali.



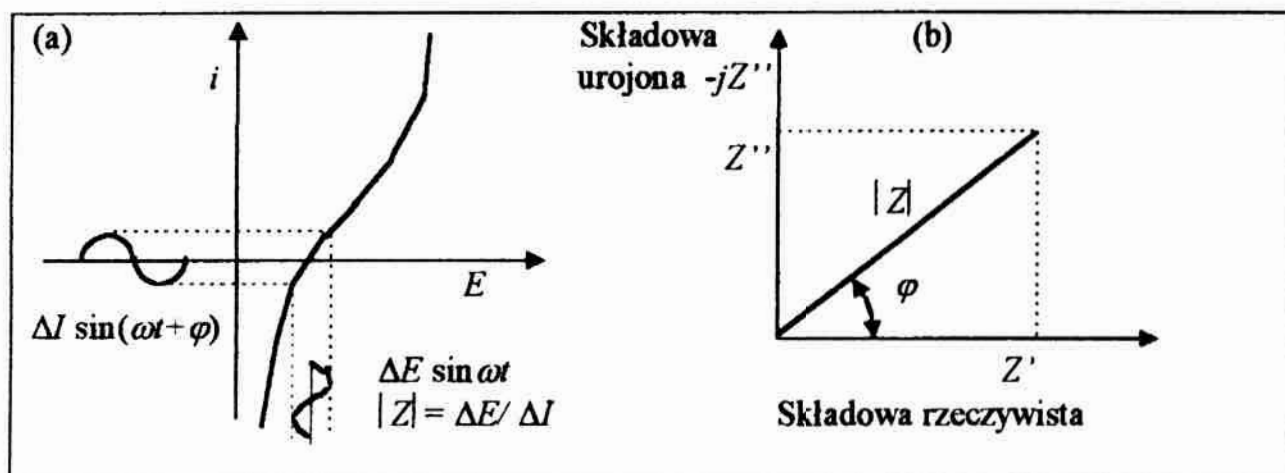
Rys. 3.24. Krzywa polaryzacji anodowej roztwarzania żelaza w roztworach kwaśnych w zakresie aktywnych i pasywnych stanów metalu wg Lorenz'a i Heusler'a [4, 10]

3.11.2. Metoda impedancyjna w badaniach szybkości korozji

Wartość prądu korozyjnego, reprezentowanego przez jego gęstość i_{kor} , można zmierzyć przy zastosowaniu technik impedancji [10, 19]. Impedancja określa oporność pozorną obwodu elektrycznego dla prądu przemiennego. Układ, w którym zachodzą procesy elektrochemiczne może być traktowany jako kombinacja elementów elektrycznych: rezystancji, pojemności i indukcyjności.

Impedancja elektrochemiczna charakteryzuje reakcję prądową takiego układu na sinusoidalne zaburzenia potencjału elektrody. Sygnałem pomiarowym jest sinusoidalne napięcie o amplitudzie ΔE i częstotliwości kątovej ω (t - czas). Sinusoidalna odpowiedź prądowa układu o amplitudzie ΔI jest przesunięta w fazie o kąt φ (rys. 3.25). Impedancja, mierzona w omach, jest definiowana

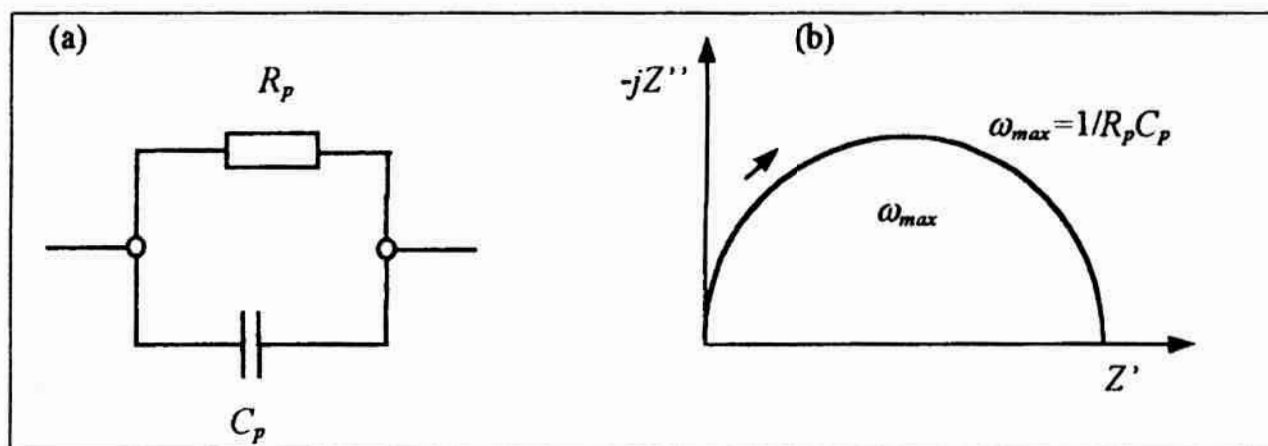
jako całkowity opór jaki stawia obwód elektryczny przepływającemu prądowi zmiennemu o częstotliwości kątovej ω , i jest kombinacją rezystancji i reaktancji.



Rys. 3.25. Zasada pomiaru impedancji elektrochemicznej (a) oraz sposób jej przedstawiania na płaszczyźnie zespolonej (b) (wykres Nyquista)

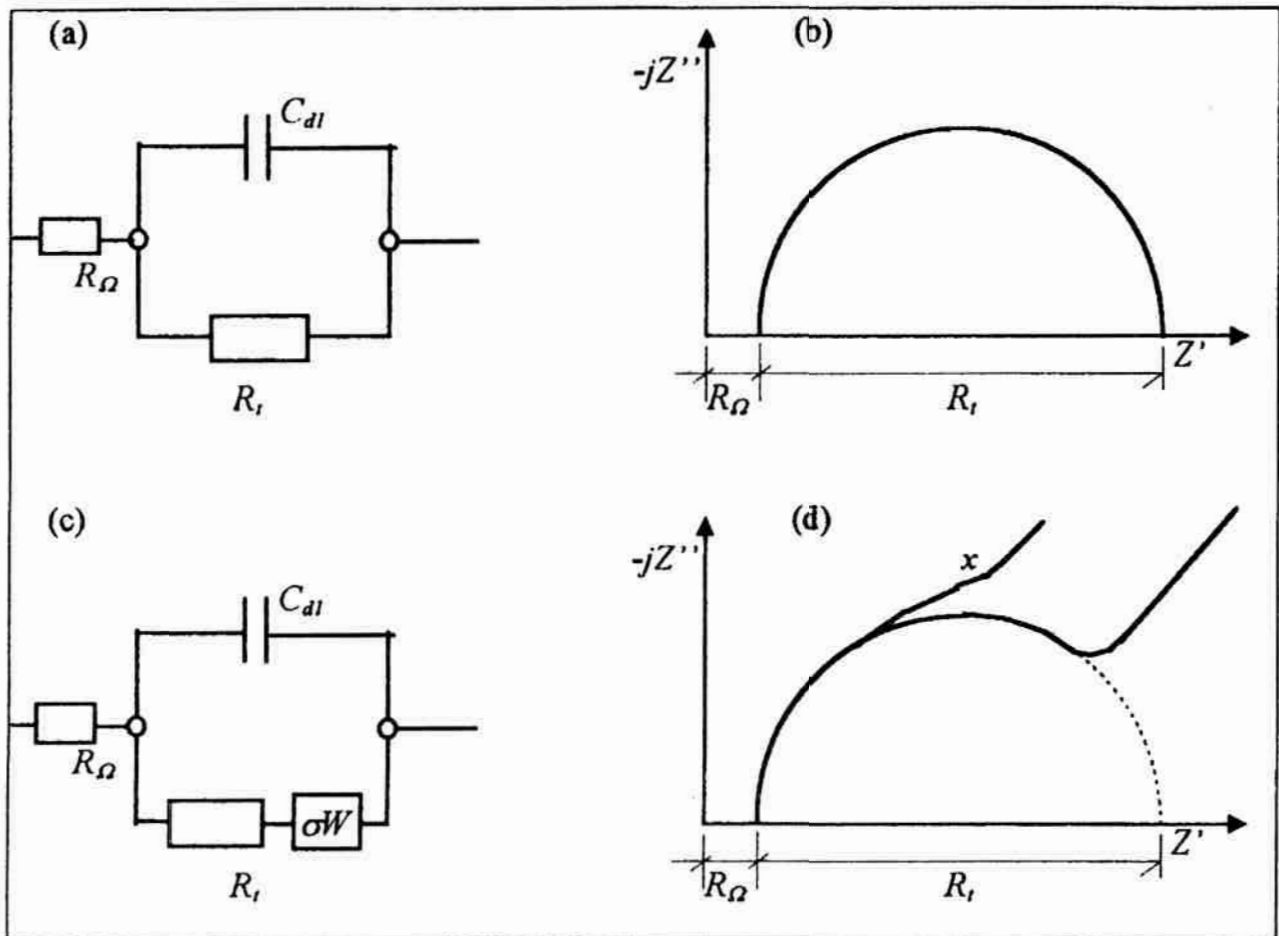
Wygodnie jest traktować impedancję Z jako wielkość zespoloną. Na płaszczyźnie zespolonej przedstawia się impedancję jako wektor o długości $|Z|$, który tworzy z osią rzeczywistą kąt φ (rys. 3.25b). Rzut tego wektora na oś rzeczywistą wyznacza składową rzeczywistą impedancji (rezystancję) Z' , a rzut na oś urojona - składową urojoną impedancji (reaktancję) Z'' . Impedancja jest funkcją częstotliwości; wyniki pomiarów przedstawia się często na wykresie Nyquista $Z'' = f(Z')$, gdzie częstotliwość jest parametrem. Wielkości Z' i $-jZ''$ reprezentują osie wykresu Nyquista.

Analiza wyników pomiarów impedancyjnych, przeprowadzonych w odpowiednio szerokim zakresie częstotliwości, umożliwia określenie elektrycznego schematu zastępczego badanego układu. Poszczególne elementy schematu zastępczego odpowiadają właściwościom elektrycznym i elektrochemicznym tego układu. Dla rezystora R_p i kondensatora C_p połączonych równolegle, wykres Nyquista na płaszczyźnie zespolonej będzie półokręgiem (rys. 3.26).



Rys. 3.26. Równoległy układ rezystora i kondensatora (a) i jego widok na płaszczyźnie zespolonej (b)

Przyjmuje się, że korodująca elektroda zachowuje się w sposób podobny jak równoważny obwód typu Randles'a, podany na rys. 3.27a. Na rysunku tym, R_Ω reprezentuje oporność omową roztworu i warstwy produktów korozji. Równoległa kombinacja rezystora R_t i kondensatora C_d reprezentuje skorodowaną granicę faz. C_d jest pojemnością warstwy podwójnej a R_t jest rezystancją przenoszenia ładunku i określa szybkość korozji. Zakładając, że korozja nie odbywa się pod kontrolą dyfuzyjną ale aktywacyjną, można zapisać, że $i_{kor} = \text{constant}/R_t$. Wartość R_t można uzyskać z wykresu Nyquista (rys. 3.27b). Przy dużych częstotliwościach ($\omega \rightarrow \infty$), np. 10 kHz, kondensator C_d przewodzi bardzo łatwo, efektywnie wyłączając rezystor R_t , pozostawiając tylko oporność roztworu i warstewki R_Ω . Ta sytuacja dotyczy lewej części półokręgu (rys. 3.27b). Gdy częstotliwość maleje ($\omega \rightarrow 0$), C_d przewodzi coraz słabiej, aż osiąga się warunki jak przy przepływie prądu stałego. Kondensator przestaje przewodzić a impedancja obwodu/ogniwa staje się sumą $R_\Omega + R_t$, co odpowiada sytuacji prawej części półokręgu (rys. 3.27b).



Rys. 3.27. Obwód równoważny bez (a) i z impedancją Warburga σ_W (c) i odpowiadające im odpowiedzi na płaszczyźnie zespolonej (b) i (d) [10, 38]

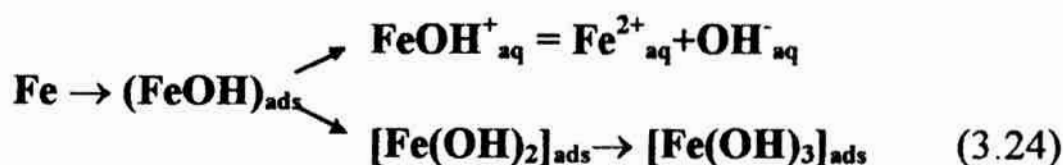
Sytuacja jest bardziej złożona, gdy korozja przebiega z kontrolą dyfuzyjną. Dla uwzględnienia wpływu dyfuzji, do obwodu włącza się dodatkowy element σ_W , szeregowo z R_i , jak to pokazano na rys. 3.27c. Element ten nazywa się *impedancją Warburga*, i uwzględnia on procesy dyfuzyjne. Na zespolonej płaszczyźnie - wykresie Nyquista impedancja σ_W jest reprezentowana przez linię prostą nachyloną pod kątem 45° do osi (rys. 3.27d). W takich warunkach wartość R_i uzyskuje się przez ekstrapolację półokręgu na oś rzeczywistą. W przypadkach, gdy półokrąg jest zniekształcony przez dyfuzję lub inne wpływy tak, że ekstrapolacja jest niemożliwa (x na wykresie rys. 3.27d), należy zastosować inną procedurę.

Badania doświadczalne impedancji przeprowadza się przez przyłożenie potencjału - zastosowanie prądu stałego dc do próbki — a następnie nałożenie małego sygnału ($\sim 10\text{mV}$) prądu zmiennego ac na ustalony potencjał dc . Prąd sinusoidalny spotykając się z potencjałem ac daje przesunięcie fazy wytworzonej

w warstwie korozyjnej (zob. rys. 3.25). Impedancję można zmierzyć stosując oscyloskop i generator falowej funkcji sinusoidalnej albo używając handlowego analizatora częstotliwości, który wytwarza i analizuje sygnał. Wyniki doświadczeń zliczane są komputerowo a całość techniki impedancyjnej zautomatyzowana. Elektrochemiczna technika impedancyjna znalazła szerokie zastosowanie w badaniach powłok malarskich, znacznie szersze niż w pomiarach szybkości korozji, do których stosuje się inne prostsze i tańsze metody pomiarowe.

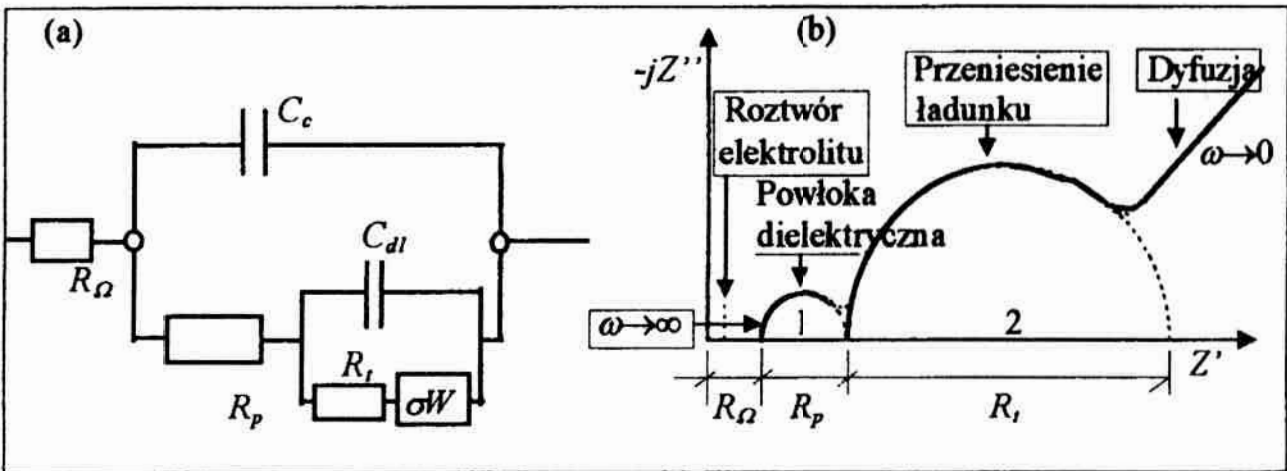
Można zaobserwować, że w przypadku aktywnego roztwarzania żelaza występują dwa półokręgi w płaszczyźnie impedancji zespolonej na wykresie Nyquista. Półokrąg 2 obserwuje się przy niskich częstotliwościach ($\omega \rightarrow 0$), natomiast półokrąg 1 przy wysokich częstotliwościach ($\omega \rightarrow \infty$). Indukcyjna i pojemnościowa impedancja przy niskich częstotliwościach jest przypisywana tworzeniu pośredniego $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ w mechanizmie korozyjnym żelaza.

Przy potencjałach odpowiadających pasywacji, Z spada, co odpowiada półokręgowi wysokoczęstotliwościowemu 1 (ładowanie warstwy podwójnej), lub półokręgowi niskoczęstotliwościowemu 3 (dyfuzja konwekcyjna przy wysokich gęstościach prądu). Uważa się, że rozpuszczanie i pasywacja żelaza w kwasach przebiega następująco [10]:



gdzie:

$[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$ jest cząstką pasywującą, a $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ jest adsorbatem pośrednim dla aktywnego roztwarzania jak i pasywacji.



Rys. 3.28. Elektryczny schemat zastępczy układu podłoże stalowe-powłoka lakiernicza (a) i odpowiadający mu wykres impedancji. Oznaczenia: R_{Ω} - rezystancja roztworu, R_p - rezystancja porów, R_t - rezystancja przeniesienia ładunku, C_c - pojemność niespenetrowanej części powłoki, C_{dl} - pojemność warstwy podwójnej na granicy metal podłoża-roztwór elektrolitu (na dnie porów), σW - współczynnik Warburga charakteryzujący impedancję dyfuzji [10, 38]

3.11.3. Pasywatory a potencjał Flade'go

Potencjał Flade'go [44], który można wyznaczyć w przypadku żelaza pasywując go w stężonym kwasie azotowym, jak i poprzez polaryzację anodową w kwasie siarkowym (zob. rys. 3.29) wskazuje, że warstewka pasywna jest zasadniczo jednakowa w obu przypadkach. Pasywatorami żelaza mogą być także chromiany (CrO_4^{2-}), azotyny (NO_2^-), molibdeniany (MoO_4^{2-}), wolframiany (WO_4^{2-}), żelaziany (FeO_4^{2-}), oraz nadtechnetany (TcO_4^-). Interesującym jest, że w każdym przypadku potencjał Flade'go jest podobny i wynosi dla żelaza [10, 44]:

$$E_{\text{F-Fe}} = -0,63 + 0,059 \text{ pH} \quad [\text{V/SEW}]$$

lub ogólnie

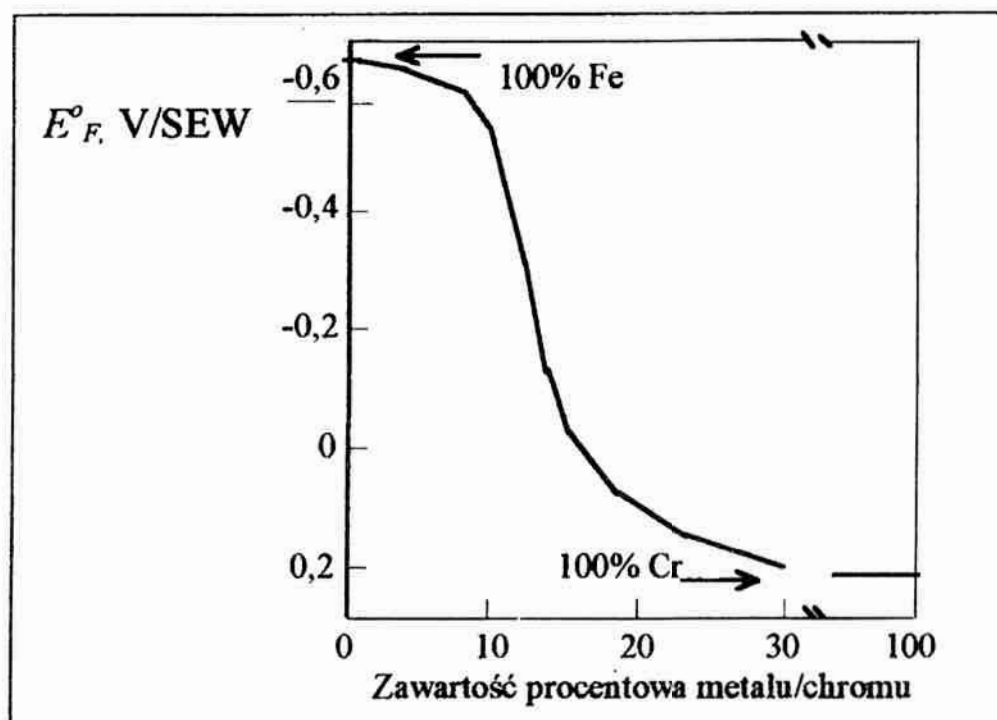
$$E_{\text{F}} = E_{\text{F}}^{\circ} + 0,059 \text{ pH} \quad (3.25)$$

co wynika ze stabilności układu (stanu pasywnego) w odniesieniu do potencjału Flade'go zgodnie z reakcją, która ma miejsce przy pasywacji anodowej metalu:



przy czym potencjał utleniania dla danego E_F i M·O odnosi się do tlenu w warstewce pasywnej na metalu M niezależnie od składu i struktury tej warstewki. Ilość tego tlenu, który bierze udział w reakcji z metalem M nie ma wpływu na rozważaną zależność (3.25).

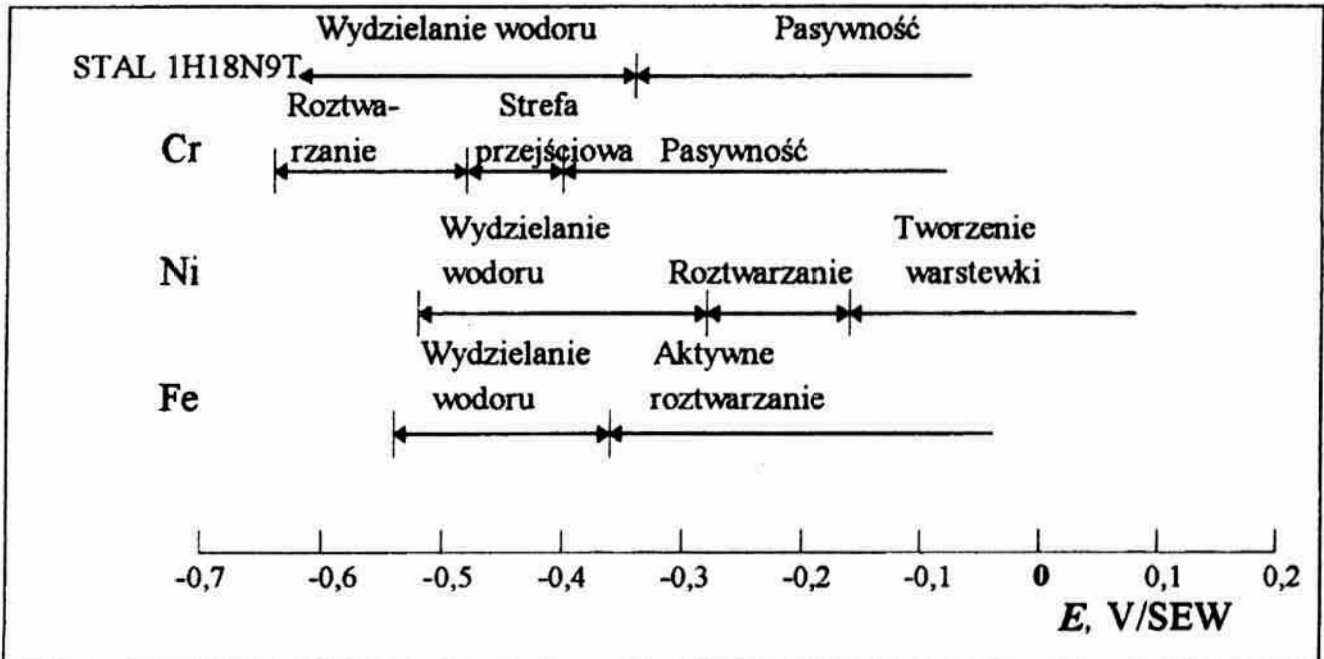
Ujemna wartość potencjału Flade'go (rys. 3.29) dla żelaza ($E_{F_{Fe}}^{\circ} = -0,63 \text{ V}$) wskazuje na tendencję do zanikania pasywnej warstewki, podczas gdy obserwowana pozytywna wartość ($E_{F_{Cr}}^{\circ} = +0,2 \text{ V}$) dla chromu (zob. rys. 3.29) wskazuje wyraźnie na znacznie korzystniejsze warunki tworzenia warstewki pasywnej jak i jej utrzymania (stabilność pasywności). Wartość standardowego potencjału Flade'go dla niklu wynosi $E_{F_{Ni}}^{\circ} = -0,2 \text{ V}$, co tłumaczy konieczność zabezpieczania powłok niklowych warstewką chromu.



Rys. 3.29. Standardowe potencjały Flade'go dla stopów Fe-Cr [10, 44]

Wiadomo, że właściwości pasywujące posiadają takie metale jak Al, Ni, Cr w dość szerokim zakresie pH środowiska, oraz Fe w silnych utleniaczach (np. stężony HNO_3). Zjawisko to wykorzystano do wytwarzania stali nierdzewnych przez dodanie do żelaza takich dodatków stopowych jak Ni, Cr, V, Ti, itp. Zgodnie z wykresem (rys. 3.29), stale typu 1H18N9T pasywują się w szerokim zakresie potencjałów (rys. 3.30).

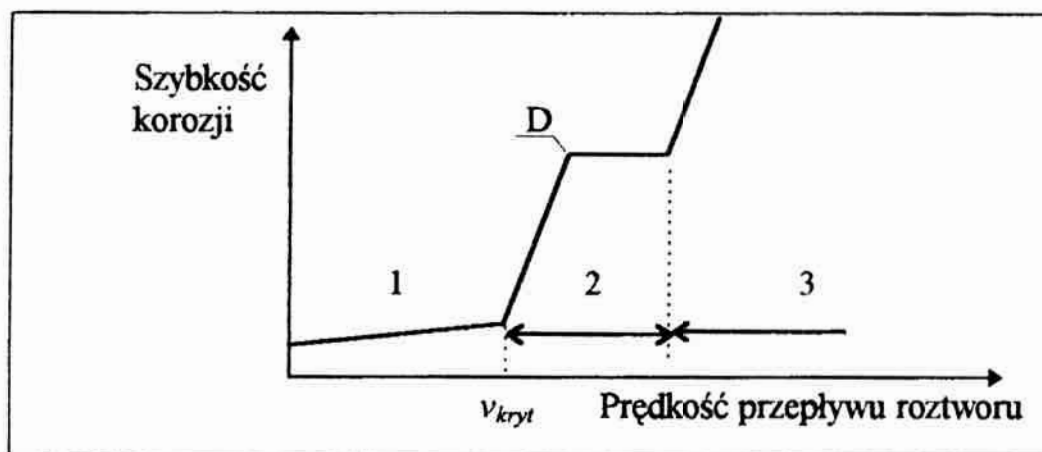
Jak wykazały badania, zakres pasywności stali kwasoodpornych jest tylko nieco mniejszy niż zakres pasywności samego chromu, co decyduje o tym, że stale te znalazły powszechne zastosowanie w wielu środowiskach korozyjnych.



Rys. 3.30. Zakresy korozyjnego zachowania się stali kwasoodpornej i jej głównych składników stopowych [10]

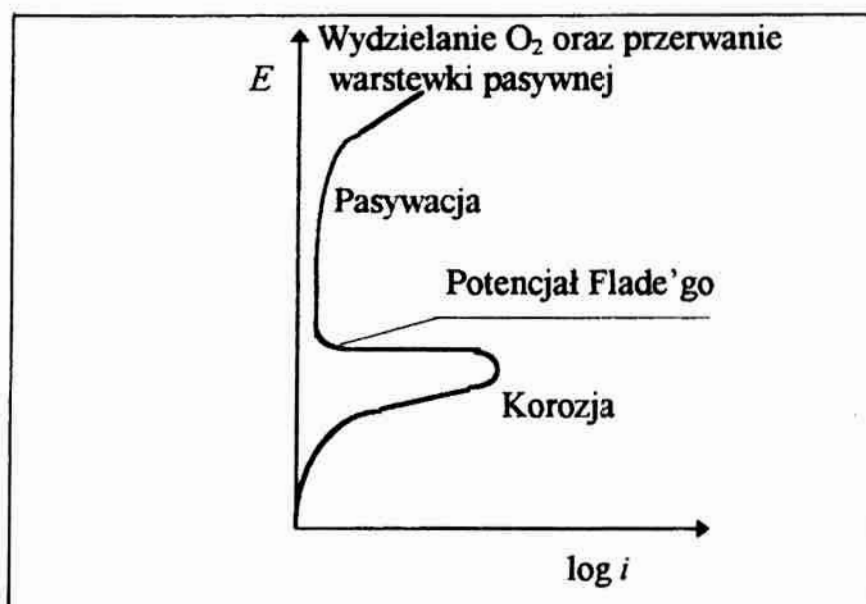
3.12. Korozja-erozja

Teoria dyfuzji konwekcyjnej wyjaśnia nagłą zmianę szybkości korozji przy przejściu od przepływu laminarnego (uwarstwionego) do turbulentnego (burzliwego). W przypadku turbulencji lokalnej (lokalny przepływ burzliwy) występuje korozja erozyjna. Szybkość korozji miedzi i jej stopów w roztworach obojętnych nie jest określona przez przenoszenie tlenu do powierzchni metalu, lecz raczej przez szybkość odprowadzania produktów korozji z powierzchni, który to proces jest w tym przypadku procesem najwolniejszym. Na rys. 3.31 przedstawiono charakter zmian szybkości korozji w zależności od prędkości przepływu roztworu korozyjnego. W obszarze przepływu uwarstwionego 1 szybkość korozji zwiększa się powoli, a następnie w obszarze przepływu burzliwego 2 nieco szybciej, lecz tylko do pewnej granicy D (por. rys. 3.29), przy której graniczna wartość gęstości prądu depolaryzacji tlenu jest tak



Rys. 3.31. Szybkość i rodzaj korozji w zależności od prędkości przepływu roztworu; v_{kryt} odpowiada krytycznej liczbie Reynolds'a: 1 - zakres korozji ogólnej, przepływ uwarstwiony, 2 - korozja erozyjna, przepływ burzliwy, 3 - korozja kawitacyjna, kawitacja

duża, że krzywa polaryzacji anodowej przecina prostą Tafela, co odpowiada polaryzacji aktywacyjnej tlenu. Dalszy wzrost prędkości przepływu roztworu prowadzi do korozji kawitacyjnej (zakres 3 na rys. 3.31).



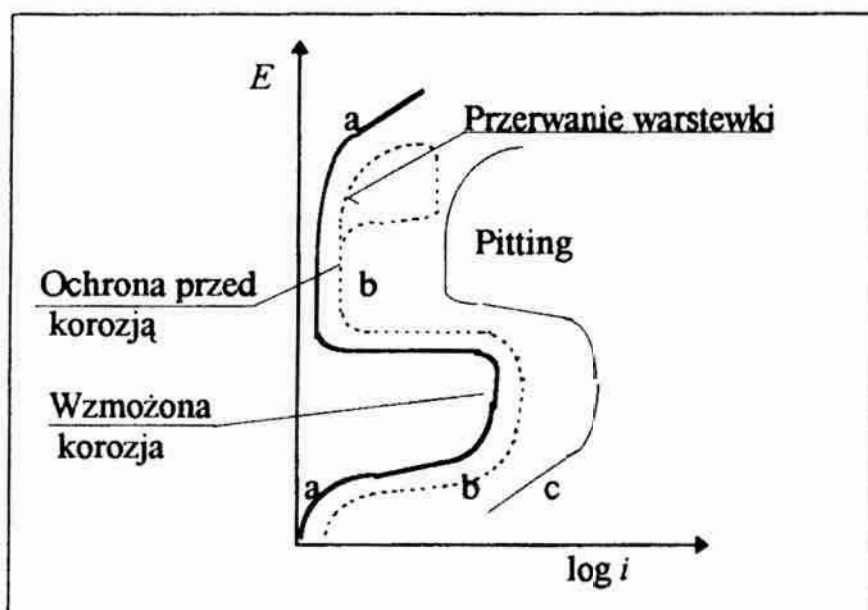
Rys. 3.32. Krzywa polaryzacji i - E dla metali pasywujących się [10]

3.13. Korozja a pasywacja

W doświadczeniu z metalami, które ulegają pasywacji (Al, Ni, Cr, Pt) otrzymuje się charakterystyczną krzywą polaryzacji i - E (rys. 3.32). Zaznaczono

na niej także potencjał Flade'go oraz odpowiednio zakresy wzmożonej korozji i pasywacji. W zakresie pasywnym metal pokrywa się szczelną przylegającą warstwą produktów reakcji, o grubości 1-15 nm. Jeżeli w danym środowisku pojawiają się jony depasywatora, np. Cl^- , wówczas w zależności od stężenia tych jonów, efekt pasywacji może zostać znacznie ograniczony (rys. 3.33).

Czy i jak szybko występuje spasywowanie powierzchni zależy zarówno od metalu/stopu jak i otaczającego roztworu. Nawet jeśli wystąpi pasywacja, należy liczyć się z możliwością powstania *pittingu* czyli pojedynczej punktowej korozji, prowadząc w efekcie do zniszczenia warstewki pasywnej. Powszechnie można zetknąć się z tym zjawiskiem w ośrodkach zawierających jony chlorkowe. Lokalnie powstają wówczas punktowe miejsca o zmniejszonym pH, prowadząc do roztworzenia warstewki pasywnej (rys. 3.33 c) i w konsekwencji do korozji wżerowej, gdzie coraz szybciej roztwarzany jest metal podłoża (korozja autokatalityczna).

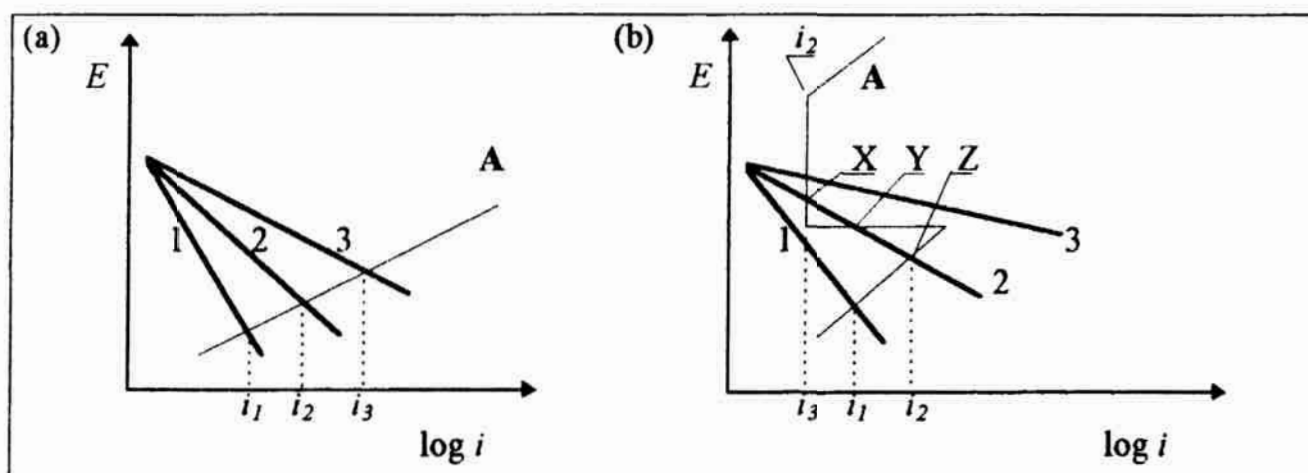


Rys. 3.33. Korozja niklu w środowisku kwaśnym zawierającym jony chlorku o stężeniu: a - 0, b - $10^{-2}M$, c - $10^{-1}M$ [10]

3.14. Korozyjne zachowanie się metali przy polaryzacji katodowej

Na rysunkach 3.34 i 3.35 można zauważyć, że metal M nie ma tendencji do pasywacji a więc prąd korozji I_{kor} oraz szybkość korozji zależą od polaryzacji anody i katody. Przy zmianie polaryzacji katodowej (rys. 3.34 a), gęstość prądu i szybkość korozji będzie inna dla każdego przypadku, od i_1 aż po i_3 . Jeśli

rozważyć przypadek z metalem pasywowującym się, to poszczególne stany dla trzech różnych polaryzacji katodowych nie są tak oczywiste.

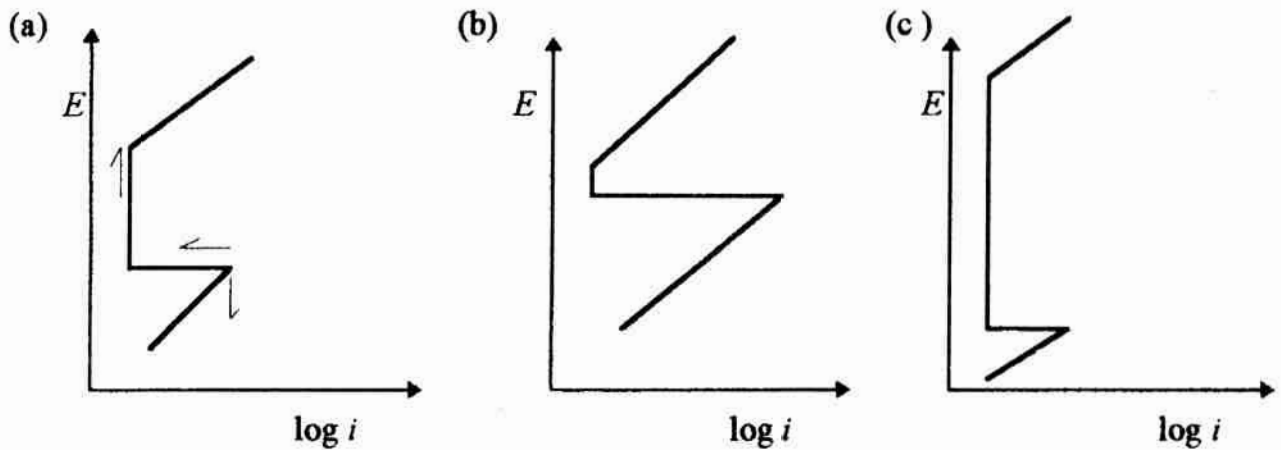


Rys. 3.34. Polaryzacja katodowa i jej wpływ na gęstość prądu korozji dla dwu przypadków: (a) materiału korodującego, np. Fe, (b) materiału pasywowującego się, np. HI8N9T

Przypadek drugi (rys. 3.34 b) odpowiada przecięciu krzywej polaryzacji anodowej aż w trzech punktach X, Y, oraz Z. Punkt Y jest elektrochemicznie niestabilny i nie musi być rozważany. Może natomiast wystąpić korozja odpowiadająca punktowi X lub Z, a więc gęstość prądu korozji może być bardzo mała (punkt X $\rightarrow i_3 = i_2$?) lub duża (punkt Z $\rightarrow i_2$?). Jaki więc popłynie prąd korozji ?

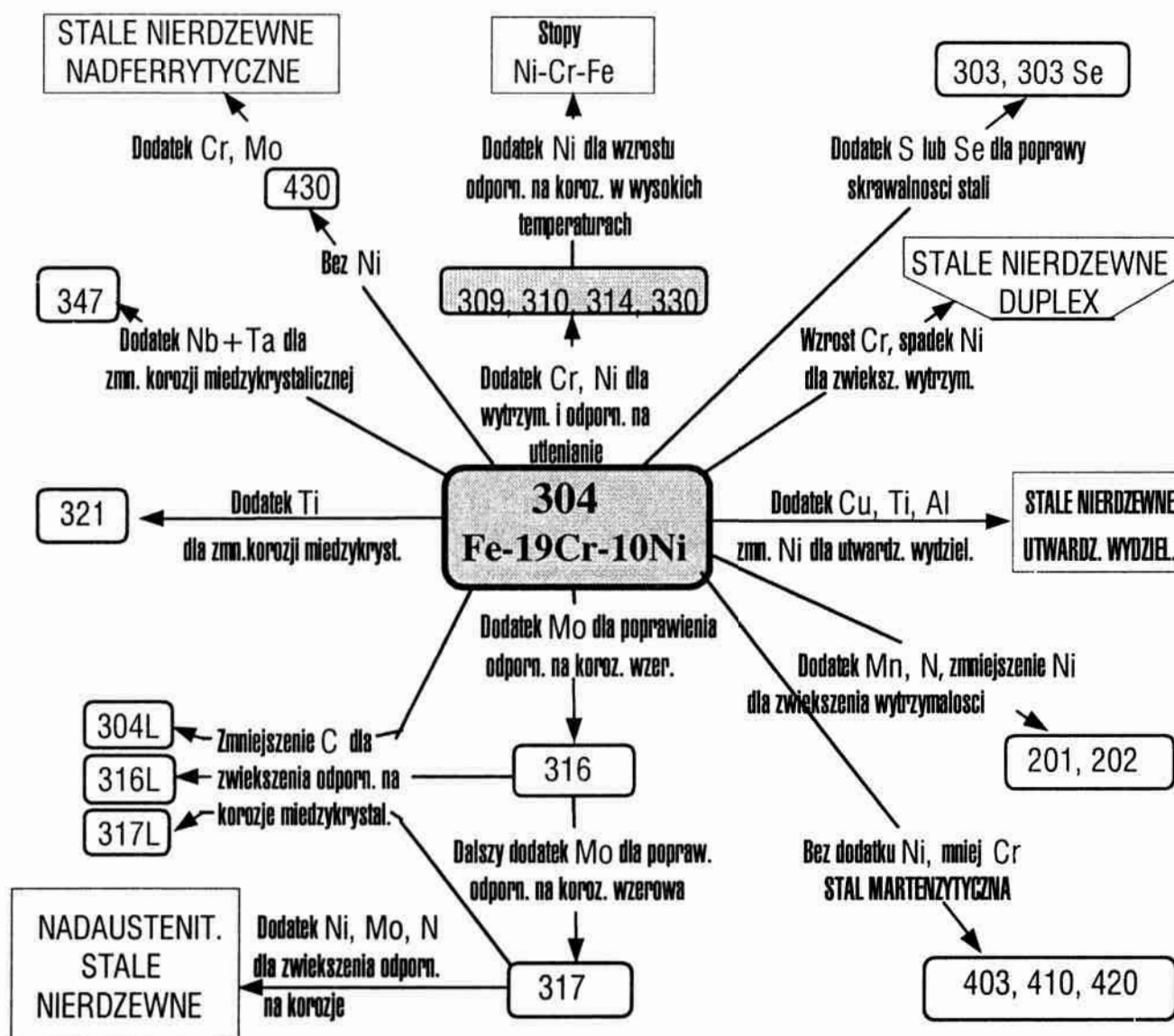
Jest to jedna z niekorzystnych cech materiałów pasywowujących się. Mogą one bowiem wykazywać znaczne rozbieżności w zachowaniu się przy minimalnej zmianie warunków środowiska. Wynika stąd wniosek, że przypadek drugi z rys. 3.34 b jest niepożądany i należy go unikać. Najbardziej pożądanym jest przypadek trzeci, ponieważ płynie tam najniższy prąd korozji o gęstości i_3 ; w przypadku 1 prąd korozji znacznie wzrasta — do i_1 . Najbardziej oczekiwanym materiałem jest więc stop, który spełnia przypadek 3. Można to osiągnąć poprzez taką polaryzację katodową, która zapewni przecięcie krzywej w zakresie pasywnym a ominię ją w zakresie aktywnym.

Alternatywą dla tego przypadku jest wzrost możliwości pasywowania się metalu/stopy poprzez zmianę zachowania się krzywej polaryzacji anodowej. Analizując więc rys. 3.34 b można zauważyć, że dla danej reakcji katodowej,



Rys. 3.35. Przebiegi krzywej polaryzacji anodowej w różnych ośrodkach: (a) strzałki pokazują możliwość wzrostu osiągnięcia pasywności, (b) możliwość osiągnięcia pasywności w nielicznych środowiskach, (c) szeroki zakres pasywności możliwej do osiągnięcia w licznych środowiskach

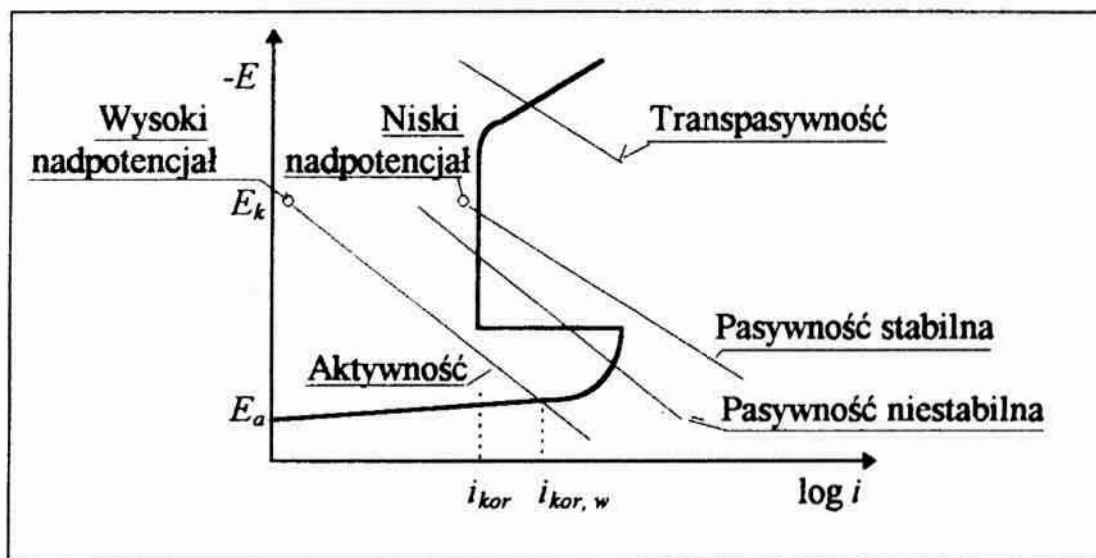
można osiągnąć pasywność (przypadek 3) poprzez zmianę charakteru procesu, jak to pokazano na rys. 3.35. Takie zmiany mogą być dokonane w praktyce przez dodatek pierwiastków stopowych do metalu bazowego (np. Cr, Ni, Ti do Fe). Uzyskuje się stale nierdzewne lub kwasoodporne, które można dalej modyfikować, jak to pokazano na przykładzie podstawowej stali kwasoodpornej 304 (wg ASTM) — zob. rys. 3.36.



Rys. 3.36. Zmiana składu i własności w rodzinie stali kwasoodpornych i nierdzewnych w aspekcie odporności na korozję tych stali (oznaczenia stali wg ASTM) [10, 38]

3.15. Ochrona anodowa i transpasywność

Elektrochemiczna natura procesu pasywacji wyjaśnia, dlaczego polaryzacja anodowa przy użyciu zewnętrznego źródła prądu ułatwia powstawanie i utrzymanie stanu pasywności. Odporność korozyjną wielu metali i stopów (np. stopów Fe-Cr w H_2SO_4) można znacznie poprawić przez zastosowanie prądu anodowego większego niż prąd krytyczny pasywacji (rys. 3.37).



Rys. 3.37. Wykres polaryzacji metalu, który może być aktywny lub pasywny w zależności od nadpotencjału katodowego (różnej szybkości reakcji katodowej) [10, 44]

Potencjał metalu przesuwamy w zakres pasywny a końcowa gęstość prądu odpowiada niskiej wartości i_{pas} . Taka wartość gęstości prądu powoduje zasadniczy spadek szybkości korozji. Proces ten nazywany jest *ochroną anodową*, ponieważ prąd płynie w kierunku przeciwnym niż w przypadku ochrony katodowej. O ile jednak ochrona katodowa może być stosowana do metali pasywujących się lub nie-, to ochronę anodową można zastosować tylko do metali pasywujących się.

Ochrona anodowa znalazła szczególne zastosowanie w przypadku oddziaływania roztworów kwasów siarkowego i ortofosforowego, jak również alkaliów i soli. Anodowo chronione są np. instalacje ze stali węglowej narażone na działanie równomierniej korozji w mieszalnikach nawozów sztucznych (NH_4NO_3), oraz stali węglowej narażonej na działanie 0,1 do 0,7 M kwasu szczawowego w temperaturze do 50°C .

Pasywność żelaza i stali kwasoodpornych jest niszczone przez jony halogenkowe (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), dlatego ochrona anodowa tych metali w HCl nie jest możliwa ze względu na konieczność użycia bardzo wysokiej gęstości prądu. Pasywność wobec jonów Cl^- wykazuje natomiast tytan (mała gęstość prądu pasywacji i_{pas}), który może być chroniony anodowo.

Ochronę anodową stosuje się zatem do metali i stopów (głównie metali przejściowych), które pasywują się przy niskiej wartości i_{pas} . Nie stosuje się jej do Zn , Mg , Cd , Ag , Cu i jej stopów. Gęstość prądu do zainicjowania pasywności, i_{kryt} (por. rys. 3.22 i 3.37) jest stosunkowo wysoka i wynosi 0,6

mA/cm^2 dla stali kwasoodpornej w 67% H_2SO_4 w temperaturze 24°C . Jednakże dla utrzymania stanu pasywności, ta gęstość jest zwykle dużo niższa i wynosi $0,1 \mu\text{A/cm}^2$ dla stali kwasoodpornej 316, oraz $15 \mu\text{A/cm}^2$ (150 razy większa) dla stali węglowej w tym samym środowisku. Szybkości korozji przy tych gęstościach prądu wynoszą od 0,2 do 25 mdd ($\text{mg/dm}^2 \times \text{doba}$).

Charakterystyczną cechą ochrony anodowej jest mała szybkość korozji, która chociaż niewielka, nie może być zredukowana do zera (w przeciwieństwie do ochrony katodowej stali). Z drugiej jednak strony, wymagane gęstości prądu dla ochrony anodowej w korozyjnym środowisku (w kwasach) są znacznie niższe niż przy ochronie katodowej. Jest to zaleta i przewaga ochrony anodowej.

Jeśli krzywa polaryzacji katodowej (rys. 3.37) przecina krzywą anodową przy wysokich potencjałach dodatnich, wówczas szybkość korozji znacznie wzrasta, i w przypadku stali kwasoodpornej, produktami tej korozji są jony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i Fe^{3+} . Stan ten nazywa się *transpasywnością*. Występuje ona nie tylko w stalach kwasoodpornych, ale również w przypadku chromu, dla którego potencjał reakcji



ma niższą wartość niż reakcja wydzielania tlenu



Nie występuje zatem korozja żelaza w kwasie siarkowym w zakresie transpasywnym, ponieważ pierwotną reakcją jest wydzielanie tlenu. Korozja Fe wzmacnia się natomiast w roztworach alkalicznych, czego efektem jest powstawanie nadżelazianu FeO_4^{2-} , jak i jonów Fe^{3+} (zob. wykres Pourbaix, rys. 3.10).

3.16. Pasywacja metali w ośrodkach agresywnych

Większość metali jest termodynamicznie niestabilna w warunkach otoczenia atmosfery. Korozyjne warunki mają tendencję wzrostową, jeśli metale stykają się bezpośrednio z agresywnymi roztworami elektrolitów.

W wielu przypadkach stopień stabilności kinetycznej zależy od utworzonej pasywnej warstewki tlenkowej na powierzchni metalu. Wykazano [4], że stopień kinetycznej stabilności osiągnięty przez metal drogą pasywacji zależy od energii wiązania w stanie stałym oraz wiązania w tlenku. Uwzględniając te warunki, w

celu kwantyfikacji warstewek tlenkowych, dla wielu powszechnie spotykanych metali utworzono szereg pasywacyjny metali, przedstawiony w Tabl. 3.4.

Tablica 3.4. Skłonność do pasywacji ważniejszych metali w roztworze chlorku (napowietrzony 0,5M NaCl) w odniesieniu do energii wiązania i ciepła tworzenia ich tlenków na mol [10]

Metal	Energia wiązania metal-metal b(M-M) [kJ]	Wskaźnik pasywacji	Egzotermiczne ciepło tworzenia na mol ($-\Delta H_e$) [kJ]
Zr	102,16	18	273,82
Ti	78,71	17	236,14
Ta	195,52	16	204,73
Nb	180,45	15	194,69
Al	52,34	14	274,23
Cr	98,81	13	96,72
Be	40,61	12	305,64
Mo	165,80	11	126,02
Mg	12,56	10	301,45
Ni	70,76	9	122,25
Co	70,76	8	119,74
Fe	69,50	7	134,40
Mn	48,99	6	173,33
Zn	43,54	5	174,17
Cd	37,26	4	127,28
Sn	50,66	3	145,28
Pb	32,66	2	109,27
Cu	56,52	1	84,15

Ciepło tworzenia obliczono na podstawie reakcji



gdzie

MO - oznacza tlenek metalu, s - fazę stałą, g - fazę gazową.

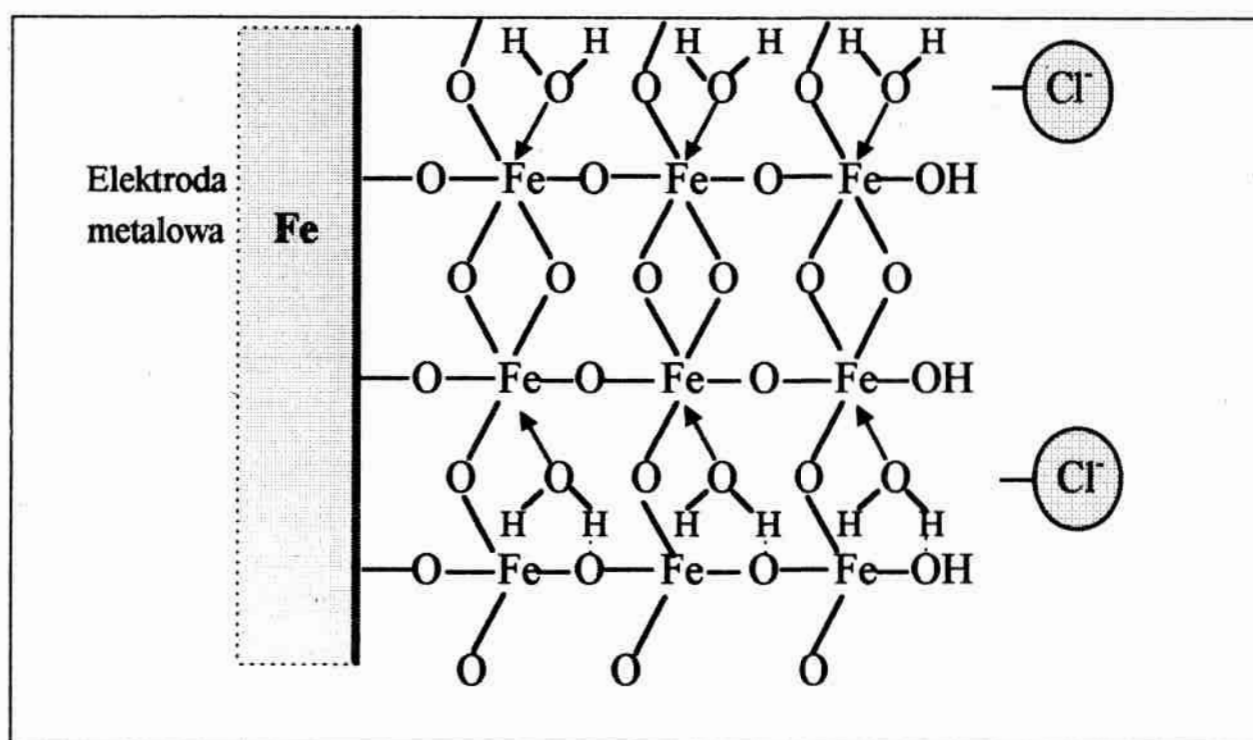
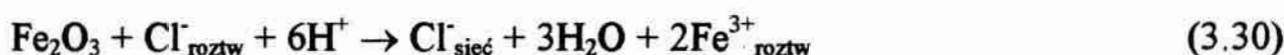
Wartość ($-\Delta H_e$) materiału określa dwie właściwości ciała stałego:

- (1) ciepło to jest równe połowie wartości przerwy pasmowej i jest miarą półprzewodnictwa tlenku,
- (2) oznacza ono entalpię reakcji.

3.17. Mechanizm depasywacji

Depasywacja polega na niszczeniu pasywnych warstewek na metalu przez niektóre jony, głównie z grupy halogenków. Szczególną uwagę poświęca się depasywacji stopów żelaza przez jony Cl^- , ze względu na powszechność występowania wody morskiej (zob. skład wody morskiej - Tablica 3.3).

Schemat penetracji pasywnych warstewek na żelazie przez jony Cl^- , pokazano na rys. 3.38. Destrukcyjne działanie jonów chlorkowych wyjaśnia następująca reakcja [4]:



Rys. 3.38. Schematyczne przedstawienie warstewki pasywnej na żelazie, penetrowanej przez jony chlorkowe [4, 10]

Chlorki z roztworu $\text{Cl}^-_{\text{roztw}}$ przenikają do sieci pasywnej warstewki na żelazie, niszcząc wiązania tlenków żelaza i wypierając wodę. W ten sposób dochodzi do utworzenia *rozpuszczalnych* ($\text{Fe}^{3+}_{\text{roztw}}$) związków żelaza (Tabl. 3.5).

Jony tworzące nierozpuszczalne związki nie szkodzą pasywnej warstewce a więc jej nie depasywują. Jeśli tworzona sól jest rozpuszczalna, na powierzchni

metalowi tworzą się drobne otworki (wżery), które szybko powiększają się i niszczą warstwę ochronną (*pitting*).

Tablica 3.5. Depasywacja jako funkcja rozpuszczalności [4, 10]

Jony	Efekt na żelazie	Związki tworzone z żelazem
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻	Depasywujący	Rozpuszczalne
F ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ cytrynian	Niedepasywujący	Nierozpuszczalne

Powszechnie znane są oddziaływania mechaniczne na powierzchni metalu w postaci naprężeń bądź działania ściernego, które powodują niszczenie warstewek pasywnych. W efekcie przepływa wówczas dużo większy prąd korozji, który powoduje szybkie niszczenie materiału.

3.18. Inhibitory i mechanizmy hamowania korozji

Inhibitorem korozji [4, 40] nazywa się substancję chemiczną, która dodana w niewielkiej ilości do roztworu/środowiska agresywnego efektywnie zmniejsza szybkość korozji. Jest wiele rodzajów inhibitorów korozji, które z reguły dzielą się na dwie główne grupy: adsorpcyjne i pasywacyjne. W grupie inhibitorów adsorpcyjnych można wyróżnić inhibitory organiczne i inhibitory lotne. Inhibitory pasywacyjne są powszechnie znane jako pasywatory.

Do pasywatorów zalicza się związki nieorganiczne o utleniającym anionie: CrO₄²⁻ chromiany, NO₂⁻ azotyny, MoO₄²⁻ molibdeniany, czy WO₄²⁻ wolframiany. Związki te pasywują metal i przesuwają jego potencjał korozyjny o kilka dziesiątych wolta w kierunku dodatnim.

Inhibitory organiczne należą do środków niepasywujących i mają bardzo niewielki wpływ na potencjał korozyjny, przesuwając go w dodatnim lub ujemnym kierunku o wartość setnych części wolta. Inhibitory organiczne stosuje się jako środki ochrony czasowej. Środki do konserwacji stosowane do ochrony czasowej powierzchni stali przed rdzewieniem w czasie transportu lub magazynowania składają się z olejów, smarów lub wosków zawierających niewielkie ilości związków organicznych. Substancje te są związkami polarnymi

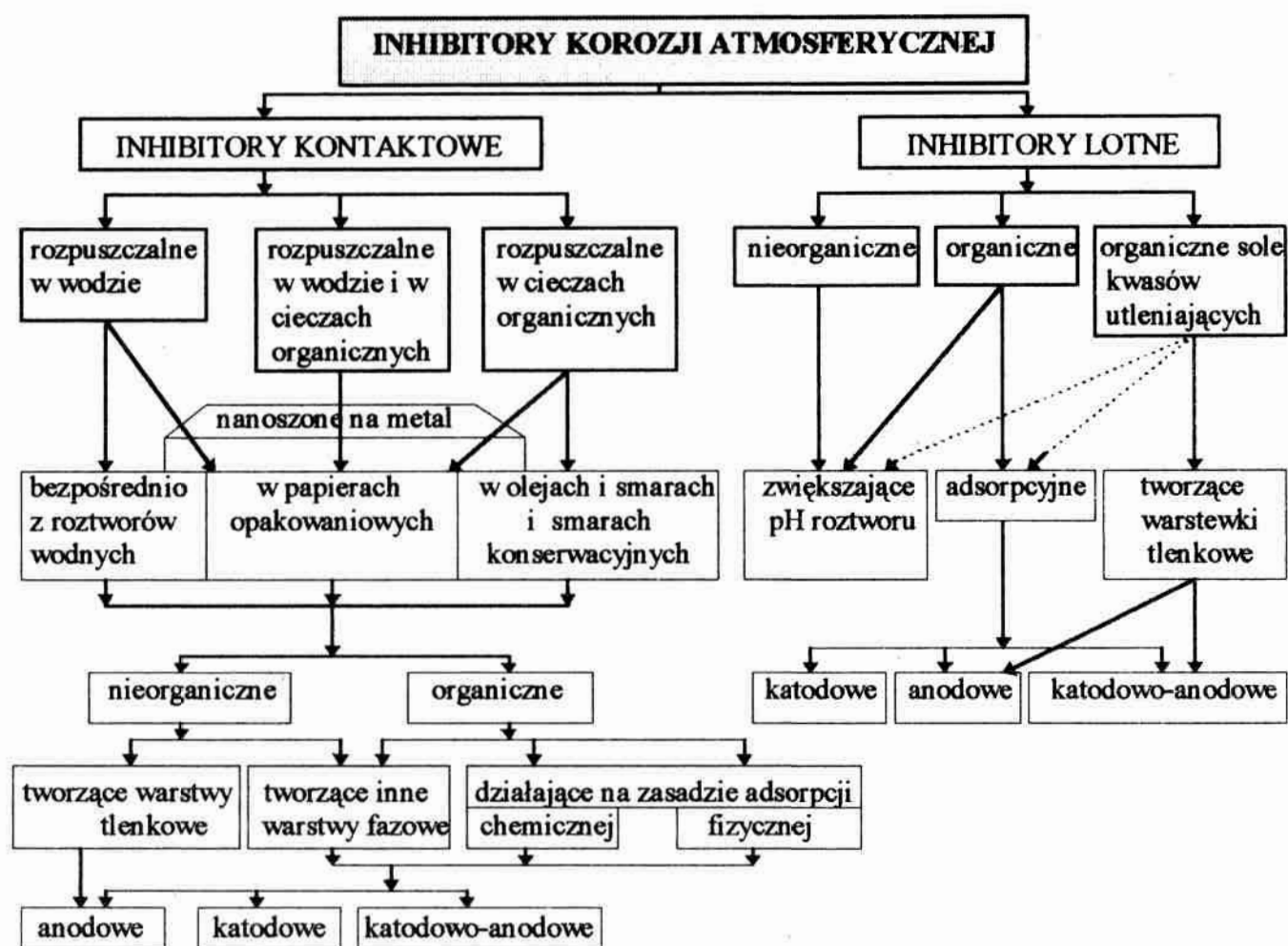
adsorbującymi się na powierzchni metalu w postaci ciasno upakowanej warstwy. Grubość warstwy wynosi od 0,1 do 2,5 μm . Najczęściej stosowanymi dodatkami do olejów czy smarów są aminy organiczne, naftenian cynku, oraz różne produkty sulfonowania ropy naftowej.

Lotne inhibitory korozji są to substancje o odpowiedniej prężności par. Lotne inhibitory korozji stosuje się do nasywania powietrza w przestrzeniach zamkniętych sprężarek i skraplaczy. Inhibitory te są otrzymywane z alifatycznych lub cyklicznych amin i ich pochodnych; jednym z częściej stosowanych jest azotyn dwucykloheksyloaminy. Działanie tych inhibitorów polega na zahamowaniu procesu anodowego lub katodowego w przebiegu korozji.



Rys. 3.39. Inhibitory korozji w roztworach wodnych [10, 40]

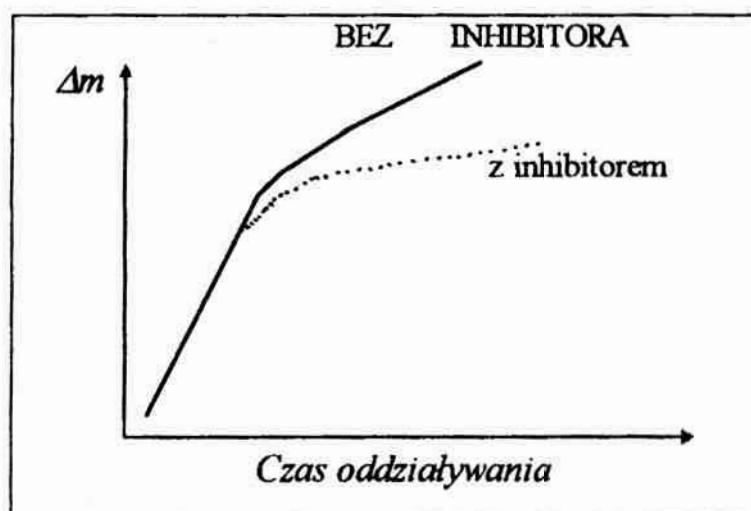
Lotne inhibitory korozji służą najczęściej do nasywania, względnie powlekania papieru używanego do pakowania wyrobów. Zaletą tych inhibitorów w stosunku do środków ochrony czasowej jest łatwość stosowania i możliwość natychmiastowego używania tych wyrobów bez konieczności usuwania resztek smaru lub warstw tłuszczu. Na rys. 3.39 przedstawiono podział inhibitorów korozji działających w roztworach wodnych, natomiast inhibitory działające w powietrzu pokazano na rys. 3.40.



Rys. 3.40. Systematyka inhibitorów korozji atmosferycznej [10, 40]

Powyżej omówione zostały metody zapobiegania lub hamowania korozji poprzez stosowanie ochrony *katodowej*, oraz/lub *anodowej*. W obu tych metodach poza zewnętrznym źródłem prądu (prostownik) niezbędny jest potencjostat. W ochronie katodowej pomocnicza anoda jest najczęściej wykonana z materiału nie ulegającego rozpuszczaniu (Pt, Pb, C, Ni). W zależności od tego, czy doprowadza się prąd z zewnętrznego źródła prądu czy nie, rozróżnia się metodę ochrony katodowej i/lub ochrony protektorowej.

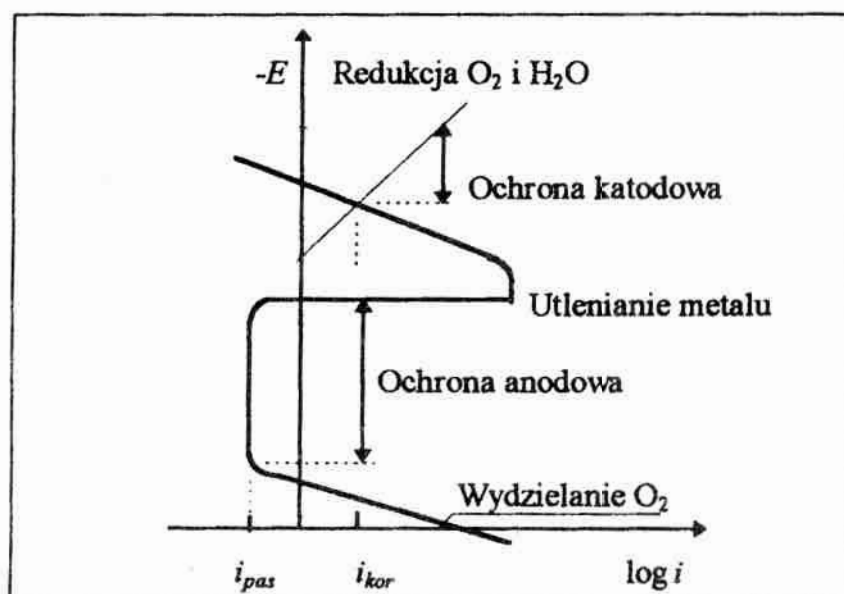
W metodzie protektorowej chroniony przedmiot jest katodą ogniwa galwanicznego, którego anodę stanowi celowo tracony metal mniej szlachetny (Mg, Zn, Al) zwany protektorem, dzięki czemu zabezpieczona zostaje cenna konstrukcja stalowa, np. kadłub statku. Protektorem może być np. powłoka cynkowa na stali.



Rys. 3.41. Zasada działania inhibitora trawienia

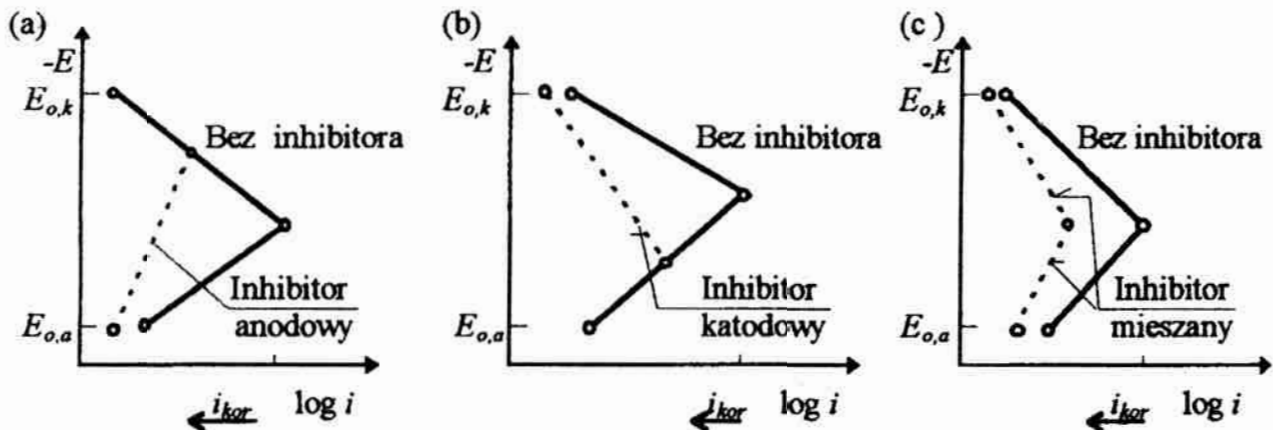
Poza wymienionymi metodami, duże znaczenie w ochronie metali przed korozją mają powłoki ochronne — metalowe, nieorganiczne i organiczne, omawiane w dalszej części opracowania.

W inhibującym działaniu substancji organicznych, efekt hamowania korozji uzyskiwany jest poprzez blokowanie powierzchni wysoką adsorpcją związku. Inhibitory takie zmniejszają szybkość korozji, ale potencjał korozyjny pozostaje niezmienny (rys. 3.41). Zakresy ochrony anodowej i katodowej metalu pokazano na rys. 3.42.



Rys. 3.42. Krzywa polaryzacyjna E -log i i zakresy ochrony anodowej i katodowej metalu [10]

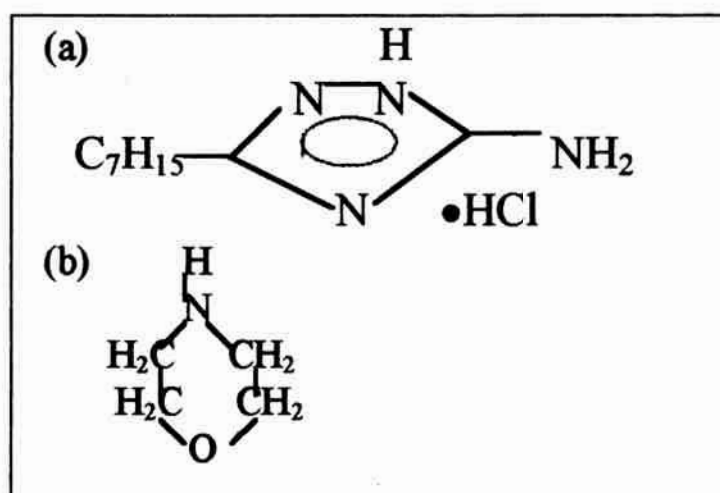
Znane są dwa rodzaje inhibitorów, które zmieniają potencjał korozyjny E_{kor} . Tak więc, inhibitory anodowe zmieniają potencjał w kierunku dodatnim, podczas gdy inhibitory katodowe — w kierunku ujemnym. Działanie tych inhibitorów pokazano na rys. 3.43.



Rys. 3.43. Działanie inhibitorów korozji: (a) inhibitory anodowe - przykłady: chromiany, azotyny, molibdeniany, wolframiany, ortofosforany, krzemiany, benzoesany; (b) inhibitory katodowe - przykłady: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , fosforany, Ag^{3+} , Sb^{3+} (na żelazie); (c) inhibitory o działaniu mieszanym - przykłady: inhibitory organiczne zawierające azot i/lub siarkę, takie jak aminy, triazole, tiazole, oraz inhibitory nieorganiczne takie jak arseniny, arseniany, seleniany [4, 10]

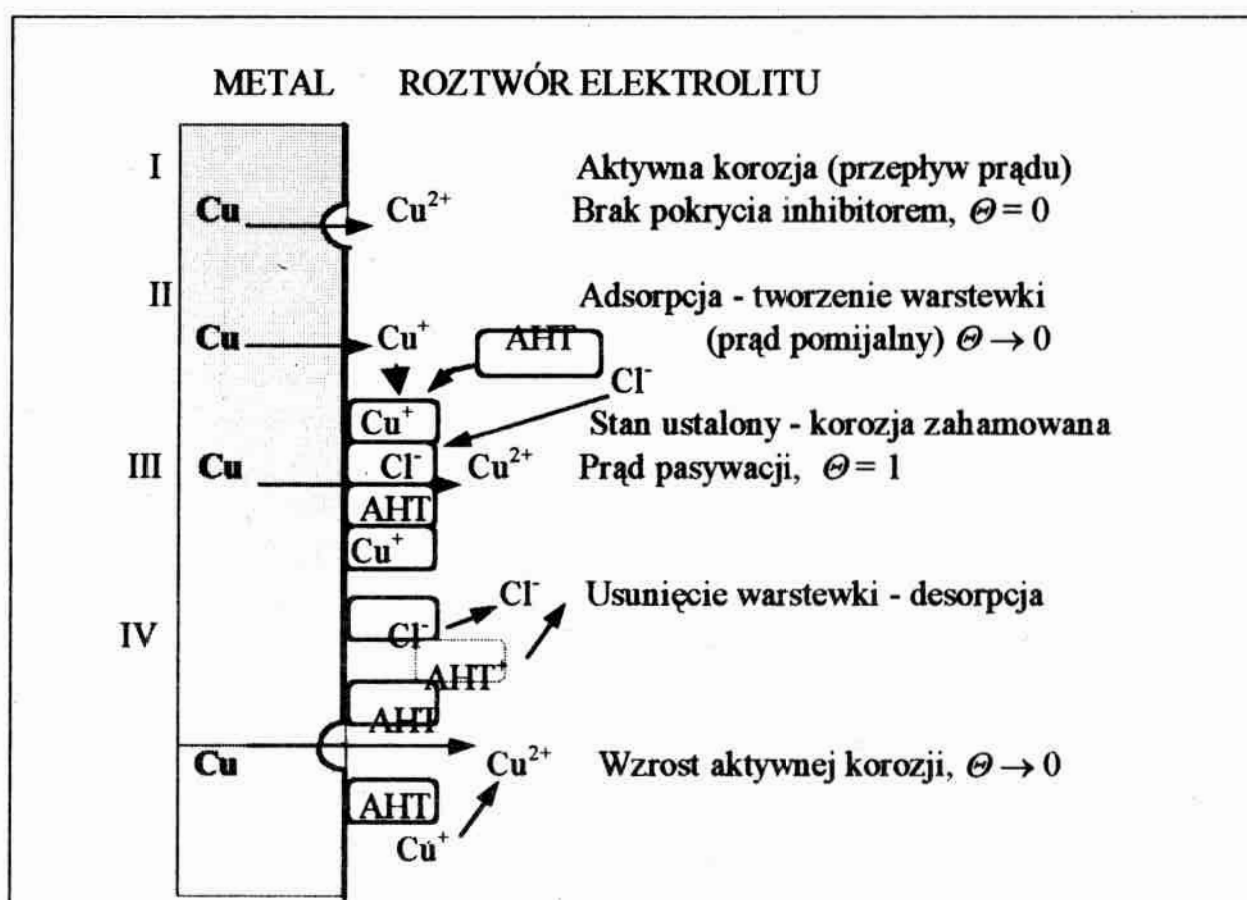
Niektóre inhibitory anodowe działają poprzez redukcję (często w powiązaniu z O_2) na powierzchni metalu, a reakcja anodowa powoduje utworzenie warstwy pasywnej. To zmniejsza szybkość roztwarzania anodowego przesuując w ten sposób potencjał korozyjny w kierunku dodatnim.

Inhibitory anodowe działają w sposób odwrotny. Inhibitor jest często kationem, który podlega redukcji i odkłada się jako warstwa izolacyjna na katodowej części korodującej powierzchni. Przesunięcie potencjału w kierunku ujemnym zmniejsza szybkość roztwarzania. Budowę niektórych inhibitorów organicznych pokazano na rys. 3.44.



Rys. 3.44. Budowa cząstkowa związków organicznych stosowanych na inhibitory korozji: (a) 3-amino-5-heptylo-1,2,4-triazole (AHT), (b) morfolina [4]

Działanie jednego z tych związków (AHT – amino-heptylo-triazole), stosowanego m.in. do ochrony miedzi, pokazano na rys. 3.45.



Rys. 3.45. Schemat inhibitującego działania AHT w korozji miedzi. Stadia I ... IV oznaczają kolejne fazy adsorpcji i desorpcji związku AHT; θ - stopień pokrycia powierzchni [4, 10]

3.19. Elektrochemiczne uszkodzenie wodorowe metali

Uszkodzenia spowodowane przenikaniem wodoru atomowego w sieci krystaliczne metali i stopów należą do bardzo częstych i szczególnie niekorzystnych zjawisk dotyczących materiałów o strukturze metalicznej. Z tego względu zagadnieniami tymi interesują się metalurzy, inżynierowie zajmujący się doбором materiałów i projektowaniem urządzeń, aparatury i wyposażenia wielu gałęzi przemysłu i technologii przetwórczych. Negatywny wpływ wodoru na sieć krystaliczną metali, uszkodzenia i pękanie konstrukcji stalowych zwraca uwagę wielu badaczy w różnych ośrodkach. Znaczny udział w rozwiązaniu problemów związanych z pękaniem wodorowym mają elektrochemicy. Z punktu widzenia elektrochemii powierzchni, uszkodzenia wywołane wodorem są efektem procesów katodowych związanych z korozją lub będących częścią składową elektrochemicznego przygotowania powierzchni metali i innych procesów katodowych.

Zaobserwowano zależność między lotnością wodoru f_{H_2} w mikropęknięciach i szczelinach a nadpotencjałem wodoru podczas jego wydzielania się w procesach elektrochemicznych [1, 4, 10, 11]

$$f_{H_2} = p_{roztw} e^{-2\eta F/RT} \quad (3.31)$$

gdzie:

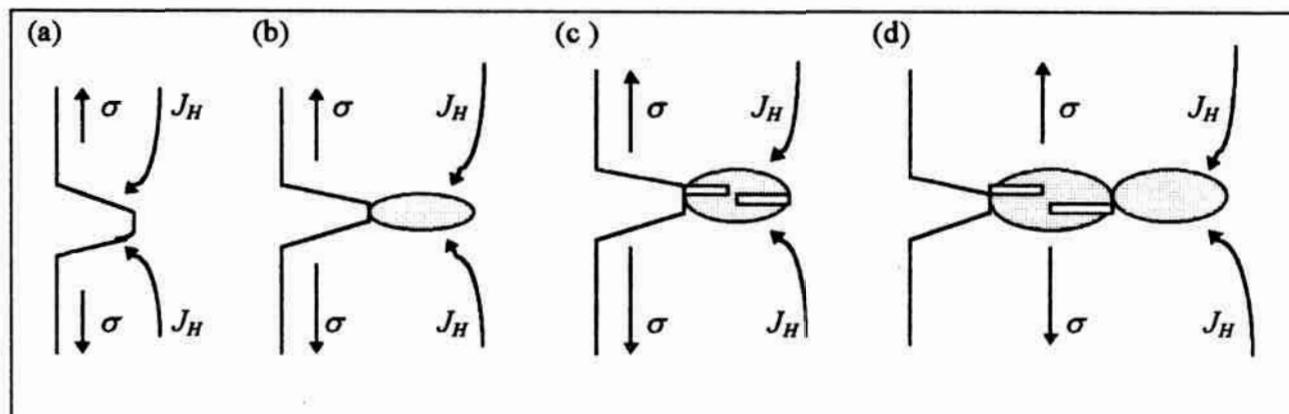
p_{roztw} — jest ciśnieniem H_2 w roztworze (~ 1013 hPa), η - jest nadpotencjałem wodoru (wartość ujemna) dla danej gęstości prądu. Po podstawieniu często występującej wielkości nadpotencjału wodoru, $\eta = 0,6$ V, otrzymuje się bardzo dużą lotność $f_{H_2} \cong 10^{23}$ Pa.

Przy pewnym ciśnieniu cząstkowym wodoru znajdującego się wewnątrz szczeliny metalu jej stan można określić jako niestabilny i szczelina zaczyna się powiększać. To ciśnienie wodoru wyraża się wzorem

$$p_{H_2} > \left[\frac{16}{3} \left(\frac{Y\gamma}{l} \right) \right]^{1/2} \quad (3.32)$$

gdzie:

Y — jest modułem Young'a, γ - napięciem powierzchniowym, l - jest „dużą średnicą” soczewkowej szczeliny Griffith'a.



Rys. 3.46. Mechanizm powstawania kruchości wodorowej: (a) przepływ strumienia wodoru do mikropęknięcia spowodowany potencjałem chemicznym wodoru w polu naprężeń rozciągających, (b) tworzenie się wodorku, (c) pęknięcie wodorku wzdłuż płaszczyzn poślizgu i postępujące powiększanie się mikroszczeliny, (d) powtórzenie etapów poprzednich; na rysunku - σ - jest naprężeniem rozciągającym (ujemnym), J_H - jest strumieniem wodoru [4, 10]

Powiększanie się mikroszczelin jest przyczyną kruchości wodorowej i pęknięcia konstrukcji. Badania i obserwacje prowadzone były na różnych metalach i stopach, w tym głównie na stopach Fe. Przy dostatecznie niskim nadpotencjale następuje dyfuzja wodoru. Na skutek wzrostu nadpotencjału w sieci metalu następują uszkodzenia nieodwracalne spowodowane wnikającym wodorem atomowym. Wodór wypełnia luki/mikroszczeliny w postaci pęcherzy wodorowych, albo tworzy wodorki (rys. 3.46).

Nie ma dostatecznej zgodności wśród badaczy co do wielkości polaryzacji, której może być poddana elektroda bez nieodwracalnego uszkodzenia spójności struktury metalu. Przy określonej wielkości polaryzacji elektrody, uszkodzenia spowodowane nawodorowaniem zależą także od czasu przenikania wodoru do sieci metalicznej.

Warto przytoczyć jeszcze stężenie wodoru c_{H_2} , przy którym następuje utworzenie się „soczewkowatego” mikropęknięcia Griffith’a zgodnie z zależnością:

$$c_{H_2} = \left(\frac{2\gamma Y}{\pi l} \right)^{1/2} k_S e^{-\Delta H_f / RT} \quad (3.33)$$

gdzie:

ΔH_r — jest ciepłem rozpuszczania wodoru w metalu,
 k_s — jest stałą Sievert'a; pozostałe oznaczenia jak we wzorze (3.32).

3.20. Biokorozja

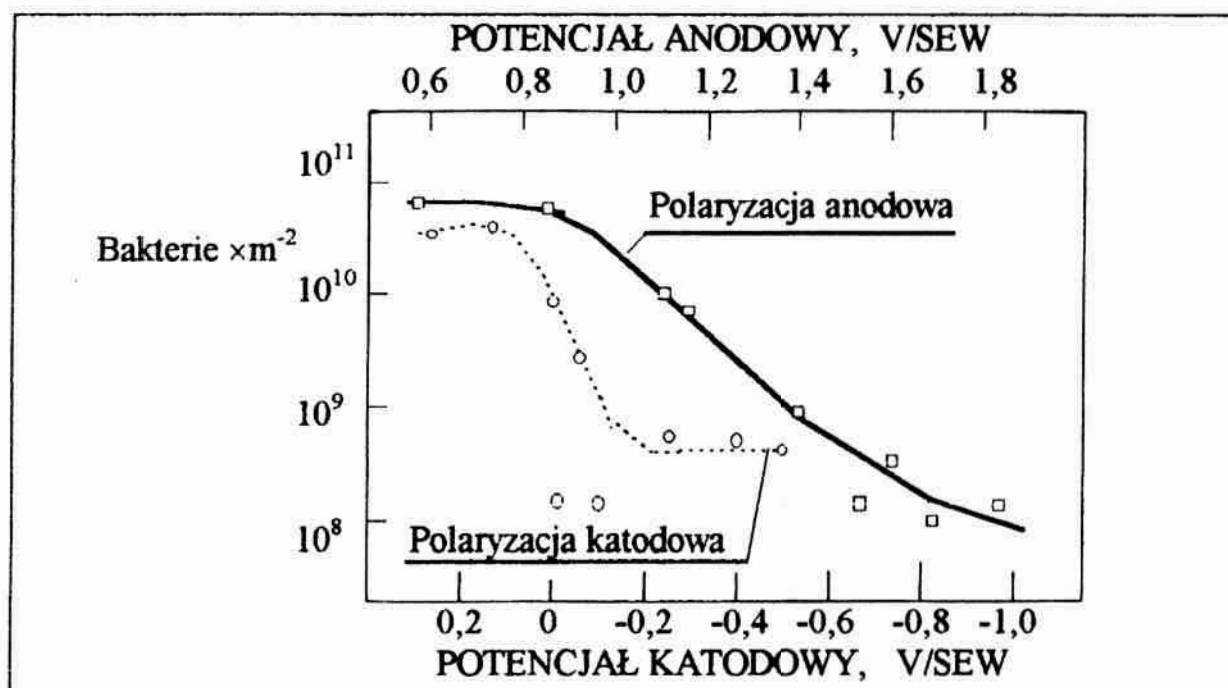
Wiele rodzajów korozji spowodowanych jest różnorodnym oddziaływaniem środowiska, w tym także oddziaływaniem wszechobecnych bakterii [1, 4, 10]. Kolonie bakterii mogą być powodem korozji, chociaż ich działanie nie jest bezpośrednio: oddziałują one na związki chemiczne w swoim środowisku. Procesy metaboliczne wywołane przez bakterie są przyczyną tworzenia się nowych związków, które stymulują korozję.

Najbardziej powszechnymi bakteriami powodującymi korozję metali są *Desulfovibrio* oraz *Clostridium*. Są to beztlenowce, które (w zetknięciu z jonami SO_4^{2-}) redukują siarczany do jonów S^{2-} . Po zetknięciu z Fe^{2+} tworzy się czarny siarczek FeS , wzrasta kwasowość wody, która również ciemnieje. Bakterie działają więc jak depolaryzator. Następuje depolaryzacja katodowa z wydzielaniem wodoru, wykorzystywanego w procesach metabolicznych, natomiast reakcja anodowa polega na roztwarzaniu metalu.

Najczęściej z działaniem bakterii można zetknąć się w glebie lub w wodzie o małej zawartości tlenu oraz pH w zakresie od 5,5 do 8,5. Zauważono, że występują one w wodach lądowych jak i w wodzie morskiej i mogą przetrwać w temperaturach 60°C , a nawet 80°C . Aktywność mikroorganizmów jest szczególnie duża w zanieczyszczonej wodzie portowej. Stosunkowo skutecznym sposobem usunięcia tych bakterii jest chlorowanie wody.

Poza tym korozję mikrobiologiczną obserwuje się w sieciach wodociągowych i ściekowych, sieciach centralnego ogrzewania i chłodzenia, emulsjach, chłodziwach emulsyjnych oraz rurociągach i zbiornikach produktów petrochemicznych. Oprócz wymienionych wyżej szczepów bakterii warto podać jeszcze bakterie utleniające siarkę z wytworzeniem kwasu siarkowego (*Thiobacillus*), bakterie utleniające żelazo (*Ferrobacillus*) — czerpiące energię z utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} , które z kolei może utleniać siarczki do H_2SO_4 — oraz bakterie wydzielające amoniak (kilka szczepów).

Bakterie, które osadzają się na konstrukcjach stalowych, są trudne do usunięcia i np. próby mechanicznego usuwania zawodzą. W celu zabezpieczenia konstrukcji, podłącza się ją nieraz do prądu elektrycznego i okresowa różnica potencjałów powoduje reakcję $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, który to nadtlenek jest bakteriobójczy (rys. 3.47).



Rys. 3.47. Wykres pokazujący adsorpcję bakterii w funkcji potencjału elektrody. Czas każdego eksperymentu wynosi 3 h, wg Dhar'a [4, 10]

Sumaryczną reakcję korodującego oddziaływania bakterii można zapisać:



Z reakcji (3.34) wynika, że na 3 mole powstałego wodorotlenku żelazawego tworzy się 1 mol siarczku FeS, co potwierdzają analizy produktów korozji wywołanej bakteriami. Zauważono niestety, iż pewien rodzaj bakterii, który nie redukuje SO_4^{2-} , także jest stymulatorem korozji. Korzystne jest zatem napowietrzanie wody, a nawet stosowanie środków bakteriobójczych w tych przypadkach, gdzie jest to możliwe i celowe.

4. PRZYGOTOWANIE POWIERZCHNI POD POWŁOKI OCHRONNE

Powierzchnie wyrobów i konstrukcji metalowych, w zależności od rodzaju przewidywanej powłoki ochronnej czy dekoracyjnej, wymagają określonego przygotowania. Przygotowanie powierzchni obejmuje zatem obróbkę mechaniczną, oczyszczanie mechaniczne, przygotowanie chemiczne, elektrochemiczne, lub fizykochemiczne, trawienie, wielokrotne płukanie/mycie, aktywowanie/*dekapowanie*, oraz polerowanie chemiczne i/lub elektrochemiczne. Inaczej przygotowuje się powierzchnię wyrobu pod powłoki metalowe, również w zależności od sposobu nakładania powłoki metalowej, niż powierzchnie pod powłoki niemetalowe, malarskie i lakierowe [5-8, 11, 12, 16-18, 25, 26, 31, 32, 34, 39, 41, 45-48]. Te ostatnie skłaniają do uzupełnienia metod przygotowania powierzchni w rozdziale dotyczącym powłok organicznych (zob. rozdz. 6).

Koszty operacji przygotowania powierzchni przewyższają nieraz koszty materiału i robocizny powlekania. Złe przygotowane powierzchnie mogą być przyczyną powstawania bardzo groźnej korozji podpowłokowej, odpadania pokrycia od podłoża, powstawania pęcherzy, pękania i łuszczenia się pokryć, zmniejszenia gładkości i połysku pokrycia, zmiany barwy powłoki i niewysychania pokrycia malarskiego.

4.1. Ogólna charakterystyka zanieczyszczeń metali

Pod pojęciem zanieczyszczeń powierzchni przyjmuje się tutaj nie tylko cząstki zaadsorbowane, brud i inne cząstki materialne, ale również warstwy powstałe w wyniku procesów obróbki cieplnej, przeróbki plastycznej, czy obróbek mechanicznych, oraz warstwy korozyjne, które oddzielają rdzeń elementu metalowego od otoczenia. Można zatem wymienić następujące zanieczyszczenia [12]:

(1) Woda, pochodząca z obróbki mechanicznej z zastosowaniem chłodziw, po deszczu lub powstała w wyniku skraplania pary wodnej;

(2) Zgorzelina, powstała na stali lub żeliwie w wyniku oddziaływania tlenu w podwyższonej temperaturze (procesy stalownicze, obróbka cieplna, przeróbka plastyczna na gorąco); może ona odrywać się przy zmianach temperatury lub oddziaływaniu wilgoci;

(3) Produkty korozji atmosferycznej powstające wskutek działania tlenu i wilgoci. Mogą być różne rodzaje tej korozji, takie jak nalotowa czy wżerowa. Na powierzchni stali i żeliwa występują tlenki Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , oraz przy powierzchni FeO . Poza tym może wystąpić rdza i inne produkty korozji, takie jak:

- rasenit $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- getyt $\alpha\text{-FeOOH}$,
- akagenit $\beta\text{-FeOOH}$,
- wysychająca rdza $\delta\text{-FeOOH}$,
- lepidokrokit $\gamma\text{-FeOOH}$,
- magnetyt Fe_3O_4 ,
- hydrokompleksy żelazowo-żelazawe i hydrosolę żelazowo-żelazawe, bezpostaciowe, zielone, ciemnoczerwone, zależnie od pH, szybkości utleniania i obecności jonów Cl^- i SO_4^{2-} : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{FeCl}_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{FeO}_x(\text{OH})_{2x}$, $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{O}_x(\text{OH})_2$;

(4) Warstwa tlenkowa powstająca na powierzchni wyrobów wyzarzanych lub walcowanych na gorąco;

(5) Oleje, smary, tłuszcze - jako pozostałość po obróbkach: mechanicznej, cieplnej, oraz po montażu;

(6) Kurz, pył i inne cząstki stałe takie jak piasek, sadza, opiłki, materiał ścierny, pozostałość po długotrwałym magazynowaniu;

(7) Żużel i topniki pochodzące z procesów odlewania i spawania, o odczynie kwaśnym lub alkalicznym, silnie związane z podłożem, higroskopijne;

(8) Sole organiczne i nieorganiczne, jako pozostałość po obróbce chemicznej i cieplnej, rozpuszczalne w wodzie - przyspieszają korozję; także pot i sole hartownicze;

(9) Kwas, alkalia - pochodzące z obróbki chemicznej, plastycznej, potu, past polerskich, kwasów tłuszczowych, produktów hydrolizy olejów i tłuszczów roślinnych oraz składników emulsji;

(10) Powłoka malarska - pozostała na odlewach i odkuwkach po znakowaniu lub przemalowywaniu;

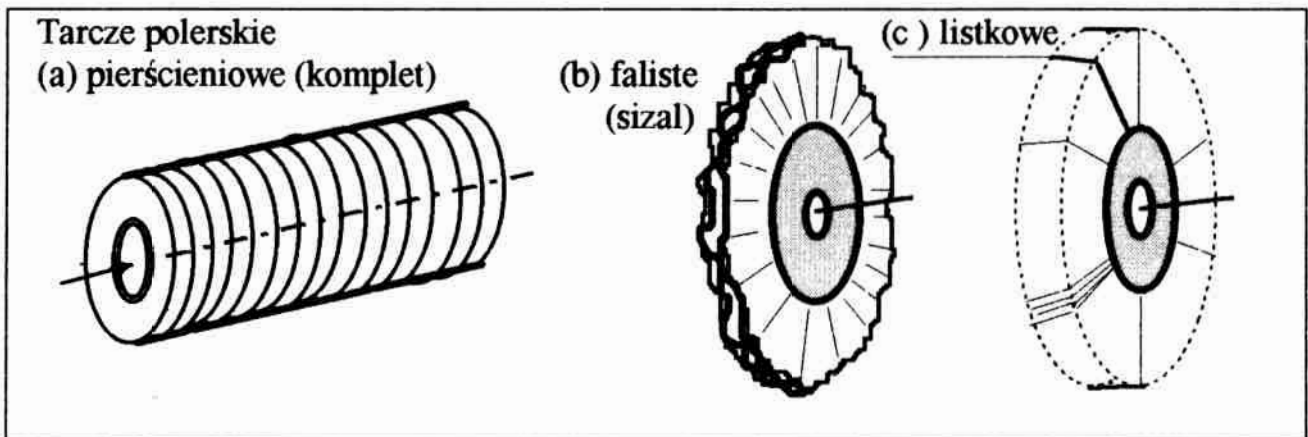
(11) Masa formierska, czyli glina i piasek formierski na odlewach;

(12) Wapno traserskie i kreda - jako pozostałości po trasowaniu blach i odlewów;

(13) Inne zanieczyszczenia, takie jak grafit po obróbce plastycznej, pasty szlifierskie i polerskie, produkty żywienia i rozkładu emulsji.

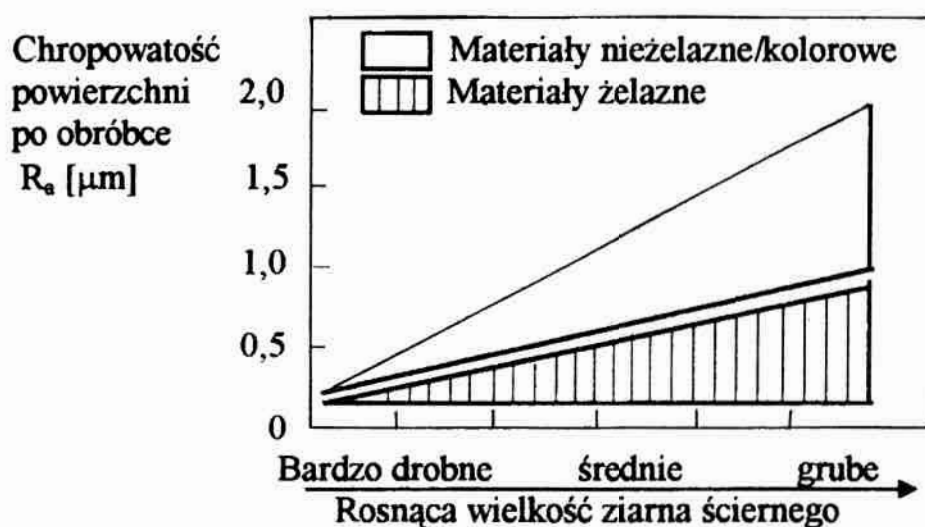
4.2. Mechaniczne przygotowanie powierzchni

Na mechaniczne przygotowanie powierzchni składają się następujące operacje: szlifowanie zgrubne, średnio dokładne i wykończające, polerowanie pastami, polerowanie luźnym ścierniwem w pojemnikach różnego kształtu i wielkości (dotyczy tzw. drobnicy), wygładzanie strumieniowo-ściernie, hydrodynamiczne, piaskowanie na sucho i mokro, śrutowanie, bębnowanie, wygładzanie, szczotkowanie. Celem mechanicznego przygotowania powierzchni jest wygładzenie, poprawa kształtu (części kutych i odlewów), usunięcie tlenków i nalotów, korozji, nadanie powierzchni połysku lub zmatowienie, wykończenie/wybłyszczenie lub zmatowienie powłok galwanicznych.



Rys. 4.1. Wybrane rodzaje tarcz polerskich/szlifierskich stosowanych w procesie przygotowania podłoża

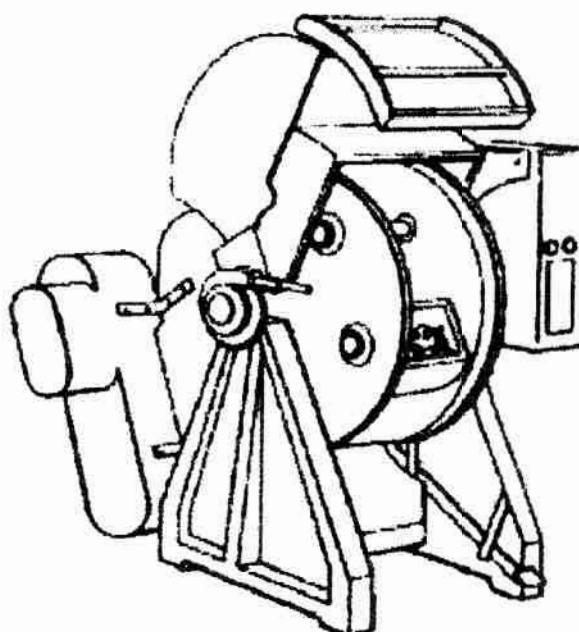
Do szlifowania i polerowania stosuje się tarcze zbudowane z pierścieni, płatków falistych, listków wstawianych promieniowo, itp. (rys. 4.1). Drewniane tarcze oklejane są skórą, filcem jednorodnym lub zszywanym, flanelą, sukniem lub brezentem — oklejone ścierniwem o ziarnistości zależnej od potrzeb. Przy polerowaniu materiałów miękkich i plastycznych, jak np. miedź, za pomocą twardych tarcz i past o niewielkich zdolnościach skrawnych, największe znaczenie mają procesy wygładzania plastycznego, natomiast przy obróbce stali największe znaczenie ma aktywacja chemiczna. W zależności od wielkości użytego ziarna ściernego efekt mechanicznego wykończenia będzie różny (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Zmiana gładkości powierzchni w funkcji wielkości ziarna ściernego

Do mechanicznej obróbki dużych przedmiotów stosuje się również taśmy z nasypem ściernym, często używane w automatycznych liniach szlifiersko-polarskich.

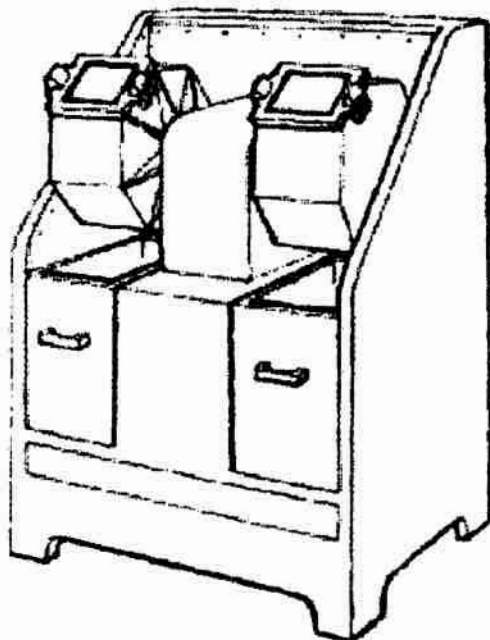
Dla przygotowania powierzchni drobnych i małych elementów (wkrety, śruby, podkładki, okucia mebli, małe części i narzędzia użytku codziennego) stosuje się metodę obróbki luźnym ściemniwem w pojemnikach obrotowych (rys. 4.3, rys. 4.4) lub wibracyjnych (rys. 4.5, rys. 4.7), przy czym pojemniki te



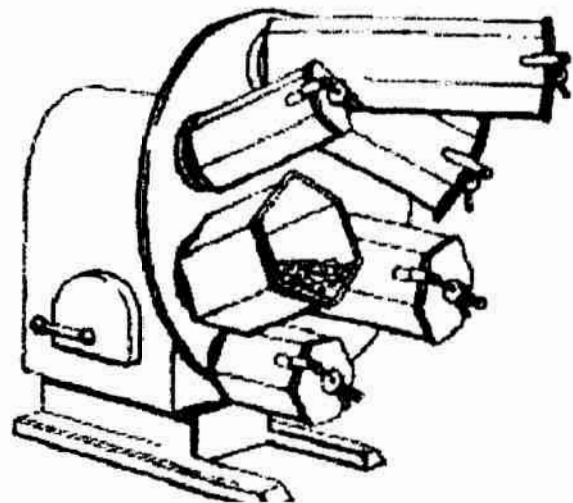
Rys. 4.3. Bęben z wirującymi pojemnikami

mogą pracować w osi pionowej (rys. 4.6), ukośnej lub poziomej (rys. 4.3, rys. 4.4).

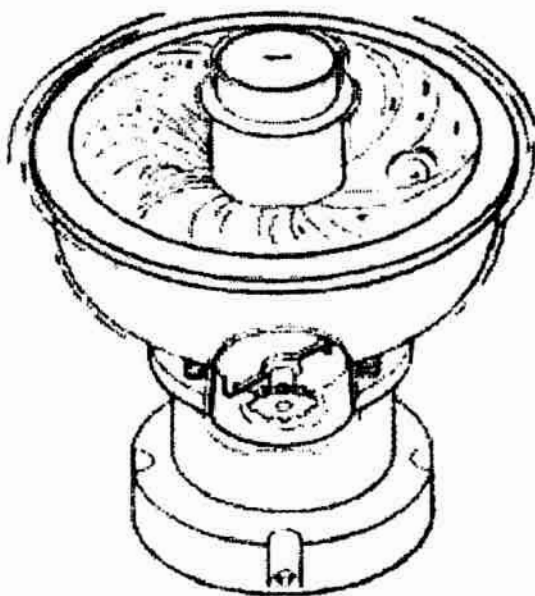
(a)



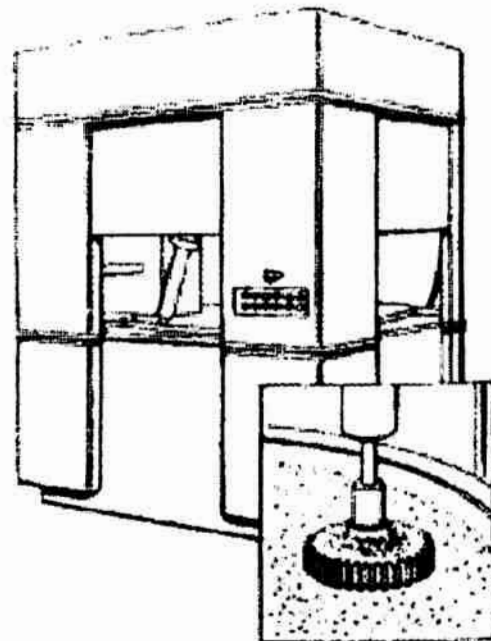
(b)



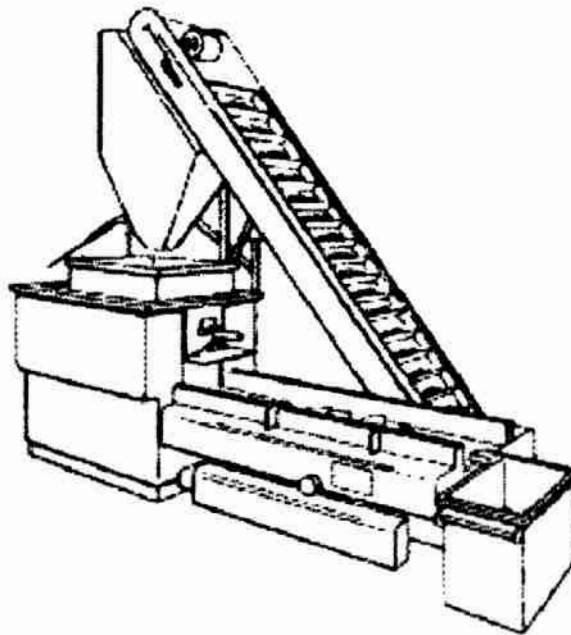
Rys. 4.4. Urządzenia wielobębnowe: (a) bliźniacze, (b) wielopojemnikowe różnokątowe



Rys. 4.5. Misa wibracyjna

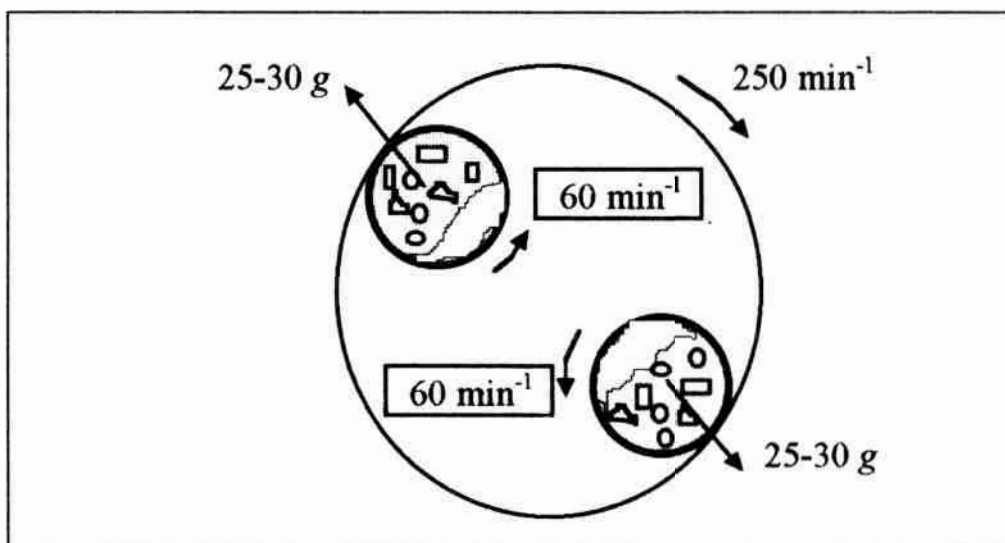


Rys. 4.6. Urządzenie z obrotowym wrzecionem



Rys. 4.7. Wanna wibracyjna z automatycznym podajnikiem części

Z punktu widzenia zastosowań technologicznych, możliwe są wszystkie operacje wygładzające, od szlifowania zgrubnego do polerowania lustrzanego. Na wsad do bębna składają się: przedmioty obrabiane, kształtki, oraz roztwór zwilżający. Do obróbki zgrubnej ($R_z = 10 \div 3 \mu\text{m}$) stosuje się kształtki ściernie w postaci regularnych brył z proszków elektrokorundu i spoiwa porcelitowego. Do obróbki wykończającej stosuje się kształtki metalowe (kulki, wałeczki, bączki, stożki) lub kulki porcelanowe oraz roztwór zwilżający i środki pianotwórcze.



Rys. 4.8. Zasada działania bębna wirującego

Warunek prędkości obrotowej dla bębnow:

$$n < \frac{30}{\pi \sqrt{g/r}} \quad (4.1)$$

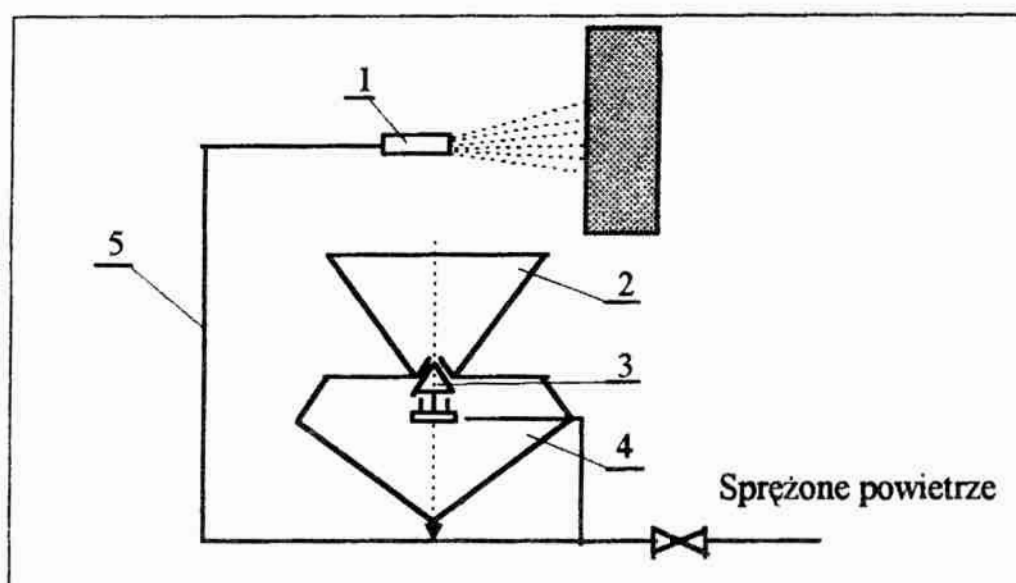
gdzie: n - obroty bębna w $[\text{min}^{-1}]$

r - promień bębna w $[\text{m}]$

g - przyspieszenie ziemskie $9,81 \text{ m/s}^2$

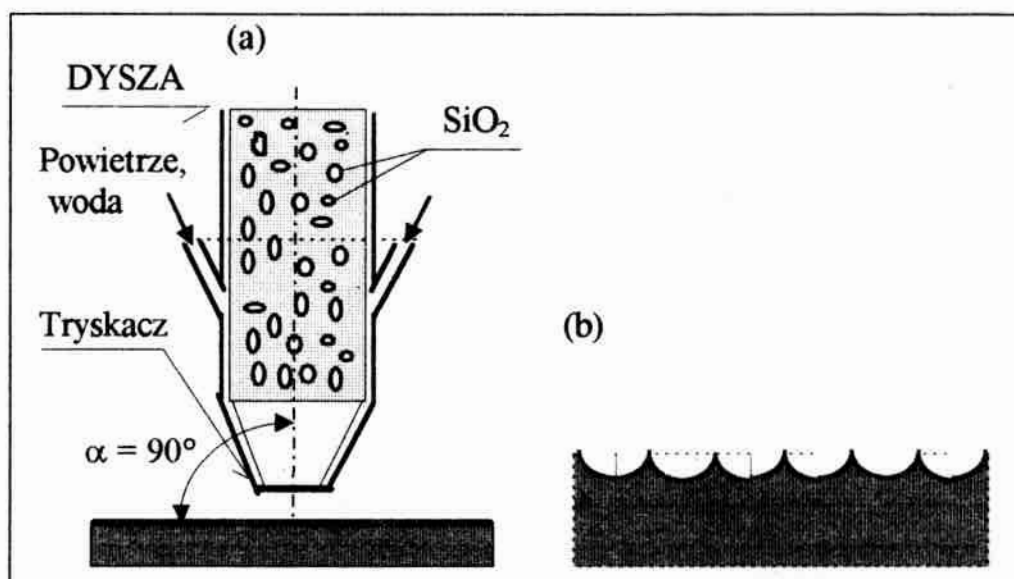
Istotną rolę odgrywa dobór parametrów obróbki, szybkość obwodowa bębna (rys. 4.8), lub amplituda drgań pojemnika (rys. 4.5, rys. 4.7) oraz dobór kształtek i aktywatorów chemicznych.

Dla przygotowania powierzchni pod powłoki organiczne bardzo efektywne są metody obróbki luźnym ścierniwem, z użyciem pistoletu do obróbki strumieniowo-ścierniej. Na rys. 4.9 [32] podano schemat układu z otwartym obiegiem ścierniwa z wykorzystaniem sprężonego powietrza.



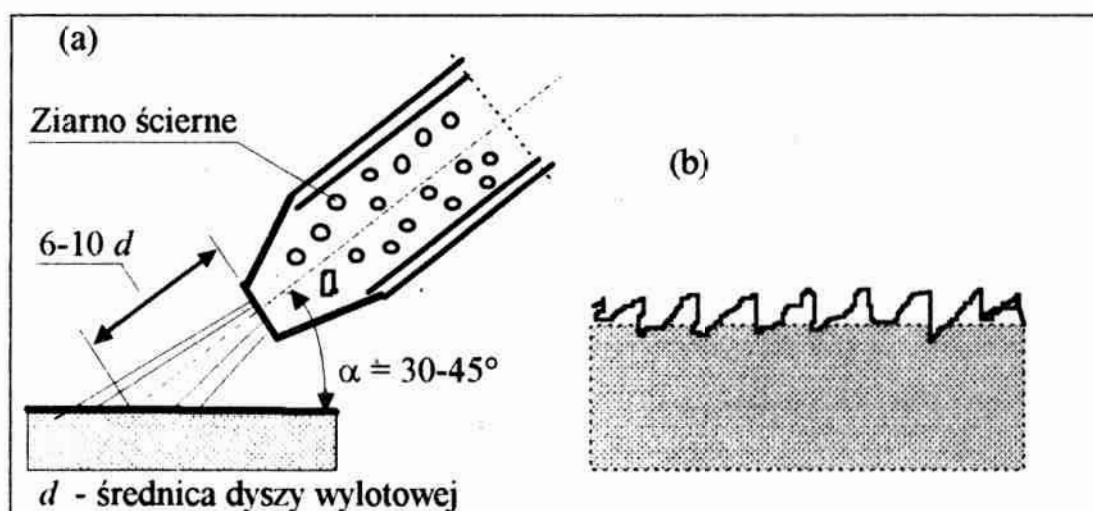
Rys. 4.9. Schemat układu do obróbki strumieniowo-ścierniej pneumatycznej z otwartym obiegiem ścierniwa: 1 - dysza, 2 - zbiornik pośredni, 3 - zawór, 4 - ciśnieniowy zbiornik ścierniwa, 5 - przewód doprowadzający ścierniwo

Często stosowanymi mechanicznymi metodami oczyszczania powierzchni jest śrutowanie, piaskowanie (rys. 4.10) oraz wygładzanie strumieniowo-ściernie/hydrościernie (rys. 4.11). Zabiegi te przeprowadza się z użyciem śrutu



Rys. 4.10. Schemat piaskowania: (a) zasada procesu, (b) wygląd powierzchni po obróbce [12]

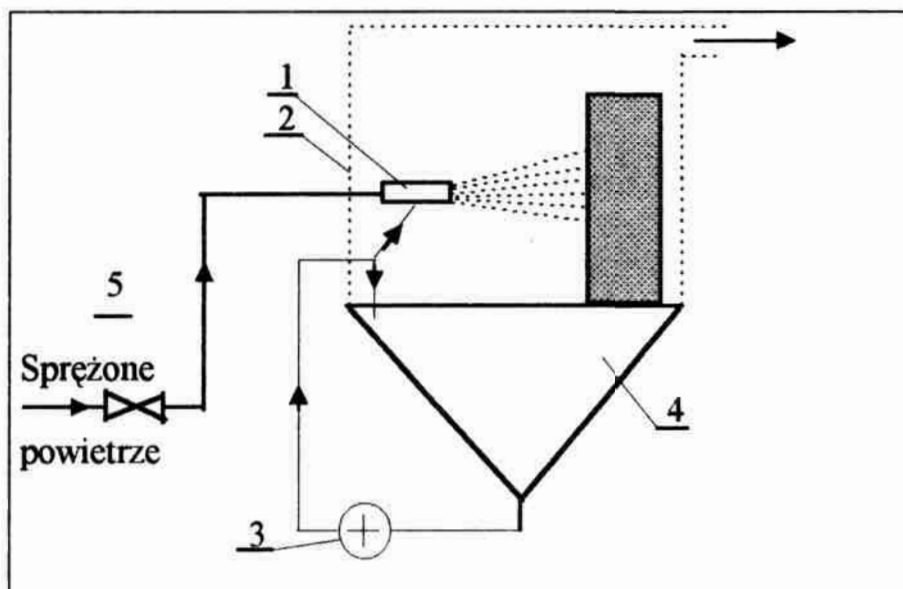
stalowego, piasku kwarcowego SiO_2 , elektrokorundu lub karborundu SiC . Piaskowanie nie jest typową obróbką ścierną, również wygląd powierzchni różni się od tej przy zastosowaniu ziarna ściernego (por. rys. 4.10b z 4.11b).



Rys. 4.11. Schemat wygładzania hydrościernego: (a) zasada procesu, (b) wygląd powierzchni po obróbce [12]

Warto zauważyć, że ze względów ekologicznych coraz częściej stosuje się obiegi zamknięte, tak jak w przypadku obróbki hydrościerną (rys. 4.12). W procesie wygładzania hydrościernego stosuje się pompę odśrodkową lub urządzenie rozpylające, doprowadzające zawiesinę ścierniwa do dyszy.

W obróbce wstępnej oprócz ścierniwa wprowadza się środki aktywujące, CuSO_4 lub $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dla przyspieszenia procesu. W obróbce wykończającej stosuje się roztwory alkaliczne lub preparat BF, zapobiegające korozji stali. Zalety tej metody, to możliwość obróbki dużych przedmiotów o skomplikowanych kształtach (przedmiot ustawia się nieruchomo).



Rys. 4.12. Schemat układu do obróbki hydrościernej z zamkniętym obiegiem ścierniwa: 1 - dysza, 2 - komora robocza, 3 - pompa, 4 - zbiornik osadczy [32]

Zasadnicze wady obróbki strumieniowo-ściernej to kierunkowość struktury, mat (słaby połysk, zmienna chropowatość zależna od kąta padania α strumienia, odległości l , struktury materiału, czasu obróbki) oraz brak poprawy kształtu.

4.3. Fizykochemiczne przygotowanie powierzchni

Tradycyjny proces przygotowania powierzchni pod powłoki ochronne, w szczególności powłoki galwaniczne, składa się z kilku lub z kilkunastu następujących po sobie operacji. Minimalna ilość tych operacji to: (1) odtłuszczenie wstępne, (2) trawienie, (3) płukanie zimne, (4) odtłuszczenie chemiczne, (5) płukanie gorące i zimne, (6) odtłuszczenie elektrochemiczne, (7) płukanie gorące i zimne, (8) aktywacja powierzchni, (9) płukanie zimne. O staranności ich wykonania można się przekonać dopiero po całkowitym zakończeniu procesu technologicznego powlekania galwanicznego, a niekiedy po upływie dłuższego czasu.

Oczyszczanie powierzchni podłoża przed osadzaniem powłok ochronnych i dekoracyjnych polega na usunięciu z niej zanieczyszczeń mechanicznych,

olejów tłuszczów, substancji tłuszczopochodnych i ich pochodnych, jak również innych zanieczyszczeń wyszczególnionych w p. 4.1.

Wymienione zanieczyszczenia usuwa się:

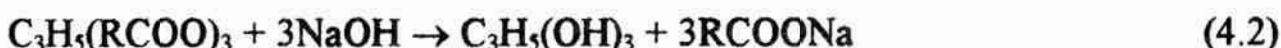
- (a) mechanicznie, poprzez ścieranie, odmuchiwanie z pyłów,
- (b) metodą fizyczną, poprzez rozpuszczanie, emulgowanie tłuszczów,
- (c) metodą chemiczną (obróbka w solach stopionych, zmydlanie tłuszczów, rozpuszczanie produktów korozji w kwasach),
- (d) metodą elektrochemiczną (podobnie jak metodą chemiczną ale z użyciem prądu elektrycznego przy równoczesnym mechanicznym oddziaływaniu gazów wydzielających się na przedmiocie w wyniku reakcji wtórnych w roztworze elektrolitu),
- (e) metodą fizykochemiczną, przy użyciu ultradźwięków o częstotliwości powyżej 20 kHz.

Po przygotowaniu i oczyszczeniu mechanicznym przedmiotu, fizykochemiczne oczyszczanie powierzchni polega głównie na odtłuszczeniu, trawieniu, wielokrotnym płukaniu i dotrawianiu/ dekapowaniu lub aktywacji tuż przed położeniem powłoki metalowej.

4.3.1. Odtłuszczenie

Odtłuszczenie polega na usuwaniu z powierzchni przedmiotu tłuszczów roślinnych i zwierzęcych, ich pochodnych (mydeł), usuwaniu substancji tłuszczopochodnych (olejów mineralnych) oraz zanieczyszczeń innego pochodzenia (kurzu, pasty, pokostu, itp.). Jest to jedna z najtrudniejszych operacji. Usuwanie tłuszczów polega na ich rozpuszczaniu, zmydlaniu lub zemulgowaniu. Oleje mineralne, czyli wyższe węglowodory otrzymywane z ropy naftowej, usuwa się przez rozpuszczanie w rozpuszczalnikach. Są one trudne do emulgowania.

Odtłuszczenie w rozpuszczalnikach polega na rozpuszczaniu substancji tłuszczowych w niektórych związkach chemicznych. Zmydlanie tłuszczów w środowisku alkalicznym przebiega wg następującej reakcji:



gdzie:

R — rodnik charakterystyczny dla odpowiedniego kwasu tłuszczowego. Sól sodowa kwasu tłuszczowego reaguje następnie z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} obecnymi w roztworze, dając mydła wapniowe i magnezowe, bardzo źle

rozpuszczalne w wodzie. Mydła te osadzają się na przedmiotach odtłuszczanych w postaci białego nalotu dość trudno usuwalnego. Z tego względu należy okresowo wymieniać kąpiel odtłuszczającą.

Emulgowanie tłuszczów polega na obniżeniu napięcia powierzchniowego na granicy wody i tłuszczu, przy czym tworzy się trwała emulsja, a przedmiot oczyszczany zwilżany jest alkalicznym roztworem oczyszczającym.

W zależności od wymaganego stopnia oczyszczania rozróżnia się odtłuszczanie wstępne/zgrubne i właściwe — chemiczne i elektrochemiczne. *Odtłuszczanie wstępne* przeprowadza się: (1) przy użyciu wapna wiedeńskiego dolomitowego (skład chemiczny: $\text{CaO} + \text{MgO}$), (2) w rozpuszczalnikach organicznych typu węglowodorów, (3) w roztworach do odtłuszczania emulsyjnego. *Odtłuszczanie chemiczne* przeprowadza się w roztworach alkalicznych, po przekroczeniu pH 8,5÷9,0. Kąpiele stosowane do odtłuszczania chemicznego mogą być użyte do *odtłuszczania elektrochemicznego* z zastrzeżeniem, że nie należy stosować zwilżaczy (np. boraks) powodujących pienienie.

Oczyszczanie wapnem wiedeńskim należy do wstępnej obróbki przygotowawczej dużych, słabo profilowanych powierzchni, zwłaszcza pokrytych trudnymi do usunięcia osadami.

Dobry rozpuszczalnik organiczny powinien mieć:

- dużą zdolność rozpuszczania różnego rodzaju tłuszczów,
- możliwość bezpiecznego działania (niepalność, brak zdolności tworzenia mieszanin wybuchowych,
- znaczną stabilność,
- małe ciepło parowania, wysokie ciśnienie par, niską temperaturę wrzenia,
- małą rozpuszczalność w wodzie,
- niską cenę i łatwość nabycia,
- łatwość regeneracji.

Rozpuszczalniki organiczne typu węglowodorów, takie jak benzen, toluen, ksyleny, benzyna, nafta, czy solwentnafta, chociaż bardzo efektywne, są łatwo zapalne a pary ich z powietrzem dają mieszaniny wybuchowe. Z tych względów zaleca się raczej stosowanie węglowodorów chlorowanych, takich jak czterochloroetylen $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ lub czterochlorek węgla CCl_4 .

Roztwory do odtłuszczania emulsyjnego sporządza się z odpowiednich rozpuszczalników i wody z małym dodatkiem zwilżaczy, które zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy faz. Mieszaniny te dostarczane są w postaci gotowych preparatów typu *Emulsol* lub *Emultanol*. Zależnie od rodzaju

preparatu, odtłuszczenie przeprowadza się w temperaturze otoczenia lub nieco podwyższonej. Zależnie od rodzaju i stopnia zanieczyszczenia, odtłuszczenie polega na zanurzeniu lub zastosowaniu natrysku, jak np. w przypadku usuwania zapieczonych past polerskich. Końcową fazą oczyszczania emulsyjnego jest dokładne opłukanie przedmiotu wodą bieżącą.

Odtłuszczenie chemiczne odbywa się w roztworach alkalicznych, których składniki i własności podano w Tablicy 4.1.

Tablica 4.1. Własności podstawowych składników kąpieli do odtłuszczenia alkalicznego [31]

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 kąpieli 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

c.d. Tablicy 4.1.

			szybką hydrolizę do Na_3PO_4 . Stosuje się jako dodatek do tradycyjnych kąpieli odtłuszczających w ilości 2 g/dm^3
m-krzemian sodowy o-krzemian sodowy	Na_2SiO_3 Na_4SiO_4	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 wydzielenia się na przedmiocie warstewki krzemionki
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

Podstawowe kąpiele do odtuszczania alkalicznego metali podano w Tablicy 4.2. Kąpiele te można użyć do odtuszczania elektrochemicznego z zastrzeżeniem podanym poniżej.

Tablica 4.2. Skład podstawowych kąpiele do odtuszczania metali i parametry pracy [31]

Rodzaj podłoża	Skład kąpiele [g/dm ³]	Temperatura [°C]	Rodzaj odtuszczania	Gęstość prądu [A/dm ²]	Czas odtuszczania [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 oraz ewentualnie NaSiO ₃ 20-30 Zwilżacz* 0,05-0,1	8,5±5	Chemiczne	-	Zależnie od potrzeb
	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	-	Zależnie od potrzeb do 5
			Elektrochemiczne -mosiądz	Cu 3-6 2-5	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, na zakończenie kilka sekund 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* do 0,1	60±5	Chemiczne	-	Zależnie od potrzeb max 3-5

c.d. Tablicy 4.1.

Aluminium i jego stopy	NaOH	5-10	85±5	Chemiczne	-	Zależnie od potrzeb 1-3
	oraz Na ₂ CO ₃	25-30		Elektro- chemiczne	2-5	3-5
	lub Na ₃ PO ₄	20-25				
	lub rzadziej Na ₂ SiO ₃	do 20				

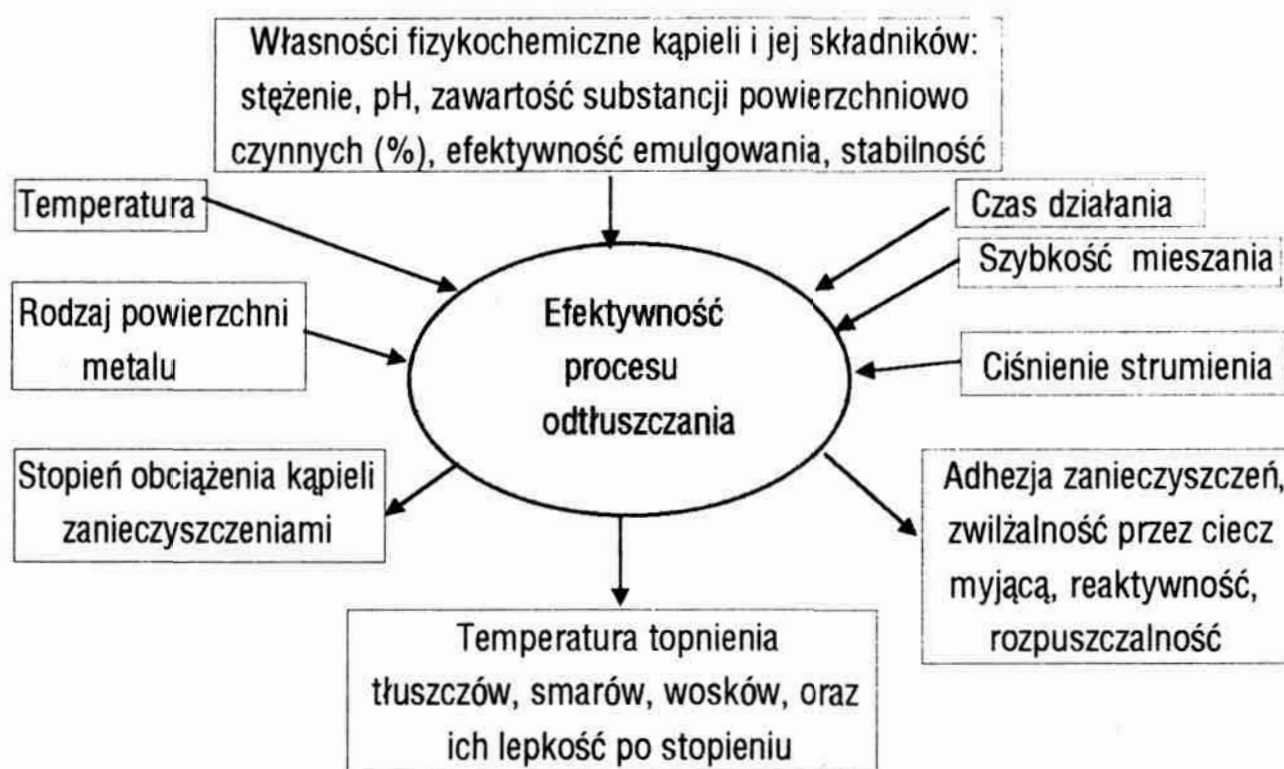
* Uwaga: zwilżacz można stosować w kąpielach do odtłuszczania chemicznego. Do kąpeli przeznaczonych do odtłuszczania elektrochemicznego nie należy dodawać zwilżaczy tworzących pianę.

Odtłuszczenie jest ważnym etapem w przygotowaniu powierzchni. Alkaliczność kąpeli, określana przez pH, ma zasadnicze znaczenie dla odtłuszczania. Im bardziej wrażliwy jest metal podłoża na działanie środowiska alkalicznego, tym mniejsza wartość pH jest pożądana. Zbyt wysoka alkaliczność, zwłaszcza przy równoczesnym współdziałaniu prądu elektrycznego, powoduje czernienie metalu podłoża.

Efektywność procesu odtłuszczania alkalicznego zależy od bardzo wielu czynników, co można przedstawić w postaci diagramu (rys. 4.13).

Odtłuszczenie elektrochemiczne jest ostatnim, praktycznie najdokładniejszym odtłuszczeniem przed aktywacją i nakładaniem właściwej powłoki ochronno-dekoracyjnej. Oddziaływanie składników chemicznych kąpeli na tłuszcze wspomagane jest mieszaniami przez wydzielające się na powierzchni przedmiotów gazy — wodór w przypadku odtłuszczania katodowego, tlen w przypadku odtłuszczania anodowego.

Odtłuszczenie katodowe, dzięki wydzielaniu się dwukrotnie większej ilości gazu jest efektywniejsze od anodowego, jednak związane jest ze znacznym nawodorowaniem przedmiotów poddawanych obróbce. Prowadzi to do zmian własności mechanicznych podłoża, występuje tzw. *kruchosc wodorowa* lub też zruszczanie się powłok z upływem czasu wskutek dyfuzji wodoru z głębszych warstw do warstwy powierzchniowej.



Rys. 4.13. Czynniki oddziałujące na efektywność procesu odtłuszczenia alkalicznego

Bardzo istotne jest zachowanie składu kąpieli, jej stężenia, parametrów gęstości prądu i temperatury w procesie odtłuszczenia elektrochemicznego. Wydłużenie czasu oczyszczania poza niezbędne minimum prowadzi do przyspieszenia reakcji ubocznych, wywołujących niepożądane skutki, np. czernienie lub wytrawianie podłoża. Zaleca się nieraz stosowanie odtłuszczenia anodowego i przełączenie na katodowe w końcowej fazie odtłuszczenia elektrochemicznego, bądź też stosowanie oczyszczania prądem stałym okresowo zmienianym (np. w kolejnych cyklach; 20 s odtłuszczenia katodowego, 10 s anodowego).

Napięcie przy odtłuszczeniu w cyklu katodowym, dzięki obecności w kąpielach soli dobrze przewodzących prąd elektryczny, nie przekracza zazwyczaj 6÷8 V. Odtłuszczenie w cyklu anodowym wymaga dość znacznego zwiększenia napięcia do 8÷12 V dla uzyskania efektywności oczyszczania zbliżonej do odtłuszczenia katodowego. Gęstości prądu przy odtłuszczeniu elektrochemicznym wynoszą, zależnie od materiału podłoża, od kilku do kilkunastu A/dm² (dla stali 5÷10 A/dm²), przy czasie obróbki od 30 s do 1÷3 minut.

Zanieczyszczenie kąpieli do odtłuszczenia elektrochemicznego, np. chlorkami lub mydłami, jest bardziej szkodliwe niż w przypadku kąpieli do odtłuszczenia chemicznego. Elektroliza tych związków zakłóca przebieg procesu, zwłaszcza anodowego. Zaleca się zatem wymieniać te kąpiele nieco częściej niż kąpiele do odtłuszczenia chemicznego.

4.3.2. Oczyszczanie przy pomocy ultradźwięków

W przypadku małych, drobnych przedmiotów, całkowite usunięcie resztek zanieczyszczeń z rys, szczelin i zagłębień jest bardzo trudne, o ile w ogóle możliwe. Stosuje się wówczas połączenie metod fizycznych (płuczka z zastosowaniem ultradźwięków) i chemicznych (roztwór trwale wiążący zanieczyszczenia).

Drgania o wysokiej częstotliwości, ponad 20 kHz, powodują powstanie okresowych zagęszczeń i rozrzedzeń roztworu znajdującego się w płuczce. Rozrzedzanie roztworu może miejscami powodować całkowite przerwanie warstwy cieczy z wytworzeniem punktowej pustej przestrzeni (kawitacja). Po znacznym rozrzedzeniu cieczy następuje jej zagęszczenie wywołujące powstawanie fali wysokiego ciśnienia. Bardzo szybkie zmiany tego ciśnienia, od gwałtownego zagęszczenia do znacznego rozrzedzenia, następują po sobie od kilkunastu do kilkudziesięciu tysięcy razy w ciągu sekundy powodując wysysanie roztworu z zagłębień, a wraz z nim usuwanie nawet najbardziej przywartych do zagłębień podłoża zanieczyszczeń i przeprowadzenie ich do roztworu. Roztwór ma za zadanie niedopuszczenie do ponownego osadzenia się usuniętych zanieczyszczeń w mikrozagłębieniach podłoża. Po zakończeniu oczyszczania w płuczce ultradźwiękowej należy jeszcze raz przeprowadzić odtłuszczenie elektrochemiczne.

Jakość oczyszczania z użyciem ultradźwięków zależy od doboru właściwego roztworu i parametrów pracy. Roztworem może być zarówno rozpuszczalnik typu chlorowanych węglowodorów, jak i skomplikowana mieszanina wieloskładnikowa. Stosując metodę ultradźwiękową można uzyskać stopień oczyszczenia nieosiągalny innymi metodami, zwłaszcza w przypadku części o małych rozmiarach (tranzystory, części do zegarków, lub elementy silnie profilowane). Niestety, koszt urządzeń do oczyszczania przy pomocy ultradźwięków jest stosunkowo wysoki.

4.3.3. Płukanie

W technologii przygotowania powierzchni pod powłoki dekoracyjno-ochronne poszczególne operacje oddzielone są operacją płukania. Jest to ważny etap usuwania brudu i bariera dla przenoszenia zanieczyszczeń między poszczególnymi operacjami. W efekcie stosowania wielu płukań następuje dokładniejsze przygotowanie powierzchni, zmniejsza się zużycie innych składników kąpieli, a zatem i polepszenie jakości otrzymywanych powłok. Płukanie stanowi łącznie około 50% operacji galwanotechnicznych.

Płukanie przeprowadza się bądź w wodzie gorącej, o temperaturze $80\div 90^{\circ}\text{C}$, wymienianej 2÷3-krotnie w ciągu zmiany, lub zimnej, o temperaturze otoczenia. Jako zasadę przyjmuje się płukanie gorące bezpośrednio po operacji odtłuszczenia. Wynika to z konieczności możliwie szybkiego spłukania obecnych na powierzchni mydeł, które w przypadku użycia wody zimnej ulegają zżelowaniu i są bardzo trudne do usunięcia (złocistożółta poświata na powierzchni podłoża). Może to być przyczyną złuszczeń powłoki.

Po płukaniu w wodzie gorącej (do 15 s) następuje płukanie w wodzie zimnej. Płukanie w wodzie zimnej stosuje się zawsze przed i po trawieniu oraz po obróbce w roztworach cyjankowych. Ze względów oszczędnościowych płukanie zimne przeprowadza się w płuczce dwustopniowej, stosując zasadę przeciwprądu. Jeżeli stosuje się płukanie po aktywacji (dotrawianiu/dekapowaniu), powinno być ono bardzo dokładne i szybkie, przeprowadzane w osobnej, wydzielonej tylko do tego celu płuczce. Nie można dopuścić do zmniejszenia aktywności podłoża wskutek działania tlenu rozpuszczonego w wodzie.

4.3.4. Trawienie

Przedmioty poddawane obróbce galwanicznej wymagają usunięcia obecnych na powierzchni produktów korozji, głównie tlenków lub zasadowych soli metalu podłoża. Trawienie przeprowadza się w roztworach kwasów, rzadziej w roztworach zasadowych. Można je przeprowadzić sposobem chemicznym, przez zanurzenie w kąpieli trawiącej, bądź elektrochemicznym, przy czym przedmiot jest jedną z elektrod, zanurzony w odpowiednim roztworze elektrolitu. Przedmioty poddawane trawieniu powinny być dokładnie odtłuszczone i wypłukane. O wynikach trawienia decyduje:

- skład chemiczny metalu podłoża i sposób jego obróbki cieplnej,
- rodzaj produktów korozji,
- rodzaj roztworu trawiącego, jego stężenie, temperatura,

- obecność inhibitorów trawienia,
- gęstość prądu, w przypadku trawienia elektrochemicznego,
- czas trawienia.

Różne produkty korozji są w różnym stopniu odporne na działanie poszczególnych kwasów, np. HCl i H₂SO₄. Zgorzelina powstała w czasie obróbki stali na gorąco składa się z trzech warstw tlenków żelaza (zob. rys. 3.5). Zewnętrzna warstwa jest utworzona z Fe₂O₃, pośrednia z Fe₃O₄, a warstwa przylegająca do podłoża z FeO. Usuwanie zgorzeli w kwasach przebiega różnie: kwas solny rozтворя niemal równomiernie wszystkie tlenki żelaza, podczas gdy kwas siarkowy rozтворя głównie FeO znajdujący się bezpośrednio na podłożu. Wydzielający się wskutek reakcji kwasu siarkowego wodór powoduje odrywanie się kawałków zgorzeli od podłoża. Kwas siarkowy albo solny stosowane są najczęściej do usuwania produktów korozji na stalach, żeliwie, miedzi i mosiądzu, itd.

Kwas solny jest bardziej agresywny od siarkowego, zarówno względem produktów korozji, jak i podłoża. Wskutek prawie równomiernego rozтворя różnych tlenków, jego zużycie jest stosunkowo duże. Części trawione w HCl wykazują lepszy stan powierzchni po obróbce przy równoczesnym mniejszym nawodorowaniu. Chlorki żelaza dają się łatwo zmywać z powierzchni. Czas trawienia w tym kwasie jest około 5-krotnie mniejszy niż w przypadku użycia H₂SO₄. Jednak niedokładne wypłukanie jonów Cl⁻ z powierzchni, a zwłaszcza z zagłębień przedmiotu może być przyczyną powstania ognisk korozji (zob. rys. 3.2).

Inne kwasy stosowane do trawienia to kwas azotowy HNO₃, kwas fluorowodorowy, zwykle 5-procentowy H₂F₂, kwas chromowy H₂CrO₄ otrzymany przez rozpuszczanie CrO₃ w wodzie, oraz kwas fluoroborowy HBF₄ stosowany do trawienia brązów. Trawienie glinu i jego stopów oraz czasami cynku przeprowadza się w 5÷10-procentowym roztworze NaOH. Trawienie tych metali z użyciem roztworów zasadowych jest bardziej efektywne niż przy użyciu kwasów, ponieważ usuwa ewentualne resztki zanieczyszczeń tłuszczami.

Od zwykłego trawienia chemicznego/bezprądowego bardziej efektywne jest trawienie elektrochemiczne — katodowe, anodowe lub przy pomocy prądu okresowo zmienianego o okresowo zmienianym kierunku. Skład roztworu trawiącego jest podobny, przy czym mniejsze jest stężenie i krótszy czas obróbki. Stosowanie prądu okresowo zmiennego jest najkorzystniejsze, ponieważ zapobiega zarówno nawodorowaniu jak i przetrawieniu. Nawodorowanie przedmiotu można zmniejszyć przez wprowadzenie do roztworu soli, np. miedzi,

która przy trawieniu katodowym osadza się na podłożu w miejscach wytrawionych.

Nawodorowanie usuwa się przez ogrzewanie obrabianych przedmiotów w temperaturze $180\div 200^{\circ}\text{C}$ przez czas dobierany doświadczalnie. Nawodorowaniu zapobiega również wprowadzenie do roztworu trawiącego inhibitorów trawienia (np. organicznych — tiomocznik, lub nieorganicznych — SbCl_5). Do trawienia w kwasie solnym można stosować Tardiol F ($1\text{g}/\text{dm}^3$) lub inhibitor LH13 ($0,8\text{ ml}/\text{dm}^3$). Do trawienia w kwasie siarkowym stosuje się Tardiol D.

Działanie inhibitorów trawienia wyjaśniają dwie podstawowe teorie:

(1) *adsorpcyjna*, tłumacząca działanie inhibitujące tworzeniem się warstewki adsorpcyjnej inhibitora na powierzchni metalu, przez co roztwarza się tlenek metalu, na którym inhibitor nie jest adsorbowany,

(2) *elektrochemiczna*, wg której inhibitory wpływają na zmniejszenie się w utworzonym ogniwie zarówno szybkości procesu katodowego (rozładowania się jonów wodoru), jak i anodowego, tj. przejścia żelaza do roztworu.

4.3.5. Aktywacja

Aktywacja, dotrawianiem lub dekapowaniem nazywa się ostateczne usuwanie cienkich warstewek tlenkowych, jakie mogły się wytworzyć w czasie obróbki przygotowawczej metalu. Usunięcie tych tlenków jest niezbędne dla osiągnięcia właściwej przyczepności powłoki galwanicznej do podłoża. Jest to ostatnia operacja poprzedzająca nakładanie powłoki ochronno-dekoracyjnej.

Proces aktywacji polega na krótkotrwałym zanurzeniu przedmiotu obrabianego do $10\div 15$ -procentowego roztworu kwasu siarkowego. W przypadku stali wysokowęglowych hartowanych lub żeliwa konieczne jest nieraz krótkotrwałe trawienie anodowe w stężonym kwasie siarkowym (tj. powyżej 72%). Po szybkim, lecz dokładnym opłukaniu przedmiotu przenosi się go do właściwej kąpieli w celu naniesienia odpowiedniej powłoki galwanicznej.

Jeśli osadzanie powłoki ochronno-dekoracyjnej odbywa się w kąpieli cyjankowej (miedziowanie, cynkowanie, kadmowanie), aktywację można przeprowadzać w $5\div 10$ -procentowym roztworze cyjanku sodowego lub potasowego. W tym przypadku przenosi się przedmioty do kąpieli cyjankowej bez płukania, a wprowadzony na przedmiocie cyjanek wyrównuje częściowo ubytek cyjanku w kąpieli.

4.3.6. Odtłuszczenie z równoczesnym odrdzewianiem i aktywacją

W wielu zakładach przemysłowych stosuje się obecnie kąpiele bardzo dokładnie odtłuszczające z równoczesnym usuwaniem produktów korozji i aktywacją powierzchni. Jedną z takich kąpieleli jest roztwór wodorotlenku sodu NaOH $100 \div 240 \text{ g/dm}^3$ z glukonianem sodu $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$ $100 \div 240 \text{ g/dm}^3$. Kąpiel pracuje w temperaturze $80 \div 90^\circ\text{C}$, zarówno przy oczyszczaniu powierzchni bezprądowo, jak i elektrochemicznie przy gęstości prądu $5 \div 10 \text{ A/dm}^2$. Oczyszczanie trwa od 30 s do 5 minut, przy czym cała operacja oczyszczania zachodzi w jednej wannie.

Silnie alkaliczny roztwór usuwa tłuszcze, a dodatek substancji kompleksotwórczej powoduje usuwanie produktów korozji oraz aktywację powierzchni. Wynik oczyszczania jest jeszcze lepszy, gdy zastosuje się prąd stały o okresowo zmienianej biegunowości. Uzyskana w wyniku oczyszczania powierzchnia ma charakterystyczny wygląd, bardzo trudny do osiągnięcia innymi metodami. Przyczepność powłok do tak przygotowanej powierzchni jest znakomita. Wadą kąpieleli jest jej wysoki koszt.

4.3.7. Inne metody przygotowania powierzchni

Wiele innych metod przygotowania powierzchni dotyczy operacji poprzedzających nałożenie powłok organicznych, w tym głównie malarskich i lakiemniczych. Do metod tych można zaliczyć:

- oczyszczanie na mokro przy użyciu rozpuszczalnych w wodzie materiałów ściernych,

- oczyszczanie strumieniowo-ściernie z użyciem środków zamrożonych (w niskich temperaturach) -jednym z nich jest zmrożona woda, która w postaci drobnych kryształków lodu wyrzucana jest z dużą energią na oczyszczany przedmiot, powodując usunięcie zanieczyszczeń, a nawet - przy zastosowaniu odpowiednich parametrów - także starej powłoki malarskiej, po czym całość spływa do odstoju ścieków; w niektórych przypadkach, szczególnie tam gdzie występuje niebezpieczeństwo powstania produktów korozji podłoża, zamiast wody stosuje się zmrożony dwutlenek węgla CO_2 ,

- usuwanie rozpuszczalnych soli w podwyższonej temperaturze, przy użyciu pary wodnej,

- oczyszczanie próżniowe.

4.4. Ocena czystości powierzchni

Właściwą przyczepność powłoki do podłoża można uzyskać wyłącznie na czystej, wolnej od tłuszczów i produktów korozji powierzchni. Ocena stopnia czystości i przygotowania powierzchni do dalszych operacji jest nieraz trudniejsza niż sam proces przygotowawczy. Przykładem może być powierzchnia polerowanego mosiądzu, która nawet bardzo dokładnie odtłuszczona zachowuje się jakby była pokryta warstewką tłuszczu. Zwykle dopiero użycie środka trawiącego ujawnia dobre przygotowanie powierzchni.

Metody oceny czystości powierzchni odnoszą się bądź jedynie do określenia stopnia jej odtłuszczenia (metody takie jak: wagowa, żelazicyjankowa, fuksynowa, kontaktowego osadzania metali, przerw wodnych), bądź też do stwierdzenia braków korozji. Ocenę czystości powierzchni utrudnia fakt, że od chwili oczyszczenia do nałożenia powłoki ochronno-dekoracyjnej powierzchnia jest aktywna i w ciągu bardzo krótkiego nawet odstępu czasu reaguje bądź to z roztworem, którym jest zwilżana, bądź z gazami znajdującymi się w otaczającej atmosferze.

Najprostszą, najszybszą i najmniej uciążliwą jest stosowana w galwanizerniach metoda przerw wodnych. Opiera się ona na założeniu, że na oczyszczonym i opłukanym przedmiocie, w miejscach wolnych od zanieczyszczeń tłuszczami, pozostaje ciągła warstewka wody, zaś w miejscach niecałkowicie odtłuszczonych następuje jej przerwanie. Nieprzerwanie warstewki wodnej przez okres 30 s obciekania (przy niewielkim kącie pochylenia powierzchni płytki) świadczy o czystości powierzchni.

Równie prostą, a dużo dokładniejszą jest zastosowanie w metodzie przerw wodnych innych roztworów o znanej energii powierzchniowej kropli [10]. Znając napięcie powierzchniowe wody ($7,2 \times 10^{-2}$ N/m) i przygotowując inne roztwory (np. etanolu - o mniejszym napięciu powierzchniowym, lub roztworu węgla potasu K_2CO_3 — o większym napięciu powierzchniowym niż woda) można stosunkowo dokładnie określić przedział napięcia powierzchniowego a tym samym stopień oczyszczenia badanej powierzchni. Metoda ta umożliwia stopniowanie osiągniętej czystości, a tym samym racjonalizację przygotowania powierzchni przedmiotu przed odpowiednią operacją nakładania powłoki.

5. POLEROWANIE CHEMICZNE I ELEKTROCHEMICZNE

Metale i/lub ich stopy, zanurzone w odpowiedniej kąpieli w dobranych warunkach elektrycznych i temperaturze, mogą roztwarzać się na anodzie w ten sposób, że powierzchnia ich zostanie wygładzona i wyblyszczona. Proces ten nazywa się *polerowaniem elektrolitycznym*. Podobny efekt można często osiągnąć, gdy zamiast prądu elektrycznego i umieszczenia przedmiotu obrabianego na biegunie dodatnim, wprowadza się do kąpieli odpowiednie środki utleniające. W takim przypadku będzie to proces *polerowania chemicznego*. Oba te procesy mają charakter elektrochemiczny.

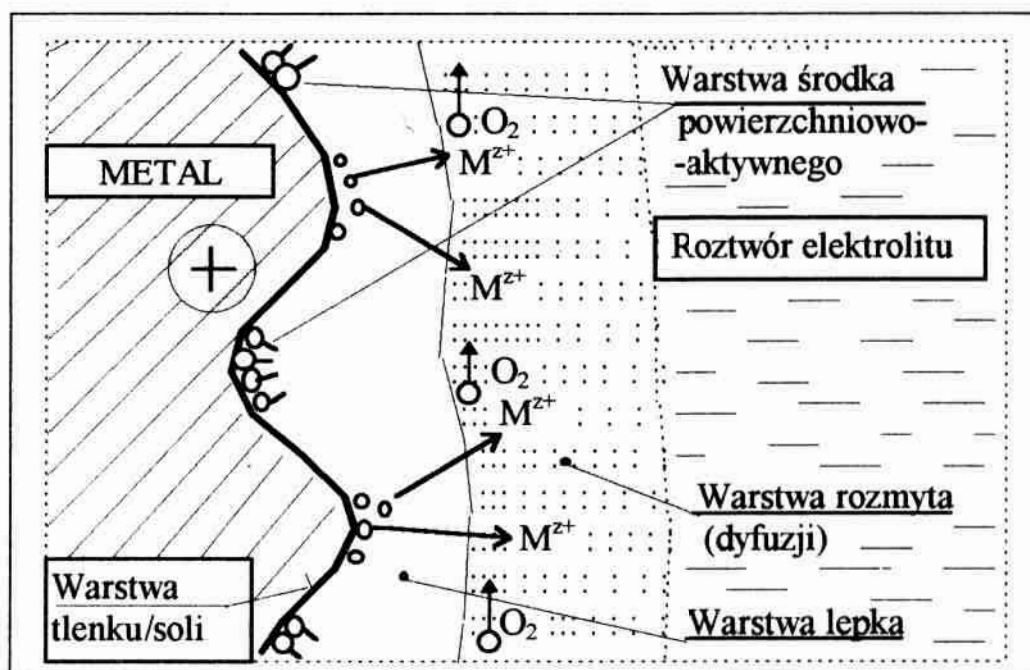
Zjawisko polerowania elektrochemicznego/elektropolerowania oparte jest na selektywnym roztwarzaniu anody w warunkach nazywanych nieraz pseudopasywnością i jest funkcją polaryzacji stężeniowej. Najważniejszą zmienną sterowaną jest potencjał anody, zależny w praktyce od przyłożonego napięcia. W ten sposób określonym warunkom elektropolerowania odpowiadają różne gęstości prądu anodowego.

Elektrochemiczny opis zjawiska podał J.P. Jacquet w latach 1935-1936. Badaniami nad procesem polerowania elektrochemicznego zajmowała się bardzo liczna grupa naukowców w różnych krajach, ustalając na przestrzeni wielu lat parametry i warunki uzyskiwania powierzchni przedmiotów, od polerowania lustrzanego z połyskiem aż po polerowanie na mat.

5.1. Specyfika roztworów do elektropolerowania i mechanizm procesu

W odróżnieniu od roztworów spotykanych i badanych w chemii, elektrochemii, czy galwa-notecnice, 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) wypada 0,6 mola wody, która jest związana w sferze hydratacyjnej anionów bądź

kationów. Podstawowym warunkiem przejścia do roztworu utlenionego atomu metalu (jonu) jest możliwość jego hydratacji, utworzenia pary jonowej lub kompleksu. Wskutek deficytu wody na anodzie, potęgowanego jeszcze rozkładem wody z wydzielaniem tlenu, powstają warunki tworzenia nierozpuszczalnych połączeń chemicznych tworzących ciekłą błonkę oraz tzw. warstwę lepka (rys. 5.1).



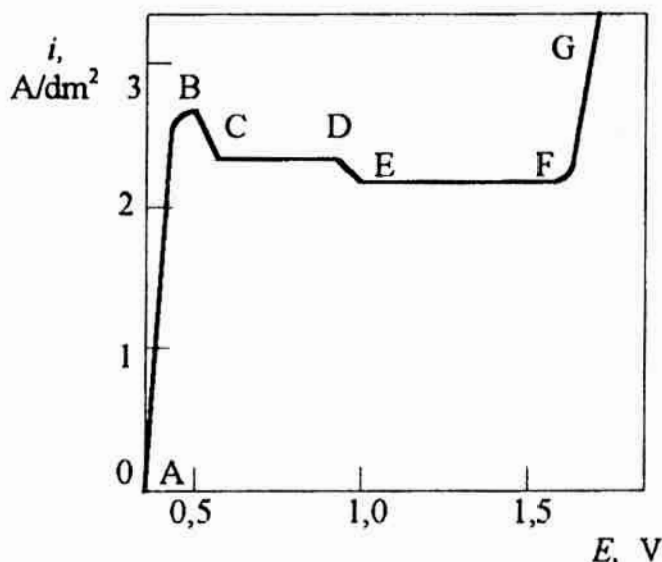
Rys. 5.1. Granica faz metal/roztwór elektrolitu w procesie elektropolerowania

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.

5.2. Charakterystyki polaryzacyjne

Bardzo istotne informacje uzyskuje się na podstawie charakterystyk polaryzacyjnych, zwanych też charakterystykami woltamperometrycznymi lub charakterystykami prądowo-napięciowymi. W przypadku elektropolerowania jest to zależność $i_a = f(E)$, gdzie i_a - gęstość prądu anodowego, E - potencjał anody względem elektrody odniesienia.

Typową zależność gęstości prądu anodowego od potencjału przyłożonego do elektrody miedzianej w roztworze kwasu ortofosforowego pokazano na rys. 5.2.

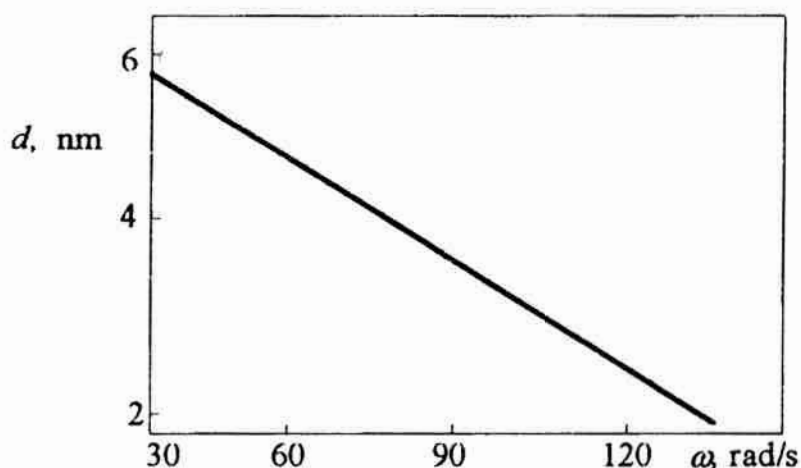


Rys. 5.2. Typowa krzywa polaryzacji anodowej miedzi w roztworze H_3PO_4 : AB - aktywne roztwarzanie metalu, trawienie powierzchni, BCD - zakres tworzenia się warstwy lepkiej, EF - zakres „najlepszego elektropolerowania”, FG - zakres „gazowania” anody

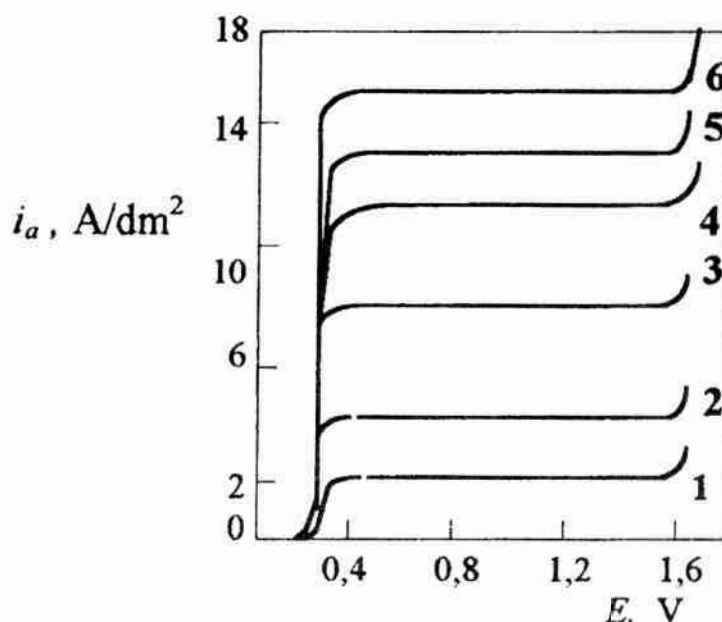
Odcinek AB krzywej polaryzacji bardzo mocno zależy od potencjału anody. Jest to zakres potencjału odpowiadający aktywnemu roztwarzaniu miedzi. W tym zakresie zachodzi trawienie warstwy wierzchniej próbki. Następnie w stosunkowo szerokim zakresie potencjału anodowego (około 1 V dla układu Cu/ H_3O_4) występuje niemal poziomy odcinek krzywej, tzw. *plateau* (z j. franc. - równina) krzywej polaryzacji, odpowiadający gęstości prądu granicznego i_{gr} . Odcinek BD krzywej, a w szczególności BC, odpowiada roztwarzaniu 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* (z j. ang. *pit* - dół) w postaci widocznych pod mikroskopem małych wżerów. Właśnie w tym obszarze wartości prądu *plateau*

krzywej polaryzacji pojawia się bardzo cienka (rzędu nanometrów), zależna od prędkości przepływu (dla wirującej elektrody dyskowej — kontrolowana prędkością kątową ω) i niewidoczna warstewka produktów roztwarzania anodowego (rys. 5.3) oraz znacznie grubsza (od paru mikrometrów do milimetrów), przesycona warstwa lepka. Przyjmuje się, że proces kontrolowany jest przez dyfuzję i konwekcję.

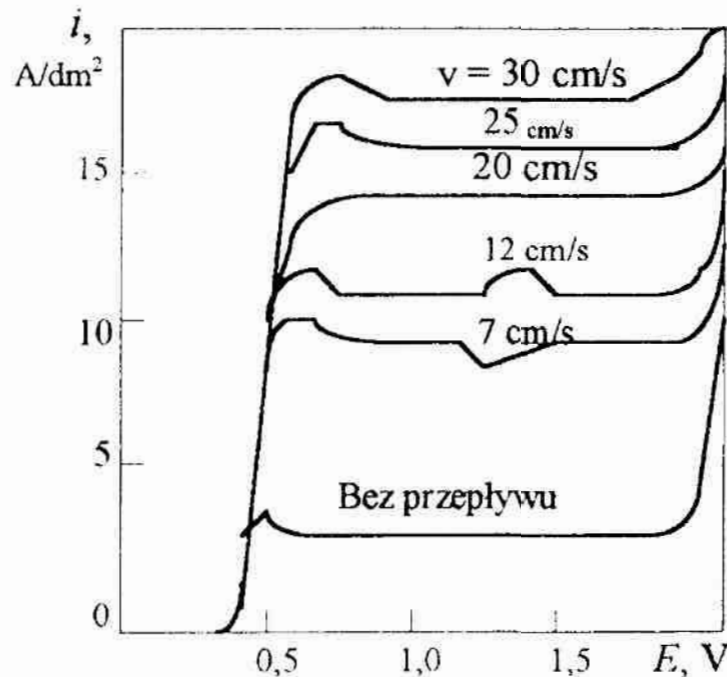


Rys. 5.3. Zależność grubości d warstewki produktów reakcji od prędkości kątowej ω zbadana dla układu Cu/ H_3PO_4



Rys. 5.4. Anodowa polaryzacja miedzi w roztworach H_3PO_4 w temperaturze 40°C. Krzywe podano dla różnych gęstości kwasu H_3PO_4 mierzonej w temperaturze 15°C: 1 - 1,55; 2 - 1,50; 3 - 1,40; 4 - 1,30; 5 - 1,20; 6 - 1,10 kg/dm³

Zarówno sam przebieg krzywej polaryzacji, jak i poziom/wartość prądu *plateau* zależą od wielu czynników, w tym głównie od temperatury roztworu (wzrost), stężenia kwasów (rys. 5.4 - wzrost), rosnącej zawartości roztwarzanego metalu (spadek), oraz mieszania (rys. 5.5 - zwiększenie względnej szybkości roztworu względem polerowanej powierzchni metalu daje wzrost wartości prądu *plateau*).

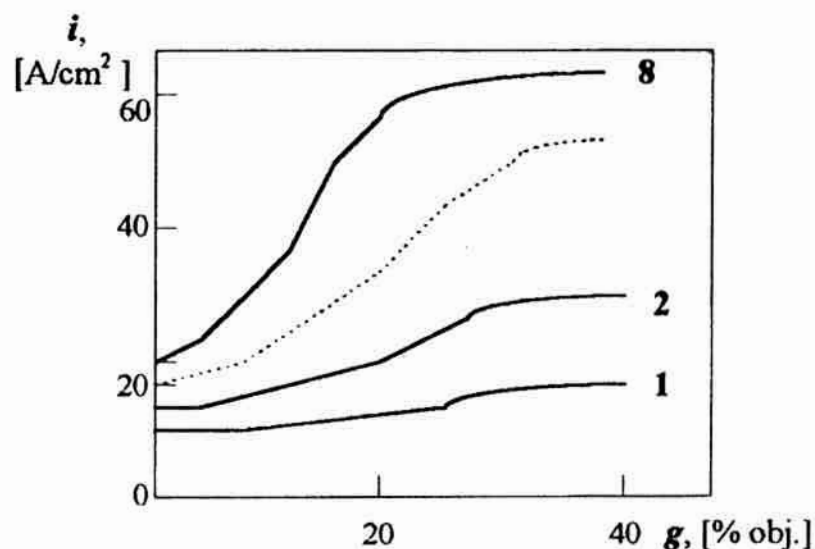


Rys. 5.5. Krzywe polaryzacji anodowej miedzi w 6 M roztworze kwasu ortofosforowego; temperatura roztworu $18^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$. Na rysunku podano względną prędkość przepływu

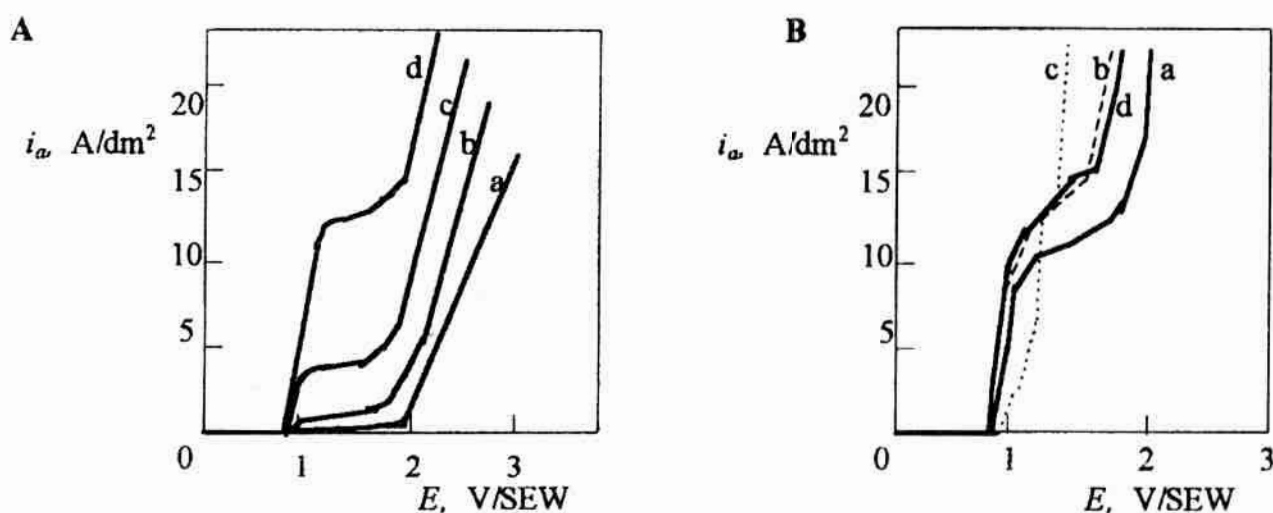
Są to naturalne efektywne sposoby zwiększania anodowej gęstości prądu. Dodać należy, że można zwiększyć intensywność procesu elektropolerowania poprzez zastosowanie ultradźwięków lub zewnętrznego pola magnetycznego. Dodatkowy efekt zwiększający intensywność procesu elektropolerowania uzyskuje się wprowadzając do roztworu cząstki stałe, np. ściemiwo, co pokazano na kolejnym rysunku 5.6.

Przy polerowaniu stali krzywe polaryzacyjne mają nieco inny charakter. Zakres wartości prądu *plateau*, na ogół mniejszy niż przy polerowaniu miedzi, świadczy jedynie o możliwości uzyskania lepszej lub gorszej powierzchni. Zakres „najlepszego elektropolerowania” znajduje się bowiem poza obszarem wartości prądu *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.

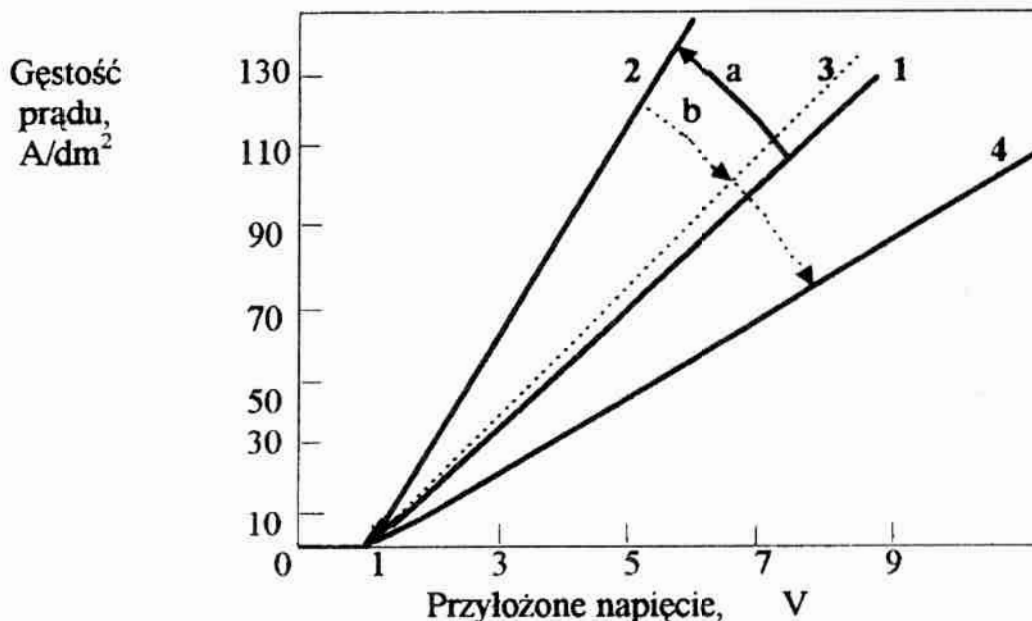


Rys. 5.6. Wpływ zawartości cząstek stałych g w elektrolicie na wzrost gęstości prądu anodowego dla różnych prędkości kątowych anody: 1 - 40,5 rad/s, 2 - 77,5 rad/s, . . . 8 - 300 rad/s



Rys. 5.7. Krzywe polaryzacyjne zależne od temperatury (A) i różnych gatunków stali (B) zmierzone na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową podczas elektropolerowania (A) stali węglowej 1018, $\omega = 50$ rad/s; wodny roztwór H_3PO_4 70%, H_2SO_4 12%, CrO_3 9% wag. — temperatura (a) 20°C, (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 80°C, oraz (B) elektrolit bez zmian, temperatura 80°C, $\omega = 100$ rad/s; badane materiały — (a) stal węglowa 1018, (b) stal niskostopowa 4141, (c) stal narzędziowa H13, (d) stal narzędziowa 01 - *oznaczenia stali wg ASTM

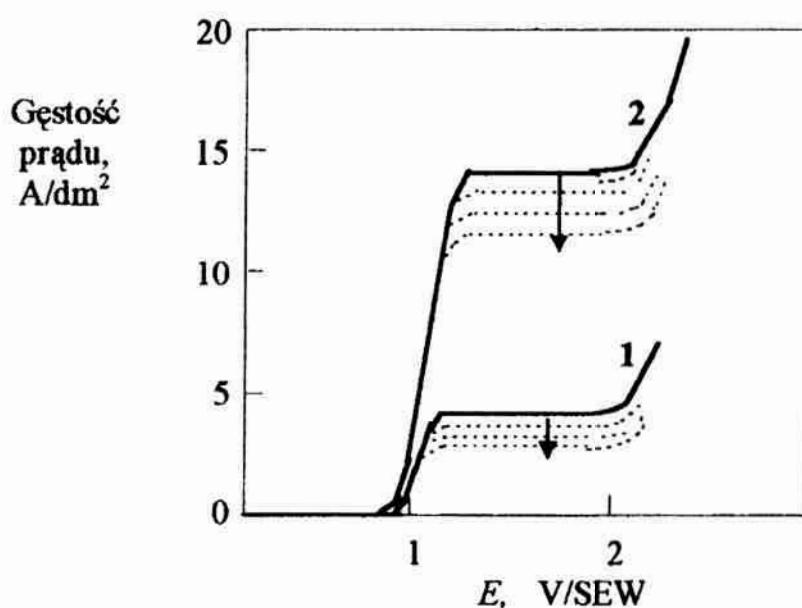
Przykładowe krzywe polaryzacji anodowej przy polerowaniu stali pokazano na rys. 5.7. Graniczna gęstość prądu zależy zarówno od temperatury (rys. 5.7 A), gęstości/składu roztworu (rys. 5.4) oraz mieszania (rys. 5.5). Na rys. 5.7 B pokazano, że niektóre stale wysokowęglowe i niskostopowe mają bardzo mały odcinek *plateau*. W praktyce oznacza to trudności w uzyskiwaniu dobrej jakości powierzchni po polerowaniu elektrolitycznym.



Rys. 5.8. Zmiana oporu w czasie elektropolerowania stali w świeżo przygotowanym roztworze: odcinek a, spadek w fazie początkowej (zero do 4 Ah/dm³); odcinek b, monotoniczny wzrost. Krzywe 1 ... 4 pokazują zmianę impedancji przy rosnącym zanieczyszczeniu wodnego roztworu H₃PO₄-H₂SO₄, przy czym: krzywa 1, przy 0; krzywa 2, po przepływie 4 Ah/dm³; krzywa 3, po około 50 Ah/dm³; krzywa 4, po około 240 Ah/dm³

Przedstawione wykresy krzywych polaryzacji anodowej dotyczą warunków badań z użyciem wirującej elektrody dyskowej, w układzie potencjostatycznym. Wiele interesujących wniosków wynika z badań krzywej polaryzacji w układzie prąd-napięcie (bez potencjostatu - rys. 5.8). Po przygotowaniu roztworu do polerowania, w początkowej fazie (odcinek a na rys. 5.8) nie uzyskuje się dobrej jakości polerowanej powierzchni, aż do nasycenia roztworu jonami rozpuszczonego metalu (krzywe 1 i 2 na rys. 5.9), co następuje po przepływie ładunku około 4 Ah/dm³ roztworu. Jest to okres niezbędny na „przepracowanie” elektrolitu. W zakresie krzywych 2 i 3 (odcinek b na rys. 5.8) osiąga się

najlepsze warunki elektropolerowania, co odpowiada około 180-200 Ah/dm³. Dalsze elektropolerowanie w tym roztworze (krzywe 3 i 4) charakteryzuje się znaczącym obniżaniem się jakości polerowanej powierzchni. Następuje wzrost oporu (krzywa 4 na rys. 5.8 - przy około 240-250 Ah/dm³), jak również znaczne zmniejszenie wartości prądu granicznego (obniżenie wartości prądu *plateau* na wykresie, rys. 5.9, w układzie potencjostatycznym). Efektem tego jest także spadek wydajności prądowej procesu.



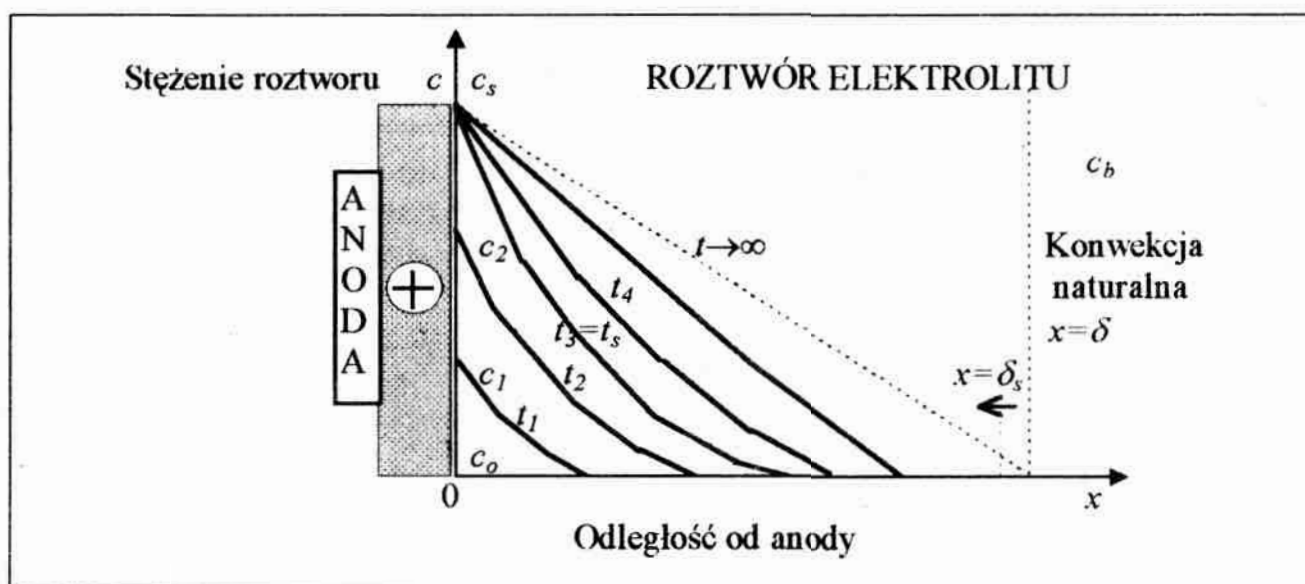
Rys. 5.9. Krzywe polaryzacyjne dla stali węglowej elektropolerowanej w roztworze jak na rys. 5.23 uzyskane dla temperatur: 1 - 70°C (krzywa 1), oraz 2 - 90°C. Strzałkami wskazano rosnące zanieczyszczenie roztworu przy polerowaniu ciągłym

(odcinek *a* na rys. 5.8) nie uzyskuje się dobrej jakości polerowanej powierzchni, aż do nasycenia roztworu jonami rozpuszczonego metalu (krzywe 1 i 2 na rys. 5.9), co następuje po przepływie ładunku około 4 Ah/dm³ roztworu. Jest to okres niezbędny na „przepracowanie” elektrolitu. W zakresie krzywych 2 i 3 (odcinek *b* na rys. 5.8) osiąga się najlepsze warunki elektropolerowania, co odpowiada około 180-200 Ah/dm³. Dalsze elektropolerowanie w tym roztworze (krzywe 3 i 4) charakteryzuje się znaczącym obniżaniem się jakości polerowanej powierzchni. Następuje wzrost oporu (krzywa 4 na rys. 5.8 - przy około 240-250 Ah/dm³), jak również znaczne zmniejszenie wartości prądu granicznego (obniżenie wartości prądu *plateau* na wykresie, rys. 5.9, w układzie

potencjostatycznym). Efektem tego jest także spadek wydajności prądowej procesu.

5.3. Zmiana stężenia na granicy faz

Jak wspomniano powyżej, w trakcie procesu elektropolerowania w sposób ciągły rośnie ilość jonów roztworzanego metalu. Czasami roztworzony metal zostaje osadzony na katodzie, ale w większości przypadków zanieczyszcza on roztwór. Zmianę stężenia tych jonów na granicy faz pokazano na rys. 5.10, dla konwekcji naturalnej i rys. 5.11 dla konwekcji wymuszonej.

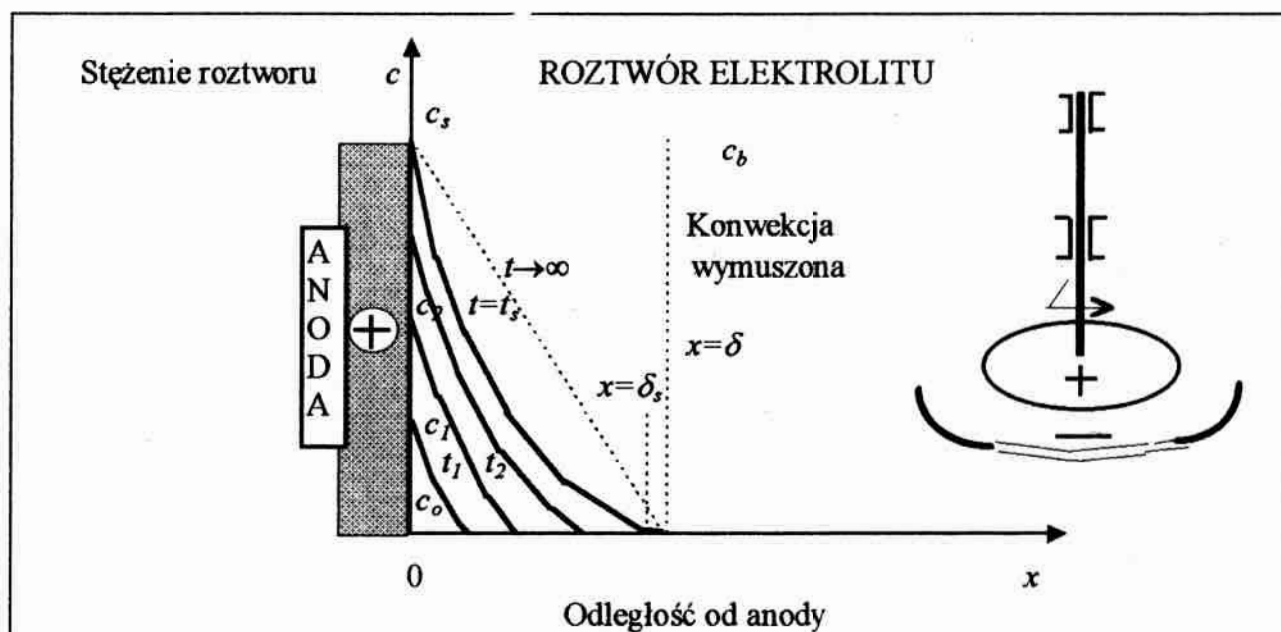


Rys. 5.10. Schemat tworzenia się warstwy lepkiej i zmiana stężenia w czasie elektropolerowania z konwekcją naturalną dla kolejnych chwil $t=0, t_1, t_2, \dots, t \rightarrow \infty$

Biorąc pod uwagę dyfuzję, konwekcję i tworzenie się cienkiej warstewki produktów reakcji w procesie elektropolerowania, można wyprowadzić zależność na zmianę stężenia c w warstwie przyelektrodowej na powierzchni anody w funkcji upływającego czasu t

$$c(x, t) = c_s - (c_s - c_b) \frac{x}{\delta} - 2(c_s - c_b) \times \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m\pi} \sin \frac{m\pi x}{\delta} \exp\left(\frac{-t}{\tau_m}\right) \quad (5.1)$$

gdzie stała czasowa:



Rys. 5.11. Tworzenie się warstwy lepkiej podczas elektropolerowania przy konwekcji wymuszonej (doświadczenie z wirującą elektrodą dyskową)

$$\tau_m = \frac{\delta^2}{m^2 \pi^2 D} \quad (5.2)$$

a gęstość prądu i dana jest zależnością

$$i = \frac{2}{\pi} i_b \sqrt{\frac{t_s}{t}} \quad (5.3)$$

We wzorach tych:

c_s - stężenie roztworu nasyconego (jonami roztwieranego metalu), mol/dm³

c_b - stężenie jonów metalu wewnątrz elektrolitu, mol/dm³

i_b - początkowa gęstość prądu, A/dm²

m - liczba rzędu

t_s - czas roztwarzania do osiągnięcia stężenia c_s , s

D - współczynnik dyfuzji, cm²/s

δ - grubość warstwy dyfuzyjnej (lepkiej), cm.

5.4. Przemiany elektrochemiczne w procesie elektropolerowania

Najprostszy przypadek anodowego roztwarzania metalu M można zapisać jako:



Znając stechiometrię reakcji roztwarzania, ubytek masy metalu można obliczyć z równania:

$$It = F \frac{z \cdot \Delta m}{M} \quad (5.5)$$

gdzie:

Δm - ubytek masy metalu,
 M - ciężar atomowy metalu.

Mając na uwadze wielkości ładunku i ubytku masy można weryfikować stechiometrię. W rzeczywistości jednak podczas roztwarzania anodowego metalu równocześnie ma miejsce więcej niż jedna prosta reakcja elektrochemiczna. Są to reakcje wtórne, szkodliwe (parazytowe) i inne, a przez międzywarstwę metal/roztwór płynie prąd pojemnościowy. W efekcie, stopień utlenienia — wielkość z obliczona z równania (5.5) nie będzie liczbą całkowitą.

W przypadku miedzi, mogą tworzyć się stany o stopniach utlenienia Cu (I), (II) lub (III) w określonych warunkach polaryzacji anodowej i składu roztworu elektrolitu. W przypadku stali węglowych, będą to stopnie utlenienia Fe (II), (III) lub (IV), a dla stali chromowych - stopnie utlenienia Cr (III) lub (VI). Może zachodzić także anodowy rozkład wody, a metal może korodować w obecności każdego utleniającego elektrolitu, lub bez niego. Ostatecznie w trakcie roztwarzania może zasadniczo zmieniać się ilość i ważność poszczególnych procesów anodowych.

Poniżej wartości prądu i_{gr} i na poziomie wartości prądu *plateau* krzywej polaryzacji anodowej (rys. 5.2), miedź roztwarza się wg wzorów:



W układzie Cu/H₃PO₄, gdy stężenie fosforanów osiąga wartość krytyczną, warstwa lepka przy anodzie zawiera najprawdopodobniej, oprócz H₂O i H₃PO₄ także:



lub asocjaty



Wartość pH warstwy nasyconej Cu(H₂PO₄)₂ szacuje się na około 2.

Podczas badań elektropolerowania stali, pozorny stopień utlenienia żelaza wynosił od 6,40 do 8,12 przy wydajnościach prądowych odpowiednio 31,25% do 24,43%. Roztworzenie żelaza zachodzi zgodnie ze wzorami:



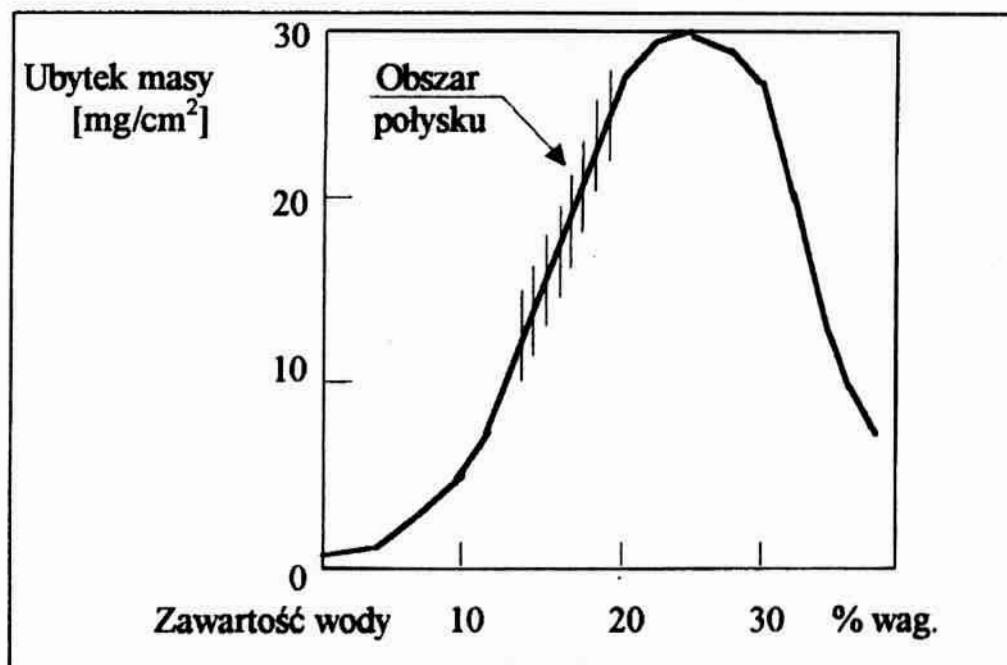
Z przytoczonych danych wynika, że pierwszy etap utleniania metalu odbywa się na drodze heterogenicznego przeniesienia ładunku, podczas gdy drugi — homogenicznego, tzn. w roztworze w reakcji chemicznej z tlenem, nadtlenkami, kwasem chromowym (CrO₃ jako dodatek przy polerowaniu stali węglowych), itp. Z uwagi na złożoność procesów w warstwie elektrochemicznej, widoczne występowanie różnego rodzaju transportu oraz dużą dynamikę i zmienność układu, bardzo trudno jest w prosty sposób zweryfikować równanie Fick'a (zob. rozwiązanie - wzór 5.1) na drodze doświadczalnej, tym bardziej, że wydajność prądowa procesu nie jest stuprocentowa.

5.5. Polerowanie chemiczne

Polerowanie chemiczne zachodzi wówczas, gdy roztwarzanie następuje przez warstwę przypowierzchniową. Stosunkowo dobre efekty uzyskuje się przy polerowaniu metali kolorowych (rys. 5.12), podczas gdy stale wymagają użycia prądu elektrycznego dla osiągnięcia dobrej jakości powierzchni.

Wytworzona warstewka umożliwia zróżnicowanie szybkości roztwarzania się mikrowgłębień i mikrowzniesień powierzchni, przy czym, jak pokazano na rys. 5.12, szybkość ta zwiększa się przy zawartości wody do około 15÷20% obj. w zakresie powierzchni błyszczących do około 25% obj. w zakresie trawienia, po czym spada. Przyjmuje się, że w zagłębieniach warstwa dyfuzyjna jest uboższa w wodę i wolniej się roztwarza niż na mikrowzniesieniach. Wskutek słabszego

ruchu cieczy w mikrowgłębieniach jest większe stężenie rozpuszczonych jonów metalu i aktywność wody jest mniejsza.



Rys. 5.12. Szybkość rozpuszczania mosiądzu 63 w wodnym roztworze: HNO_3 ($d=1,5$ g/ml) - 10% obj., H_3PO_4 ($d=1,75$ g/ml) - 60% obj. $(CH_3CO)_2O$ - 30% obj.; temperatura $20^\circ C$, czas 10 min

5.6. Dyfuzyjno-adsorpcyjna teoria mikrowygładzania w procesie polerowania elektrolitycznego

Przytoczony powyżej mechanizm dyfuzyjnego charakteru oddziaływania na wynik elektropolerowania, uwarunkowany zmienną grubością efektywnej warstwy dyfuzyjnej, należy uzupełnić o oddziaływania adsorpcyjne, składający się z następujących aktów elementarnych:

- ustalenie się pierwotnego rozdziału prądu zgodnie z rozkładem linii prądu i linii ekwipotencjalnych (prostopadłych do linii prądu),

- w przypadku niestosowania substancji powierzchniowo-czynnej, gromadzenie się jonów rozpuszczanego metalu w pobliżu powierzchni i kierowanie ich do mikrowgłębieni (rys. 5.1) a następnie blokowanie tych miejsc na anodzie,

- w przypadku stosowania substancji powierzchniowo-czynnej, adsorpcja tych cząstek substancji wraz z jonami pochodzącymi z rozpuszczania polerowanego metalu w mikrowgłębieniach,

— skierowanie linii prądu do mikrowzniesień wskutek częściowego zablokowania mikrowgłębień (chropowatości) przedmiotu.

Przedstawiony mechanizm zawiera znaczne uproszczenie i nie uwzględnia kinetyki cyklicznej, którą można naszkicować w sposób następujący. W mikrowgłębieniach zarówno substancja powierzchniowo-czynna jak i jony roztworzanego metalu ulegają częściowej oksydacji i zmieniają pod wpływem dyfuzji swoje położenie (dyfundują), natomiast transport nowych jonów jak i substancji powierzchniowo-aktywnej odbywa się nadal zgodnie z prawami dyfuzji (zob. rozdz. 5.3). Pewnym potwierdzeniem cyklicznego charakteru procesu jest fakt stwierdzenia wahań potencjału w czasie procesu mikrowygładzania, tj. po pierwszych kilkudziesięciu sekundach elektropolerowania.

Nie zawsze duża szybkość adsorpcji jest atrybutem mikrowygładzania. Zbyt duże powinowactwo środków powierzchniowo-aktywnych do powierzchni może spowodować obsadzenie powierzchni anody w szerszym zakresie gęstości prądu oraz trudniejszą desorpcję, co zakłóca mechanizm cykliczny i w rezultacie niekorzystnie wpływa na mikrowygładzanie.

5.7. Technologia procesu elektropolerowania

Kolejność operacji technologicznych elektropolerowania powierzchni metali i stopów odbywa się wg schematu przedstawionego na rys. 5.13.

Linia przerywaną na schemacie zaznaczono te operacje, które mogą okazać się potrzebne dla uaktywnienia powierzchni, np. w przypadku magazynowania przedmiotów, na których ma być potem nałożona powłoka metalowa. Silne zanieczyszczenie powierzchni wymaga także modyfikacji operacji jej oczyszczania.

Przedmioty bez zanieczyszczeń tłuszczami i smarami, z cienką warstwą zgorzeli mogą być efektywnie wypolerowane elektrolitycznie, bez wstępnego oczyszczania powierzchni. Tłuszcze i drobne zanieczyszczenia wpływają na powierzchnię roztworu i nie przeszkadzają polerowaniu. Jednakże przy wyjmowaniu przedmiotów z wanny osadzają się one na powierzchni metalu, zanieczyszczając ją. Z tego względu istnieje konieczność przemysłowego oczyszczania powierzchni przed elektropolerowaniem.



Rys. 5.13. Schemat procesu technologicznego polerowania elektrolitycznego

Na przestrzeni wielu dziesięcioleci opracowano wiele receptur roztworów do polerowania powierzchni różnych metali i stopów. Kilka z tych zaleceń, sprawdzonych przy elektropolerowaniu stali węglowych i niskostopowych, wraz z parametrami procesu podano poniżej:

- | | | | | |
|-----|--------------------------------|-----------|----------------------------------|---------|
| (1) | H ₃ PO ₄ | 49,5%wag. | temperatura | 50÷80°C |
| | H ₂ SO ₄ | 40%wag. | $i_A = 50$ A/dm ² | |
| | H ₂ O | 10,5%wag. | | |
| (2) | H ₃ PO ₄ | 63%wag. | temperatura | 50÷55°C |
| | H ₂ SO ₄ | 15%wag. | $i_A = 50÷100$ A/dm ² | |
| | CrO ₃ | 10%wag. | | |
| | H ₂ O | 12%wag. | | |
| (3) | H ₃ PO ₄ | 70%wag. | temperatura | 50÷70°C |
| | H ₂ SO ₄ | 12%wag. | $i_A = 50$ A/dm ² | |
| | CrO ₃ | 9%wag. | | |

H₂O 9%_{wag.}

Do polerowania elektrolitycznego stali nierdzewnych i kwasoodpornych, austenitycznych jak i ferrytycznych, stosować można:

- | | | | | |
|-----|--------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|
| (4) | H ₃ PO ₄ | 43% _{wag.} | temperatura | 40÷60°C |
| | H ₂ SO ₄ | 15% _{wag.} | $i_A \geq 5$ | A/dm ² |
| | H ₂ O | 42% _{wag.} | | |
| (5) | H ₃ PO ₄ | 56% _{wag.} | temperatura | 40÷80°C |
| | CrO ₃ | 12% _{wag.} | $i_A = 10 \div 100$ | A/dm ² |
| | H ₂ O | 32% _{wag.} | | |
| (6) | H ₃ PO ₄ | 60% _{obj.} | temperatura | 50÷80°C |
| | H ₂ SO ₄ | 3% _{obj.} | $i_A = 80$ | A/dm ² |
| | H ₂ O | 10,5% _{obj.} | | |

Kwas mlekowy 20÷22 ml/dm³ kąpieli.

W procesie eksploatacji skład kąpieli zmienia się ze względu na:

- (1) anodowe roztwarzanie metalu,
- (2) osadzanie metalu na katodzie,
- (3) opadanie soli metalu na dno wanny,
- (4) wynoszenie elektrolitu przy wyjmowaniu przedmiotów,
- (5) wprowadzenie do wanny wody pochodzącej z płukania przedmiotów lub z atmosfery na skutek higroskopijnego osadzania pary wodnej i skraplania.

W trakcie procesu roztwór elektrolitu należy sprawdzać pod względem gęstości, ewentualnie lepkości. Po okresie eksploatacji, która dla powyżej podanych roztworów do polerowania stali wynosi 230÷260 Ah/dm³, okresowo część roztworu jest usuwana z wanny i uzupełniana świeżym. W praktyce przemysłowej stosuje się liczniki amperogodzin dla zliczania wielkości ładunku, jaki przepłynął przez daną objętość roztworu elektrolitu. Upraszcza to znacznie kontrolę procesu.

5.8. Efektywność procesu

Efektywnością nazywa się zwykle stosunek efektów do nakładów. Taka definicja pojęcia efektywności wymaga analizy kosztów elektropolerowania na tle innych rodzajów obróbki wykończającej. Istnieją pewne analogie kosztów elektropolerowania z kosztami powlekania galwanicznego.

Głównym materiałem zużywanym w procesie są kwasy lub w pewnych przypadkach (np. przy polerowaniu Al i jego stopów) związki alkaliczne. Zanieczyszczenie kąpieli do elektropolerowania nie wpływa tak niekorzystnie na proces jak zanieczyszczenie kąpieli do powlekania galwanicznego. Ze względu na wyższe gęstości prądu anodowego, energia elektryczna jest zużywana w tym procesie w większym stopniu niż w procesach galwanicznych. Koszty dodatkowego oprzyrządowania bywają porównywalne.

Koszty operacji elektropolerowania będą zależały m.in. od takich czynników jak: kształt i wymiary przedmiotu, rodzaj metalu/stopu, stan początkowy powierzchni, wymagany wygląd końcowy oraz rodzaj i sposób użytych środków. O końcowym sukcesie często jednak decyduje rodzaj i stan materiału obrabianego.

Z punktu widzenia efektywności procesu elektropolerowania, główne wymagania dotyczą najlepszego wygładzenia ($R_{z1}-R_{z2}$) i najmniejszej warstewki roztworzonego metalu (L_1-L_2), gdzie R_{z1} , R_{z2} są średnimi wysokościami nierówności, L_1 , L_2 — wymiarami przedmiotu przed i po polerowaniu elektrolitycznym. Do oceny efektywności procesu przyjmuje się współczynnik λ_{ECPR} , obliczany wg wzoru:

$$\lambda_{ECPR} = \frac{R_{z1} - R_{z2}}{L_1 - L_2} \quad (5.10)$$

W przypadku procesu o idealnej efektywności, gdy $R_{z2}=0$ a $L_1-L_2=R_{z1}$, współczynnik λ_{ECPR} równa się jedności. Jeśli brak jest wygładzenia, tj. $R_{z1}=R_{z2}$ a metal jest roztwarzany, to $\lambda_{ECPR}=0$, ponieważ taki proces jest całkowicie nieefektywny. Jeśli wysokość nierówności po polerowaniu rośnie, tj. $R_{z1}<R_{z2}$ to λ_{ECPR} staje się wielkością ujemną. Oznaczałoby to, że proces elektropolerowania pogarsza gładkość powierzchni. W rzeczywistości $0<\lambda_{ECPR}<1$ a współczynnik ten pozwala na dostatecznie dokładną ocenę techniczno-ekonomiczną procesu elektropolerowania.

Jak łatwo zauważyć, współczynnik λ_{ECPR} nie uwzględnia połysku. W celu uwzględnienia połysku, przyjęto inny współczynnik λ_{ECPG} , który ujmuje mikrowygładzanie:

$$\lambda_{ECPG} = \frac{\sigma_{Y'} - \sigma_{Y_p}}{\sigma_{Y'}} \quad (5.11)$$

We wzorze σ oznacza pochodną profilu powierzchni odpowiednio przed polerowaniem elektrolitycznym (prim) i po polerowaniu (prim p). Przy elektropolerowaniu stali współczynnik ten wynosi zwykle od 0,95 do 0,975. Wartości niższe od 0,95 mogą świadczyć o braku efektu polerowania w postaci połysku po obróbce. W ten sposób oba współczynniki λ_{ECPR} i λ_{ECPG} mogą w pełni określić technologiczną efektywność procesu elektropolerowania.

6. OGÓLNE ZASADY STOSOWANIA POWŁOK

6.1. Zasady doboru powłok lakierowych

Ogólne zasady doboru powłok lakierowych ujęte są w normach. Warunki eksploatacji powłok podzielono na różne makroklimaty, mikroklimaty, z uwzględnieniem czynników dodatkowych oraz z uwzględnieniem stopnia agresywności korozyjnej środowiska oraz narażeń eksploatacyjnych: mechanicznych, temperaturowych, fizykochemicznych, biologicznych, itd.

Polskie Normy podają następujący podział klimatów: N - umiarkowany, F - zimny, TA - tropikalny suchy, TH - tropikalny mokry, i M - morski. Podział mikroklimatów jest następujący: 1 - na otwartym powietrzu, 2 - pod zadaszeniem, 3 - w pomieszczeniu zamkniętym, i 4 - w pomieszczeniu klimatyzowanym. Uwzględnia się następujące dodatkowe czynniki korozyjne: AO - bez czynników, AP - pyły i kurz, AK - kondensacje pary wodnej, AG - gazy i pary agresywne, oraz AE - elektrolity. Narazenia eksploatacyjne dzieli się na: M - mechaniczne, T - temperaturowe, F - fizykochemiczne, i B - biologiczne. Wyróżnia się jeszcze stopnie tych narażeń w skali od 0 do 2 lub nawet 5.

Stopień agresywności korozyjnej środowiska, mierzony w gramach na metr kwadratowy na rok, określa się jako: B - bardzo lekki, ubytek korozyjny mniejszy niż $100 \text{ g/m}^2/\text{rok}$, L/U - lekki/umiarkowany, ubytek w granicach 100-300, U/C - umiarkowany/ciężki, ubytek w granicach 300-500, C - ciężki, ubytek 500-700, oraz W - wyjątkowo ciężki, ubytek powyżej 700.

Wyróżnia się następujące rodzaje atmosfer korozyjnych: wiejska, miejska, przemysłowa, przemysłowa silnie zanieczyszczona, nadmorska, morska, i nadmorska przemysłowa. Kombinacja wymienionych powyżej oznaczeń daje bliższe określenie środowiska agresywnego.

Przed wytypowaniem właściwego zestawu malarskiego należy uwzględnić następujące kwestie:

1 — jaki obiekt ma być malowany i gdzie jest usytuowany? Jakie jest podłoże pod wymalowanie i jak można przygotować powierzchnię obiektu? Jaki jest stan aktualny obiektu i jakie posiada zabezpieczenie antykorozyjne?

2 — jakie jest lub będzie środowisko korozyjne, stopień jego agresywności, temperatura trwałej lub doraźnej pracy, wilgotność środowiska, itd., wg powyższego wykazu;

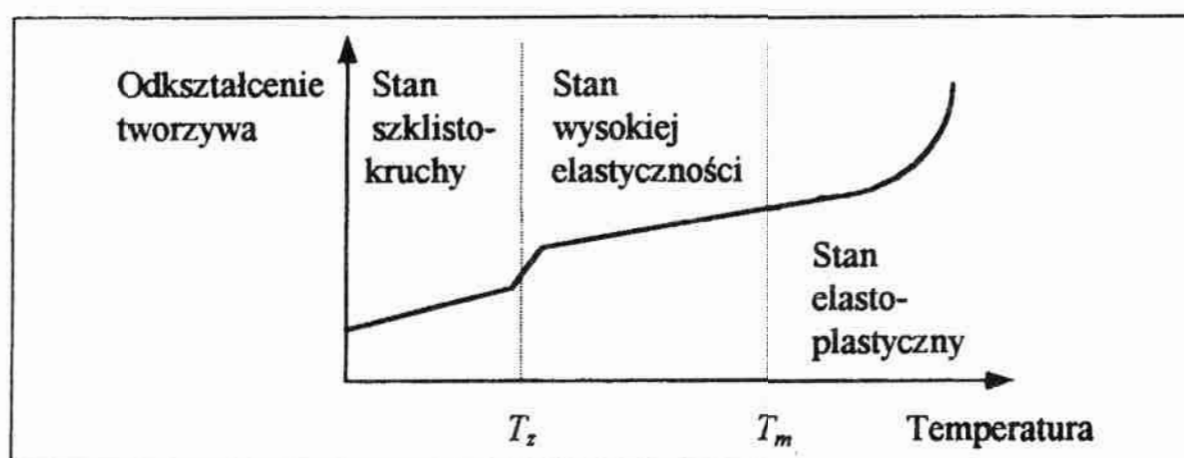
3 — czy są wymagania i jakie odnośnie własności dekoracyjnych, maskujących, ostrzegawczych, połysku, itp. ?

4 — czy zostały sformułowane inne wymagania specjalne, np. własności przeciwporostowe, ognioodpome, itp.

Po uzyskaniu niezbędnych informacji można, korzystając z odpowiednich norm i zaleceń, instrukcji, oraz wskazówek i informacji producenta farb i lakierów, dobrać właściwe rodzaje i grubości poszczególnych warstw i całego wymalowania.

6.2. Zasady doboru powłok z tworzyw sztucznych

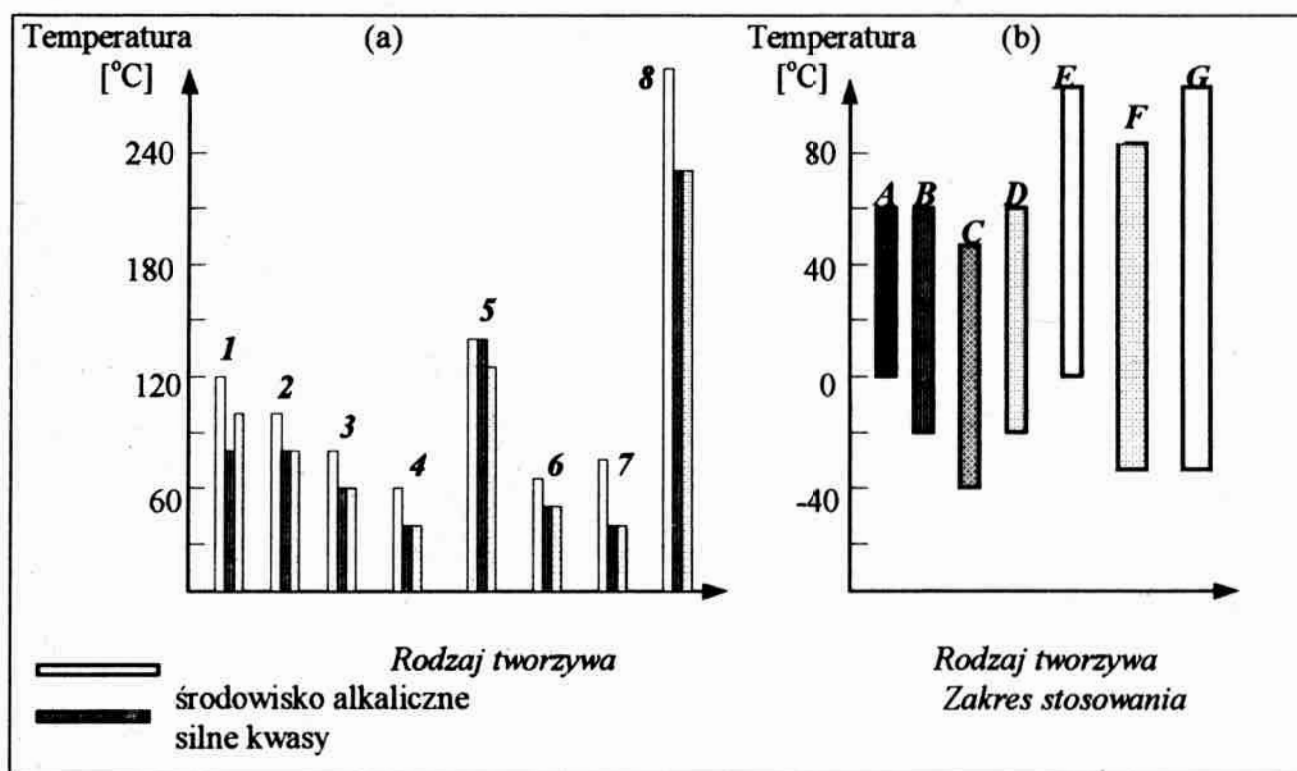
Występują coraz liczniejsze przykłady zastępowania powłok z farb i lakierów, powłokami z tworzyw sztucznych. Powłoki z tworzyw sztucznych stanowią skuteczne zabezpieczenie przeciwkorozyjne, mają dobre właściwości izolacyjne i ślizgowe, a w wielu przypadkach także dekoracyjne. Z tych względów powłoki z tworzyw sztucznych skutecznie wypierają konwencjonalne powłoki lakiernicze, oparte na rozpuszczalnikach organicznych. Eliminuje się tym samym niebezpieczeństwo pożaru par rozpuszczalników, ich szkodliwe oddziaływanie na zdrowie pracowników, oraz straty tych cennych substancji chemicznych (do 60% masy nanoszonych lakierów). Dzięki doskonaleniu produktów wyjściowych i technik ich nanoszenia pokrywa się tworzywami



Rys. 6.1. Teoretyczne krzywe termochemiczne tworzywa wielkocząsteczkowego [39]

obudowy pralek, zmywarki i suszarki do naczyń, półki do lodówek, rury, tablice informacyjne, oraz wiele elementów i części maszyn i urządzeń. Tego typu powłoki zalecane są szczególnie w przypadku działania agresywnych cieczy i par chemicznych oraz tam, gdzie względy higieny wymagają stałego utrzymania warunków septycznych, np. w przemyśle chemicznym, spożywczym, służbie zdrowia, itp.

Specyficzne własności termiczne tworzyw sztucznych charakteryzują się m.in. zmienną zależnością odkształcenia od temperatury. Wynika to z faktu, iż mogą one występować w stanach fizycznych: szklisto-kruchym, wysokiej elastyczności, i w stanie elasto-plastycznym. W konsekwencji, dla każdego tworzywa wielkocząsteczkowego istnieje minimalna temperatura stosowania T_z (temperatura zeszklenia) oraz temperatura maksymalna T_m (temperatura mięknięcia). Temperatury te podają producenci tworzyw (rys. 6.1). Różne tworzywa wykazują także zróżnicowaną odporność w różnych temperaturach na



Rys. 6.2. Najwyższe dopuszczalne temperatury robocze (a) powłok: 1 - bitumicznych, 2 - gumowych, 3 - polietylenowych, 4 - z polichlorku winylu, 5 - z żywicy fenolowej, 6 - z poliizobutylenu, 7 - z polistyrenu, 8 - z teflonu, oraz (b) zakresy stosowania wybranych tworzyw: A - PCW twarde, B - PCW wysokoudarowy, C - PE twarde, D - PE miękkie, E - PP, F - ABS, G - poliizobutylen [39]

działanie chemikaliów (rys. 6.2a). Zróżnicowany jest też zakres temperatur pracy poszczególnych tworzyw, co przykładowo podano na rys. 6.2b.

6.3. Zasady doboru powłok konwersyjnych

Powłoki konwersyjne są to powłoki, które tworzą się na skutek procesów elektrochemicznych wywołanych w mikroogniwach. Zalicza się do nich powłoki fosforanowe, chromianowe, szczawianowe, oraz tlenkowe. Powłoki konwersyjne nie wykazują dostatecznych właściwości ochronnych w bardziej agresywnych środowiskach korozyjnych. Poza celami ochronnymi, wykorzystuje się je także do celów dekoracyjnych oraz technicznych. Powłoki fosforanowe na stali i żeliwie stosuje się najczęściej jako podkład pod powłoki organiczne — lakierowe i tworzywowe, oraz jako powłoki specjalne przeciwcierne, ułatwiających współpracę stykających się powierzchni i przeciwdziałające zacieraniu.

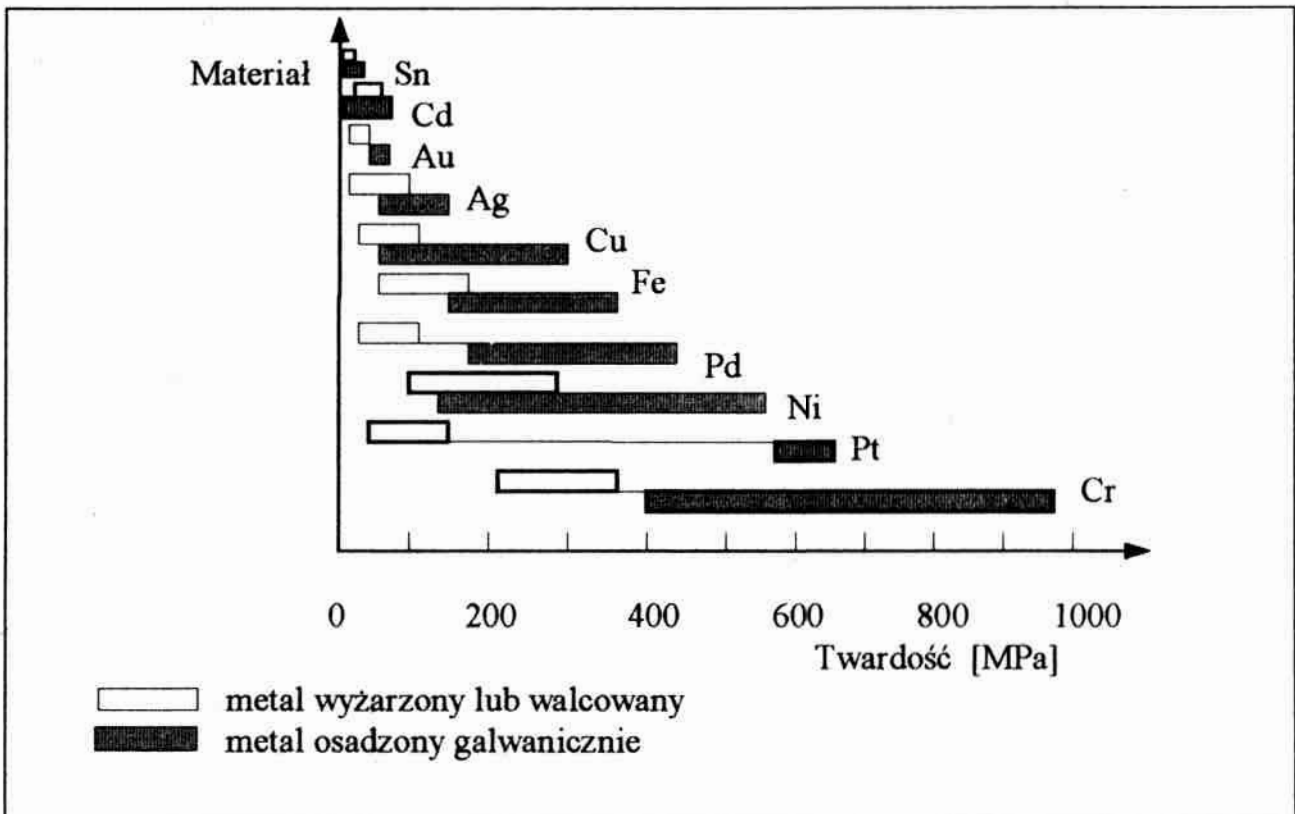
Powłoki chromianowe stosuje się głównie jako powłoki zwiększające odporność na korozję metali kolorowych oraz jako podkład polepszający przyczepność powłok organicznych. Chromiany Al, Cd, Mg i Zn są kolorowe, a więc stosowanie tego typu powłok pozwala uzyskać efekty dekoracyjne.

Powłoki tlenkowe znalazły zastosowanie głównie na Al i jego stopach, oraz na stali i żeliwie. W środowiskach agresywnych, np. w klimacie nadmorskim czy na statkach, nie można zastosować aluminium (grubość warstewki Al_2O_3 około $0,005 \mu\text{m}$) bez sztucznego wytworzenia na nim powłoki tlenkowej, a zatem zwiększenia grubości warstewki o około trzy rzędy wielkości. Zdolność tlenków glinu do absorbowania barwników organicznych pozwala dodatkowo uzyskać intensywne i trwałe kolory na wytworzonych powłokach tlenkowych. Na stali i żeliwie otrzymuje się zwykle powłoki tlenkowe koloru czarnego, chociaż możliwe jest uzyskanie innych barw, niebieskiej czy brązowej.

6.4. Zasady doboru powłok metalowych

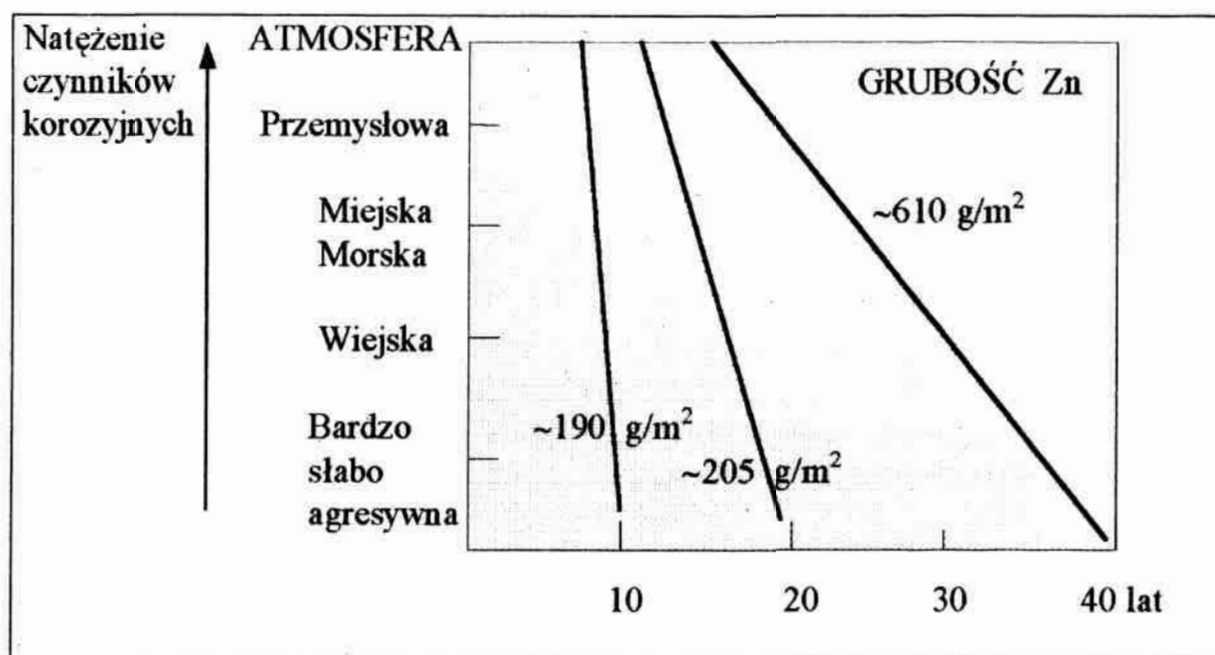
Powłoki metalowe nakłada się na powierzchnię tworzyw konstrukcyjnych różnymi metodami. Powłoki te są aktualnie szeroko stosowane w technologii oraz będą stosowane także w przyszłości do różnego rodzaju tworzyw oraz dla różnych celów.

Powłoki metalowe stosuje się w celu ochrony podłoża przed korozją, w celu uzyskania efektów dekoracyjnych, estetycznych, oraz w celu otrzymania specjalnych własności technicznych, np. twardości (rys. 6.3), mniejszego lub większego współczynnika tarcia, zwiększenia przewodności elektrycznej, czy połysku.

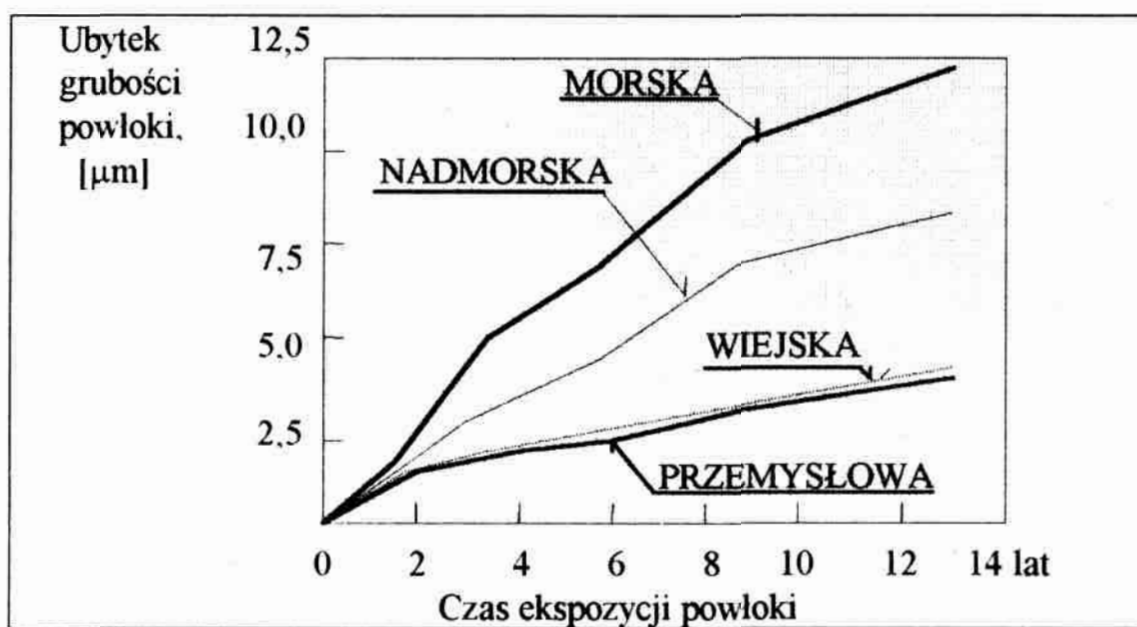


Rys. 6.3. Twardość metali osadzonych galwanicznie w porównaniu z twardością metali otrzymywanych metodą hutniczą [5, 31]

Powłoki metalowe ochronne należy dobierać w oparciu o ich elektrochemiczne oddziaływanie, anodowe lub katodowe, na pokrywany metal/stop. Powłoki anodowe w stosunku do stali, np. Zn, Cd, itd., należy stosować wszędzie tam, gdzie będą swoim działaniem zwiększały polaryzację katodową stali. Trwałość powłok anodowych w różnych środowiskach przedstawiono graficznie na przykładzie powłoki cynkowej (rys. 6.4) i powłoki 55Al-Zn (rys. 6.5). We wszystkich środowiskach zawierających chlorki (woda morską, rzeczna, grunty, itp.) ten typ powłoki na stali daje dobre zabezpieczenie przed korozją.



Rys. 6.4. Trwałość powłok cynkowych nałożonych metodą zanurzeniową w zależności od grubości i stopnia agresywności środowiska/atmosfery [12]



Rys.6.5. Ubytki korozyjne powłoki 55Al-Zn na stali zbadane w czterech różnych atmosferach [12]

Istotne jest, że konstrukcja zabezpieczona powłokami anodowymi nie może być łączona z innymi konstrukcjami metalowymi o potencjałach różnych od pokrytej o $\Delta E = 50$ mV, gdyż w utworzonym makroogniwie powłoka anodowa szybko ulegnie roztworzeniu jako protektor — anoda całej konstrukcji.

Katodowe powłoki metalowe na stali, np. Cu, Ni, Cr, Sn muszą być szczelne, gdyż w przypadku porów zachodzi korozja wżerowa podłoża. Powłok tych nie można stosować, gdy w procesie korozji przeważają procesy elektrochemiczne zachodzące na katodzie.

Powłoki metalowe można wykonać niemal z każdego metalu lub stopu, a ograniczenia mogą wynikać jedynie z możliwości nakładania powłoki oraz z wymogów eksploatacji.

Ze względu na sposób otrzymywania powłoki metalowe dzieli się na: galwaniczne, zanurzeniowe (dawniej spotykane też pod nazwą ogniowych), natryskowe, dyfuzyjne, kontaktowe, chemiczne, napyłane próżniowo i katodowo, platerowane, itd. Największe znaczenie mają powłoki galwaniczne, poza tym w przemyśle szeroko stosuje się metodę zanurzeniową otrzymywania blach i kształtowników (cynkowanie zanurzeniowe stosowane już w walcowniach). Rzadziej stosuje się metalizację natryskową i platerowanie. Metoda dyfuzyjna znajduje zastosowanie w obróbce cieplno-chemicznej powierzchni części maszyn, natomiast metodę próżniową napyłania stosuje się w celu otrzymania powłok technicznych — specjalnych i dekoracyjnych.

Zalecenia szczegółowe dotyczące stosowania w określonych warunkach właściwych grubości poszczególnych powłok jak i zestawów powłok metalowych (powłoki wielowarstwowe) zawarte są w odpowiednich instrukcjach, poradnikach, normach państwowych i branżowych.

6.5. Zasady stosowania innych rodzajów powłok

Liczne kryteria podziału powłok wskazują na różnorodność rodzajów powłok. Powłoki odgrywają głównie rolę ochronną, chroniąc podłoże przed korozją. Wiele powłok wykazuje właściwości dekoracyjne natomiast rzadko spotyka się powłoki spełniające tylko funkcję dekoracyjną.

Powłoki ochronne pod względem trwałości można podzielić na powłoki do *ochrony czasowej* i powłoki do *ochrony trwałej*.

Powłoki do *ochrony czasowej* służą do zabezpieczania, zwykle metali, przed korozją podczas transportu lub magazynowania oraz w okresach międzyoperacyjnych poprzedzających eksploatację wyrobu. Są to zwykle powłoki łatwo usuwalne w postaci różnego rodzaju powłok zdzieralnych, ścieralnych lub zmywalnych, np. olejowych, smarowych, woskowych, asfaltowych, niektórych lakierowych i niektórych rodzajów powłok z tworzyw sztucznych. Ochronę czasową zapewniają także szczelne opakowania z inhibitorami korozji — stałymi, ciekłymi lub gazowymi.

Powłoki do *ochrony trwałej* służą do zabezpieczania powierzchni wyrobów w warunkach eksploatacji. Są to zatem głównie powłoki: metalowe, większość powłok malarskich, powłoki cermetalowe, ceramiczne, gumowe, kauczukowe. Funkcja ochronna powłok może polegać tylko na izolowaniu pokrytego przedmiotu od otaczającego środowiska, lub równocześnie na wzajemnym oddziaływaniu elektrochemicznym powłoki z podłożem.

Powłoka spełnia funkcję ochronną tylko wtedy gdy szczelnie przylega do podłoża, nie ma pęknięć, porów, odwarstwień, zadrapań i jest odporna mechanicznie. W przypadku powłok metalowych, które oddziałują z metalem podłoża elektrochemicznie, dzieli się powłoki na anodowe i katodowe (zob. rozdz. 8.18.1).

Ważną grupę stanowią *powłoki techniczne*, które służą do nadania wyrobowi określonych właściwości fizycznych — mechanicznych, elektrycznych, optycznych, czy termicznych. W grupie tej znajdują się powłoki *funkcjonalne*, w większości pokrywające się z powłokami technicznymi.

Można wymienić następujące rodzaje powłok technicznych:

- (1) powłoki poprawiające właściwości trybologiczne,
- (2) powłoki poprawiające właściwości elektryczne,
- (3) powłoki technologiczne, w tym głównie:
 - (a) powłoki poprawiające zdolność lutowania,
 - (b) powłoki zabezpieczające przed dyfuzją,
- (4) powłoki regeneracyjne,
- (5) powłoki katalityczne,
- (6) powłoki poprawiające wybrane właściwości termofizyczne,
- (7) powłoki optyczne.

Przykładem *powłok trybologicznych* są powłoki kompozytowe typu nikiel-teflon, które zmniejszają współczynnik tarcia. W większości przypadków lepsze właściwości trybologiczne wykazują powłoki twardsze. Twardość powłok

elektrolitycznych jest zwykle większa niż tego samego materiału otrzymanego innym sposobem, np. z procesu hutniczego. Najczęściej jako odporne stosuje się twarde powłoki chromowe o grubości $10\div 30\ \mu\text{m}$. Przy dużych prędkościach tarcia i dużych naciskach jednostkowych zaleca się stosowanie elektrolitycznych powłok srebrnych lub indowych o grubościach $500\div 1500\ \mu\text{m}$ jak również porowatych powłok Cr. Spośród powłok niemetalowych na uwagę zasługują powłoki tlenkowe, węglkowe, borkowe nanoszone próżniowymi metodami PVD i CVD (zob. rozdz. 8.25). Charakteryzują się one bardzo dużą twardością i doskonałymi właściwościami trybologicznymi.

Powłoki o *specjalnych właściwościach elektrycznych* służą poprawie przewodności elektrycznej styków i stosuje się je w elektronice i elektrotechnice. Są to zwykle powłoki Ag nakładane na podłoże miedziane, mosiężne, lub brązowe. Grubość takich powłok srebrnych wynosi $12\ \mu\text{m}$, w obecności wilgoci i skraplającej się pary wodnej — jest dwa razy większa, przy stykach ślizgowych — jeszcze większa. Powłoki srebrne podlegają pasywacji chemicznej lub elektrochemicznej, lub pokrywa się je elektrolitycznie cienką warstwą złota, rodu albo indu ($0,2\div 1\ \mu\text{m}$) w celu uniknięcia izolującego Ag nalotu.

Powłoki *technologiczne* poprawiające zdolność lutowania wykonuje się elektrolitycznie. Są to powłoki metalowe Sn ($5\div 15\ \mu\text{m}$), Cu albo stopowe Sn-Zn lub Sn-Pb, rzadziej kadmowe i dwuwarstwowe Cd-Sn oraz Cu-Sn, nakładane na części mosiężne i stalowe. Powłoki Cu ($2,5\div 7\ \mu\text{m}$), często zabezpieczane warstwą lakieru przed powstawaniem nalotu, stosuje się na częściach poddawanych natychmiastowemu lutowaniu. Powłoki stopowe Sn(70%)-Zn(30%) nadają się dobrze do lutowania i do pracy w klimacie tropikalnym.

Powłoki *zabezpieczające przed dyfuzją*, głównie węgla, azotu, węgla i zotu, czasem innych pierwiastków w operacjach obróbki cieplno-chemicznej to powłoki elektrolityczne lub pasty. Ich funkcja zaporowa polega na izolacji i nie przepuszczeniu określonego pierwiastka do fragmentu części poddawanej obróbce cieplno-dyfuzyjnej. Stosuje się powłoki elektrolityczne Cu, Sn oraz Cu-Sn o grubości do $25\ \mu\text{m}$, natomiast pastowe — o różnej kompozycji chemicznej mają grubość około 1 mm.

Powłoki *regeneracyjne* służą do odtworzenia pierwotnego wymiaru lub kształtu częściowo zużytego w trakcie eksploatacji elementu. W tym celu stosuje się powłoki elektrolityczne Fe, Cr i Ni — dla regeneracji części stalowych i Cu — dla regeneracji części z miedzi i jej stopów. Regenerację kształtu zawsze, a często też regenerację wymiarów realizuje się za pomocą różnych powłok

metalowych i stopowych natryskiwanych cieplnie i nakładanych spawaniem lub metodami laserowymi. Grubość tych powłok może wynosić do kilku milimetrów.

Powłoki *katalityczne* wykorzystuje się do zmiany szybkości reakcji w stykającym się z nimi ośrodku gazowym, albo do obniżenia lub podwyższenia temperatury reakcji. W powłokach tych pożądana jest duża (silnie rozwinięta) powierzchnia styku materiału z otaczającym gazem, np. w powłokach natryskiwanych cieplnie uzyskuje się 5-krotnie większą powierzchnię od nominalnej. Tworzywem powłokowym są metale lub cermetale (mieszanki tlenków: ceru, miedzi, manganu, glinu, niklu, kobaltu, lantanu i in.). Powłoki te, o grubości do 1 mm, służą różnym celom — zmniejszeniu zawartości CO lub NO_x w spalinach gazowych i węglowych emitowanych do atmosfery. Są one zwykle odporne na erozję gazów spalinowych.

Powłoki *poprawiające właściwości termofizyczne* nanosi się w celu poprawy odporności na działanie wysokich temperatur i właściwości emisyjnych oraz przewodności cieplnej. Są to zwykle powłoki cermetalowe lub niemetalowe natryskiwane cieplnie na elementy urządzeń hutniczych, wymienników ciepła, chłodnic, rekuperatorów, ścian pieców przemysłowych, palenisk oraz głowic raket balistycznych i elementów statków kosmicznych. Powłoki zwiększające emisyjność mogą być jednowarstwowe, natomiast powłoki zmniejszające lub zwiększające przewodność cieplną oraz zaroodporne są wielowarstwowe. Powłoki cermetalowe i ceramiczne odznaczają się wysoką emisyjnością (0,6÷0,95).

Powłoki *optyczne* mogą mieć różne przeznaczenie. Na części stalowe i mosiężne nanosi się elektrolitycznie powłoki Ag, Cr, Rh, Ni, Ni-Cr i Cu-Ni-Cr w celu zwiększenia połysku powierzchni. Na szkła i przezroczyste tworzywa sztuczne nanosi się metodami PVD cienkie wielowarstwowe powłoki przeciwbłaskowe, pochłaniające lub odbijające wybrane zakresy promieniowania cieplnego, w tym szczególnie widzialnego, przepuszczające promieniowanie jednokierunkowo, przeciwdziałające osadzaniu się kurzu, par gazów itp.

6.6. Kierunki rozwoju technologii wytwarzania powłok

Koniec XX i początek XXI wieku to zdecydowany postęp w rozwoju inżynierii powierzchni, w tym głównie obróbkę wykończających, technologii powierzchni i wytwarzania powłok. Dalszy rozwój w tej dziedzinie będzie związany z takimi czynnikami jak:

- ukierunkowanie na potrzeby klienta,
- obniżenie kosztów produkcji,
- ochrona środowiska,
- globalne i lokalne priorytety polityczne [3].

Pierwszy z tych czynników związany jest z rozwojem takich gałęzi przemysłu jak przemysł elektroniczny i komputerowy, przemysł elektryczny, motoryzacyjny, lotniczy i morski, przemysł maszynowy, produkcji narzędzi, układów hydraulicznych i pomp, przemysł budowlany, drukarski, spożywczy, medyczny, urządzeń gospodarstwa domowego, czy przemysł meblowy. Nie jest możliwe opisanie w kilku zdaniach wszystkich, najbardziej interesujących zmian technologii, które nastąpiły w ciągu ostatnich lat jak i zmian przewidywanych w najbliższej przyszłości. Wiadomo natomiast, że jakość dzisiejszych obwodów drukowanych jest wizytówką całego krajowego przemysłu w zakresie technologii powierzchni.

Wskaźniki ekonomiczne technologii obróbki wykończającej są złożoną funkcją kosztu użytych materiałów, instalacji, aparatury i urządzeń, płac pracowników, kosztów wody i utylizacji odpadów i ścieków. Cena metali jest istotna tylko w przypadku metali szlachetnych. Będą to więc koszty zróżnicowane, zależne od technologii, branży i kraju.

Dwa ostatnie dziesięciolecia charakteryzuje pro-środowiskowa ofensywa organizacji społecznych i rządowych, wywierająca poważny wpływ na rozwój zakładów i przedsiębiorstw stosujących technologię powierzchni i powłok. Na przykład, nowe uregulowania prawne spowodowały wprowadzenie nowych metod oczyszczania metali. Innym przykładem jest coraz szersze stosowanie malarskich i lakierowych powłok proszkowych w miejsce technologii opartych na ciekłych materiałach malarskich.

Niektóre globalne i lokalne sprawy mają wpływ na rozwój przemysłu obróbek wykończających. Takimi czynnikami mogą być zmiany światowych cen niektórych metali pod wpływem lokalnych wojen, czy specjalizacji giełd towarowych, międzynarodowa konkurencja (zróżnicowanie kosztów) czy współpraca (lokalizacja „brudnych technologii” w niektórych krajach), oraz aktywność ruchu na rzecz ochrony środowiska. Bardzo istotne jest traktowanie zagadnień jakości produktu i technologii w kategoriach międzynarodowych (ISO-9000, ISO-14000).

7. PODSTAWY TEORETYCZNE OTRZYMYWANIA I WŁASNOŚCI POWŁOK

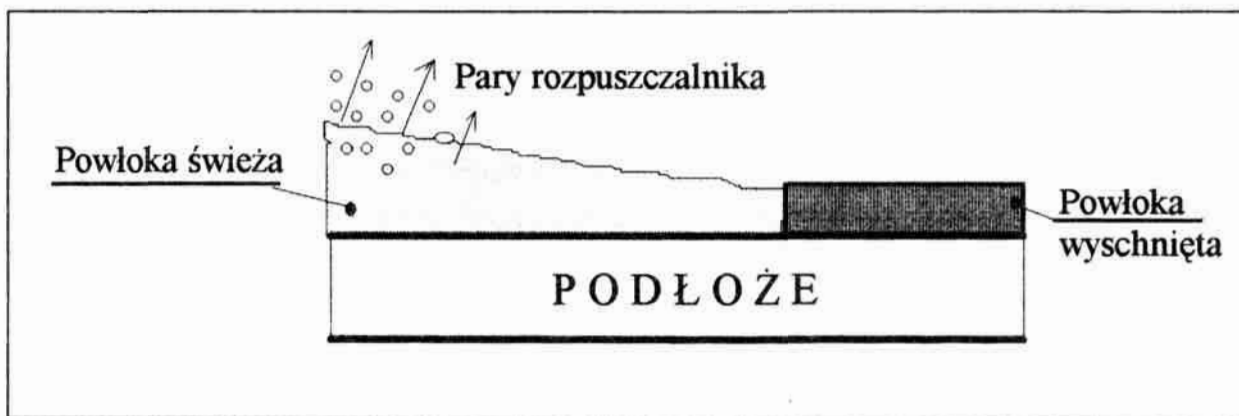
7.1. Otrzymywanie powłok malarskich

Podstawową własnością wyrobów malarskich jest ich zdolność zestalania się na podłożu w cienkich warstwach o grubości od kilku do kilkuset mikrometrów. Własność ta nazywa się zdolnością wysychania.

Procesowi schnięcia towarzyszą zmiany fazowe, polegające na przejściu fazy ciekłej (roztworu, stopu) w stan stały w postaci wyschniętej błony, o charakterze układu trwale uporządkowanego. Uporządkowanie to jest wynikiem przejścia ze stanu koloidalnego — zolu, jakim jest najczęściej roztwór substancji błonotwórczej w rozpuszczalniku, w stan żelu, jakim jest wyschnięta powłoka lakierowa.

W zależności od rodzaju zjawisk towarzyszących powstaniu powłoki lakierowej, procesy schnięcia można podzielić na procesy [32, 39]:

- (1) schnięcia fizycznego,
- (2) schnięcia z udziałem tlenu, oraz
- (3) schnięcia chemicznego (bez udziału tlenu).



Rys. 7.1. Schemat schnięcia fizycznego powłoki lakierniczej (na skutek odparowania rozpuszczalnika)

Schnięcie fizyczne polega wyłącznie na odparowaniu rozpuszczalnika (rys. 7.1). Substancja błonotwórcza nie podlega żadnym przemianom chemicznym. Na proces ten składają się trzy różne stadia wysychania:

- pierwsze, polega na swobodnym odparowaniu rozpuszczalnika z powierzchni cieczy. Stadium to trwa względnie, gdyż na powierzchni tworzy się warstwa zwarta, uboższa w rozpuszczalnik, który musi dyfundować ku powierzchni z głębi cieczy;
- drugie, polega na tworzeniu się coraz grubszej warstwy powierzchniowej lepkiego żelu, przez dyfunduje powoli rozpuszczalnik;
- trzecie, w którym wyparowują resztki rozpuszczalnika, „oddawanego” bardzo powoli przez wielkocząsteczkowe substancje błonotwórcze.

Na proces fizyczny powstawania powłok mają wpływ takie parametry, jak:

- skład rozpuszczalnika, jego lotność, powinowactwo z substancją błonotwórczą, oraz inne własności fizykochemiczne,
- skład i ilość innych trudno lotnych rozpuszczalników, zmiękczaczy i innych ciekłych składników tworzących warstwę lakieru,
- temperatura, stężenie par rozpuszczalników w powietrzu, wilgotność powietrza,
- zmiany powstałe podczas przechowywania materiału malarskiego itp.

Na proces tworzenia powłoki wpływa także technologia nanoszenia lakieru na malowane powierzchnie. Jeżeli proces tworzenia powłoki przebiega nieprawidłowo, wówczas tworzą się na powierzchni pęcherzyki, pomarszczenia, zmatowienia itp., stanowiące wady powłoki. Wady te nie tylko pogarszają wygląd estetyczny, ale także mogą powodować powstawanie słabych miejsc w błonie, w których będzie ona ulegać pękaniu.

Powłoki wytworzone w procesie schnięcia fizycznego są rozpuszczalne, podczas ogrzewania stają się plastyczne, a niekiedy ulegają stopieniu. Do grupy termoplastycznych substancji błonotwórczych, wysychających fizycznie, należy znaczna część polimerów i ich mieszanin, jak np. chlorowany polichlorek winylu, szelak, żywice kopalowe, kalafonia, asfalty i bitumy, estry celulozy itd.

Podstawowymi procesami schnięcia z udziałem tlenu są przemiany chemiczne związane z samoutlenieniem się i polimeryzacją z udziałem tlenu oraz polimeryzacją addycyjną substancji błonotwórczej. Składnikami błony, które samorzutnie ulegają tym przemianom, są prawie wyłącznie schnące i półschnące oleje roślinne i produkty modyfikacji tych olejów innymi związkami chemicznymi

lub żywice syntetyczne, modyfikowane olejami albo pochodnymi tych olejów. We wszystkich tych przypadkach olej schnący lub produkt jego wstępnej przemiany pełni funkcję składnika aktywnego, tj. reagującego z tlenem.

W wyniku skomplikowanego, wieloetapowego procesu — w czasie którego aktywizują się cząsteczki, powstają i łączą się wolne rodniki, następuje wiązanie tlenu, rozpad powstałych wodoronadtlenków, itd. — jako efekt polimeryzacji addycyjnej powstają wielkowymiarowe cząsteczki-olbrzymy, tworzące bezpostaciowe ciało stałe.

Jeżeli lakier tego typu zawiera rozpuszczalnik, co się zwykle zdarza, to najpierw zachodzi pierwsze stadium wysychania fizycznego, a następnie dalsze stadia są połączone z zachodzącym jednocześnie schnięciem chemicznym. To ostatnie trwa jednak znacznie dłużej i kończy się zazwyczaj po kilku lub kilkunastu dniach od czasu wymalowania.

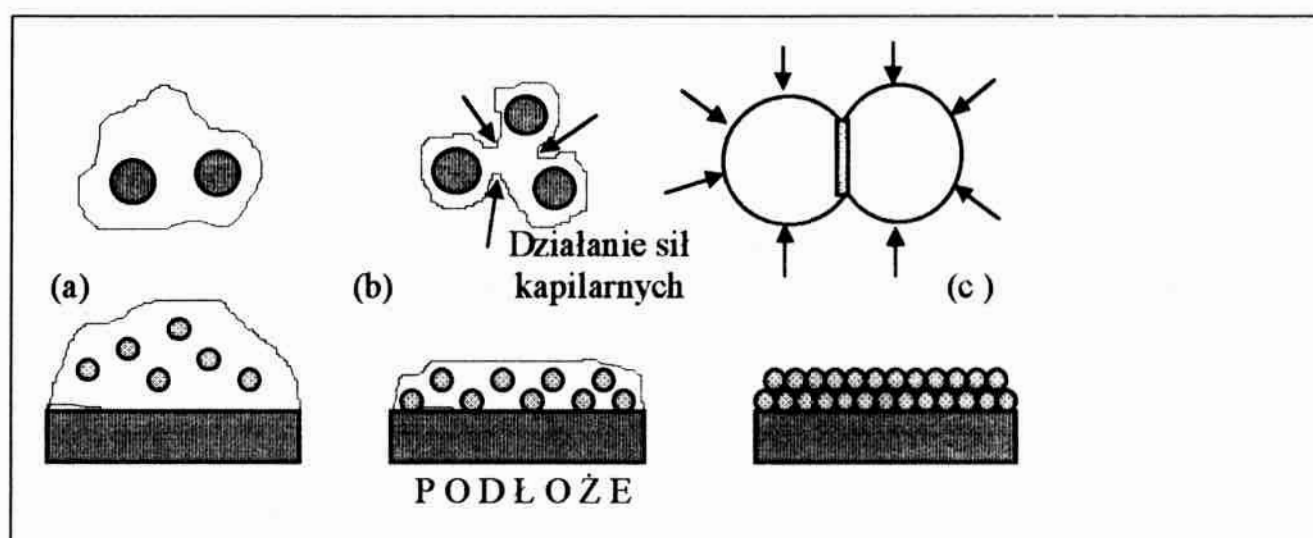
Procesy sieciowania substancji błonotwórczych bez udziału tlenu dotyczą zasadniczo dwóch grup substancji powłokotwórczych: (1) żywic termoutwardzalnych, tworzących powłokę wskutek reakcji polimeryzacji, polikondensacji lub poliaddycji, zachodzących w temperaturach od 80° do 200°C, oraz (2) żywic chemoreaktywnych, tworzących stałą powłokę wskutek wymienionych reakcji w temperaturze otoczenia pod wpływem katalizatorów, koreagentów żywiczych czy innych substancji, zwanych potocznie *utwardzaczami*.

Przemiany towarzyszące termicznemu utwardzaniu powłok wiążą się ze zmianą liniowych struktur budowy makrocząsteczki żywicy w strukturę przestrzennie usieciowaną. Przedstawicielami tego typu substancji są rezolowe żywice fenolowo-formaldehydowe, mocznikowe oraz aminowo-formaldehydowe. Wzrost temperatury powoduje przyspieszenie utwardzania się substancji schnących chemicznie. Przedstawicielami żywic chemoutwardzalnych są m.in. poliestry nasycone utwardzone poliizocjanianami, poliuretany, poliestry nienasycone, żywice epoksydowe, chemicznie reaktywne żywice fenolowe czy aminowo-formaldehydowe itd.

Także i w tym przypadku schnięciu termicznemu czy utwardzaniu chemicznemu towarzyszą procesy wysychania fizycznego, polegające na wyparowaniu zawartych w lakierze lotnych rozpuszczalników. Istnieją też tzw. lakiery bezrozpuszczalnikowe, w których ciekły składnik, np. styren w lakierach poliuretanowych, wbudowywany jest w czasie utwardzania w makrocząsteczkę substancji błonotwórczej.

7.2. Otrzymywanie powłok z tworzyw sztucznych

W zależności od rozmiarów cząsteczek występujących w ośrodku rozpuszczającym, dyspersje polimerowe stosowane do otrzymywania powłok sztucznych mogą tworzyć roztwory koloidalne lub zawiesiny. W pierwszym przypadku, roztwory koloidalne zawierają cząsteczki o rozmiarach od 1 nm do 500 nm, natomiast zawiesiny o rozmiarach powyżej 0,5 μm . Do wytwarzania



Rys. 7.2. Stadia powstawania powłok z dyspersji tworzyw sztucznych: (a) cząstki tworzywa w ośrodku rozpraszającym, (b) ścisające działanie sił kapilarnych, (c) łączenie się cząstek w większe zespoły podczas spiekania [39]

dyspersji przeznaczonych do otrzymywania powłok ochronnych stosuje się głównie polimery winylowe, fluorowe, polietylenowe, oraz kauczuki polisiarczkowe. Dyspersje polimerów, zawierające ziarna tworzywa o rozmiarach 0,5-1,0 μm , muszą być trwale w czasie magazynowania, powinny szybko oddawać rozpuszczalnik po naniesieniu na powierzchnię podłoża i nie mogą zmieniać stopnia rozproszenia fazy rozproszonej.

W stanie zdyspergowanym cząstki otoczone są błonką koloidu ochronnego lub emulgatora i rozdzielone są cieczą dyspergującą. Po naniesieniu dyspersji na powierzchnię podłoża następuje fizyczne wyparowanie cieczy z warstw najbliższych powierzchni zewnętrznej. Na skutek stopniowego odparowywania wody i jej dyfuzji z głębszych warstw powłoki, cząstki polimeru zbliżają się do siebie tworząc agregaty o wklęsłym menisku. Wskutek działania napięcia powierzchniowego cząstki te jeszcze bardziej zbliżają się do siebie. Tak powstała

powłoka powinna być całkowicie jednolita, bez porów i spękań, spowodowanych zwykle niewłaściwie wykonanym procesem technologicznym (rys. 7.2).

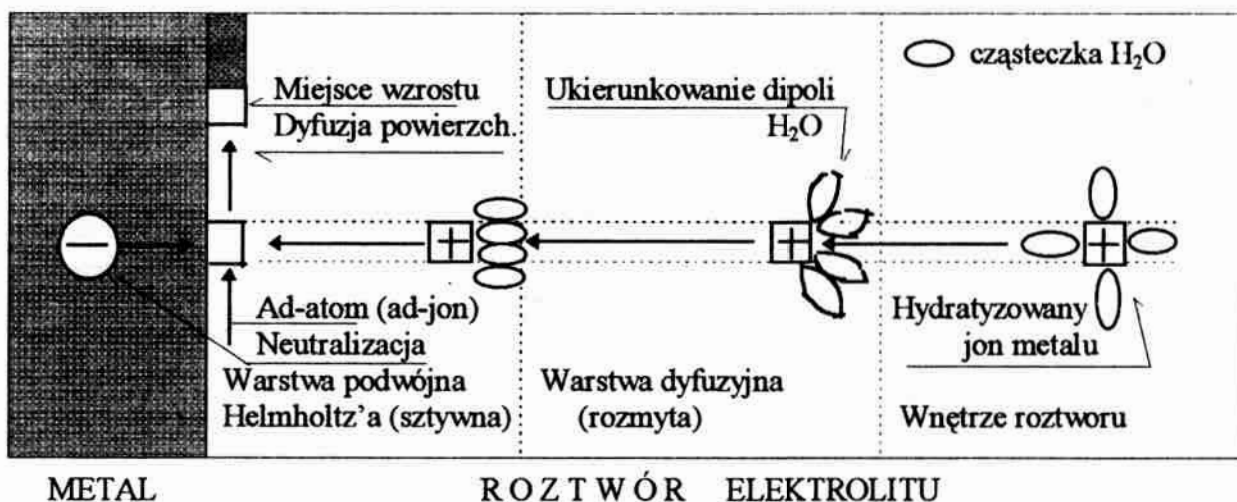
Po naniesieniu i wyschnięciu powłoki poddaje się ją procesowi wygrzewania. Początkowo jest to niewielki wzrost temperatury w celu usunięcia resztek środka dyspergującego a następnie podnosi się temperaturę aż do 100°C. Dalszy proces zależy od tego, jaki rodzaj tworzywa zastosowano do sporządzania dyspersji. W przypadku teflonu stosuje się na przykład wstępne spiekanie w temperaturze podnoszonej stopniowo od 100°C a następnie do 350°C. Pełne utlenienie dodatków do powłok następuje w temperaturze 400°C po przetrzymaniu w niej w czasie od 10 do 30 minut.

Po jednokrotnym naniesieniu dyspersji na powierzchnię i jej wysuszeniu i spieczeniu otrzymuje się powłokę o grubości 10-15 μm . W celu uzyskania powłoki spełniającej całkowicie swoje zadanie należy operację tę powtórzyć wielokrotnie. Całkowita grubość powłoki antyadhezyjnej powinna wynosić od 17 do 90 μm , a antykorozyjnej 150-200 μm . Można też zmniejszyć krotność pokrywania, stosując tzw. dyspersje modyfikowane. Modyfikowanie to polega na wprowadzeniu do dyspersji dodatków chroniących grubą warstwę powłoki przed pękaniem.

Przy wielokrotnym nakładaniu warstw na podłoże, ostatnia z nich musi być poddana tzw. hartowaniu, to znaczy szybkiemu schłodzeniu do temperatury do 100°C. Powłoki hartowane, np. przez szybkie zanurzenie lub zroszenie strumieniem wody, odznaczają się małymi naprężeniami własnymi (szczątkowymi) oraz większą przyczepnością do podłoża.

7.3. Otrzymywanie powłok metalowych metodą elektrokryształizacji

Tworzenie się powłoki metalu na powierzchni podłoża, nanoszonego metodami galwanicznymi, polega na elektrokryształizacji (rys. 7.3) [10, 31, 39]. Proces ten wynika z jednej strony z kierującego działania pola elektrycznego na jony biorące udział w osadzaniu na podłożu, a z drugiej na wymuszonej ich reakcji do obojętnych atomów. Jednocześnie obserwuje się silny wpływ różnego rodzaju dodatków i substancji powierzchniowo-czynnych, które w istotny sposób wpływają na strukturę otrzymywanych powłok. Wpływ ten może być pozytywny, pozytywny jedynie w pewnym zakresie stężenia, dodatni lub negatywny.



Rys. 7.3. Schemat mechanizmu katodowego osadzania metali [10, 25]

Proces galwanicznego pokrywania metalami może odbywać się w następujących warunkach:

- przy niskim nadpotencjale — powlekanie takimi metalami jak Ag, Sn, Zn, Cd, Th, Pb, Bi
- przy wysokim nadpotencjale — powlekanie takimi metalami jak Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Pt, oraz
- kiedy metale nie odkładają się jako pojedyncze — Mo, W, Zr, Nb, Ta.

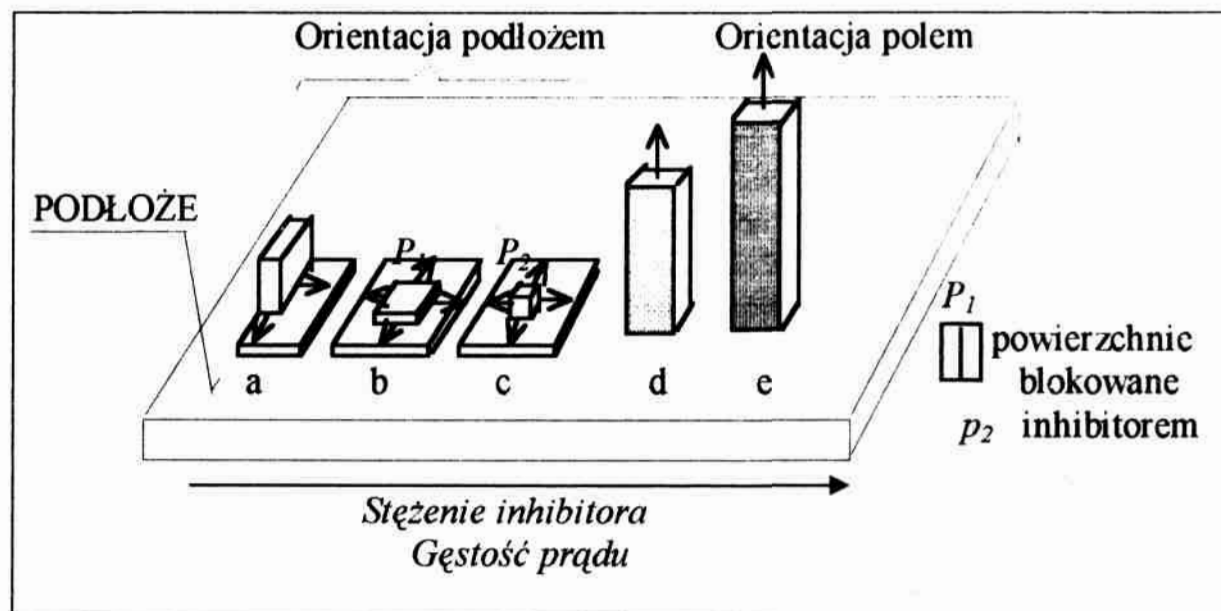
Proces krystalizacji można podzielić na dwa główne procesy:

- (1) tworzenie się zarodków kryształów, oraz
- (2) wzrost kryształów istniejących.

Kiedy powstaje duża ilość zarodków, otrzymuje się powłoki drobnokrystaliczne, zwarte i błyszczące. W przypadku, gdy przeważa proces wzrostu (2) już istniejących kryształów, powstają powłoki grubokrystaliczne, porowate i często z wewnętrznymi okluzjami. Schemat mechanizmu katodowego osadzania powłoki metalowej przedstawiono na rys. 7.3.

Największy wpływ na strukturę krystaliczną powłoki mają rodzaje elektrolitów stosowanych do nakładania. Powłoki otrzymywane z prostych soli, np. siarczanów, czy chlorków takich metali jak np. Zn, Sn, Cu, Cd, itd., dają struktury grubokrystaliczne [przeważa proces (2) wzrostu kryształów istniejących], a osadzone z soli kompleksowych, np. kompleksów cyjankowych, dają powłoki błyszczące i drobnokrystaliczne. Zbyt duże stężenie soli osadzanego metalu, występowanie procesów ubocznych, np. chemicznego osadzania się

nakładanego metalu na podłoże oraz grubokrystaliczna struktura metalu podłoża mają istotny wpływ na powstawanie powłok grubokrystalicznych (rys. 7.4).



Rys. 7.4. Typy elektrokryształizacji w zależności od stężenia inhibitora i gęstości prądu i_k [39]

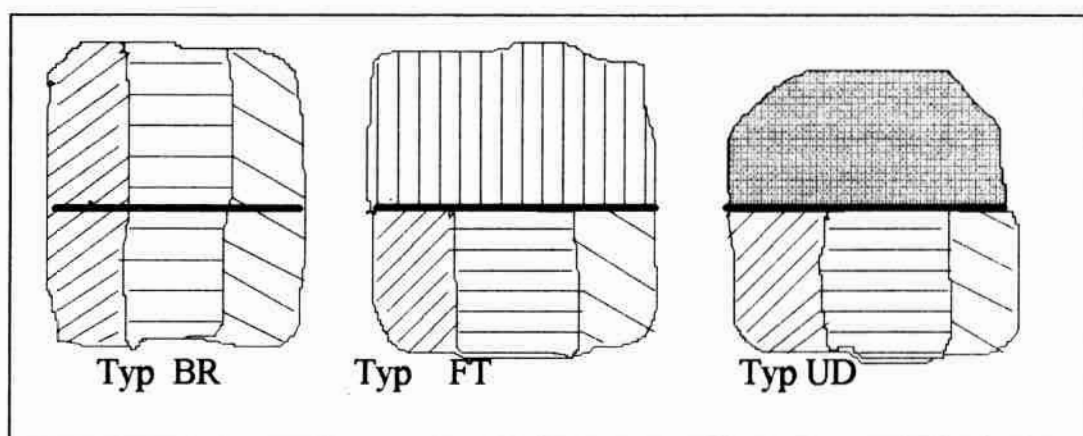
Bardzo istotny wpływ na strukturę otrzymywanych powłok (rys. 7.5) ma obecność w roztworze elektrolitu różnych substancji dodatkowych, celowo lub też przypadkowo dodanych do kąpeli galwanicznej. Można tu wyróżnić dodatki:

- substancji jonowych, których głównym zadaniem jest polepszenie przewodnictwa roztworu elektrolitu, i obniżenie polaryzacji elektrod,
- substancji organicznych, np. żelatyny, dekstryny, gumy arabskiej, fenolu, krezolu itp., spełniających rolę inhibitorów wzrostu kryształów i tym samym polepszających strukturę otrzymywanych powłok.

Typ powstającej grubokrystalicznej struktury wg Fischera wynika głównie z wpływu grubokrystalicznego podłoża, słabego inhibitowania i niskiej gęstości prądu i_k (rys. 7.5). Gdy stężenie inhibitora wzrasta (b), uzyskuje się bardziej drobnokrystaliczne struktury. Fischer wyróżnia też trzy zasadnicze typy struktur warstwy wytworzonej na podłożu (rys. 7.5):

- przy niewielkim inhibitowaniu struktura gruboziarnista ukierunkowana poprzez strukturę podłoża (typ BR),
- przy silniejszym inhibitowaniu bardziej uwidacznia się oddziaływanie pola elektrycznego (typ FT),

- przy silnym inhibitowaniu powstaje struktura drobnodyspersyjna, prawie bezpostaciowa (typ UD wg Fischera).

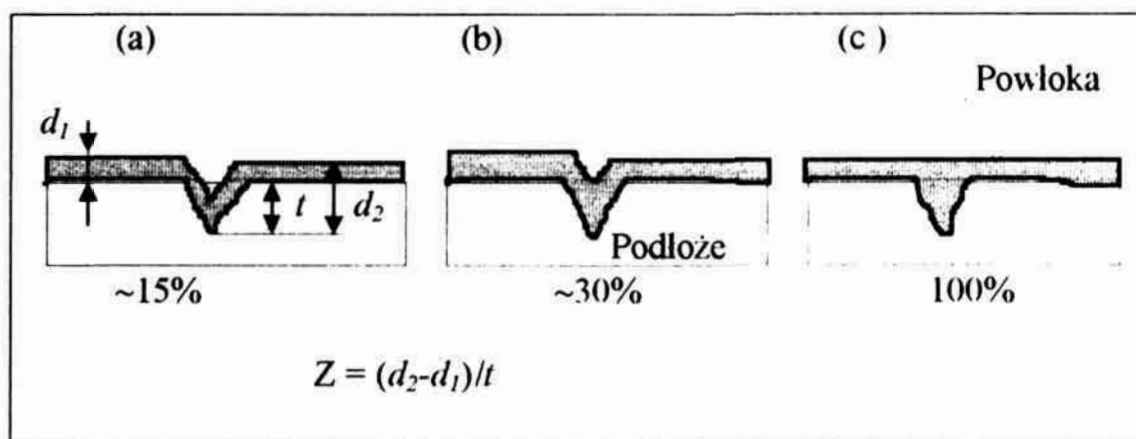


Rys. 7.5. Typy struktur wg Fischera

Wprowadzenie do kąpeli substancji dodatkowych, powodujących zmniejszenie wielkości kryształów, odznacza się pojawieniem się efektu połysku. Badania rentgenograficzne wykazały, że struktura krystaliczna powłok z połyskiem w znacznym stopniu posiada zniekształcenia sieci, spowodowane prawdopodobnie wbudowywaniem się dodatków wybłyszczających w powłokę nakładanego metalu, a także wbudowywaniem się tam niewielkich, mniejszych od 100 nm ziaren. Zauważono także, że dodatek substancji wybłyszczającej często wywołuje zmianę typu struktury, np. przy nakładaniu srebra z azotanów otrzymuje się strukturę typu FT, a gdy w kąpeli występuje dodatek cytrynianu, powłoka przyjmuje strukturę warstwową.

Występowanie struktur warstwowych, charakterystycznych dla powłok błyszczących, nie jest dokładnie wyjaśnione. Niektórzy badacze wiążą występowanie tych struktur z adsorpcją substancji koloidalnych — często wodorotlenków metali — na powierzchni katody.

Z otrzymywanych powłok z połyskiem wiąże się tzw. mikrowygładzanie, definiowane jako stosunek grubości powłoki w zagłębieniu rysy do jej grubości na brzegu. Wprowadzenie substancji dających efekt połysku powoduje zjawisko adsorpcji tych substancji na mikrowzniesieniach znajdujących się na powierzchni powłoki, wskutek czego strumień jonów metalu kierowanych polem elektrycznym zmierza ku odsłoniętym zagłębieniom powodując mikrowygładzanie (rys. 7.6). Zdolność mikrowygładzania Z wynosi 100% (rys. 7.6c), gdy mikroprofil zostanie całkowicie wyrównany. Jeżeli pomimo nałożenia powłoki geometria mikroprofilu nie ulegnie zmianie, to zdolność mikrowygładzania zbliża się do zera.



Rys. 7.6. Schemat mikrowygładzania i jego przybliżone wartości Z

7.4. Otrzymywanie powłok metalowych metodą metalizacji natryskowej

W procesie metalizacji natryskowej cząstki stopionego metalu pokrywane są przez gazy wydostające się z układu dysz metalizacyjnego pistoletu natryskowego i osadzone na powierzchni przedmiotu pokrywanego. Podczas lotu cząsteczki te pokrywają się cienką warstwą tlenków metali. W zależności od wymiarów cząsteczek uderzających o powierzchnię podłoża mogą występować różne procesy fizyczne. W przeważającej części cząsteczki najmniejsze ($\phi 10\div 50 \mu\text{m}$) ulegają podczas lotu silnemu utlenieniu, a nawet całkowitemu spalaniu. Cząstki te, posiadające najmniejszą energię kinetyczną, zostają odbite od powierzchni, lub też bez zmiany kształtu zakleszczone między cząsteczkami o większych wymiarach. Przynajmniej połowę objętości cząsteczek o średnich wymiarach ($\phi 50\div 100 \mu\text{m}$) stanowi rdzeń metalowy w stanie plastycznym. W momencie uderzenia pęka błonka tlenkowa okalająca rdzeń a on sam ulega odkształceniu plastycznemu. Napotykając na podobny przypadek na powierzchni rdzeń taki może zespolić się z innymi w większy aglomerat metaliczny. Cząstki największe i posiadające największą energię kinetyczną będą odkształcały się najbardziej i najczęściej łączyły się między sobą.

Kontrowersyjną kwestią jest to, jak cząstki metalu łączą się z sobą i z podłożem. Wg opinii niektórych badaczy, wzajemna przyczepność cząstek ma być wynikiem działania sił adhezji. Jednakże inne badania wykazują, że połączenia te są przynajmniej częściowo dyfuzyjne. W kwestii połączenia natryskiwanych cząstek z podłożem większość opinii jest zgodna, że bez dodatkowej obróbki połączenie kohezyjne między podłożem a metalem

natryskowym jest niemożliwe. Dodatkowa obróbka cieplna powoduje, że połączenie warstwy natryskiwanej z podłożem nabiera charakteru dyfuzyjnego. Na podstawie tego można przyjąć, że przyczepność natryskiwanych cząstek ma przede wszystkim charakter mechaniczny. Oprócz działania sił adhezyjnych mogą tu występować także i inne siły fizyczne.

Obraz mikroskopowy powłoki otrzymanej metodą metalizacji natryskowej przedstawia strukturę nieregularną zniekształconych i pokrytych warstwą tlenkową kropli metalu. Bliższa analiza tej warstwy w przypadku natryskiwanej stali wykazuje dodatkowo występowanie takich związków jak azotki, węgliki oraz węgiel. Na skład i strukturę tej warstwy mają wpływ takie czynniki jak: skład mieszanki gazowej, jej ilość, wielkość, strefy topienia i rodzaj natryskiwanego metalu.

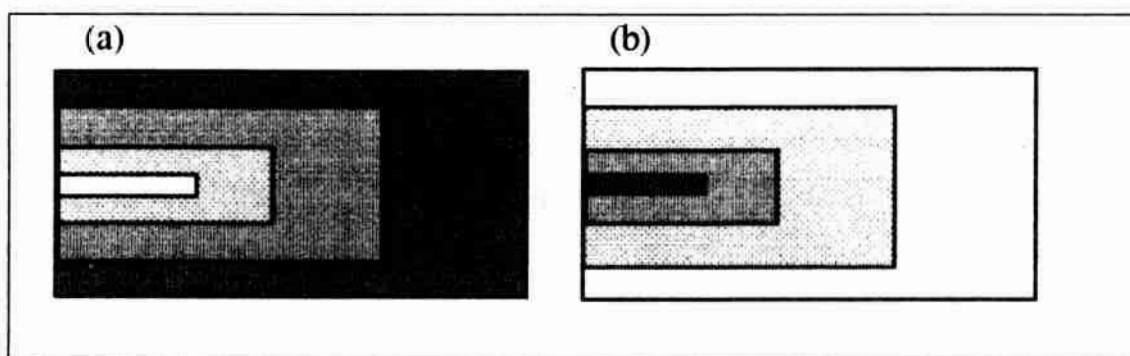
7.5. Własności dekoracyjne powłok

7.5.1. Barwa

Barwa jest doznaniem wzroku wywołanym przez promieniowanie świetlne. Wzrok ludzki odbiera pasmo fal elektromagnetycznych leżących w zakresie długości od 390 do 760 nm. Widmo widzialne składa się z sześciu barw podstawowych: fioletowej, niebieskiej, zielonej, żółtej, pomarańczowej i czerwonej. Z tych barw i barw pośrednich można utworzyć tzw. koło barw chromatycznych. Poza tym istnieją też tzw. barwy achromatyczne, tj. biel, czerń i różne odcienie barwy szarej. Barwy różnią się między sobą odcieniem, nasyceniem oraz stopniem względnej jasności. Stopień względnej jasności uzyskuje się przez dodanie lub odjęcie bieli.

Barwy oddziałują silnie na psychikę człowieka (rys. 7.7), wpływają także na zachodzące w jego organizmie przemiany fizjologiczne. Siła oddziaływania barw nosi nazwę *dynamizmu barw*. Zależy ona od odcienia, stopnia nasycenia i jasności barwy obserwowanej. Wrażenia jakie wzbudzają poszczególne barwy nie ograniczają się tylko do wrażeń wzrokowych, gdyż barwy wywołują też pewne stany emocjonalne i pobudzają określone nastroje. Stwierdzono np. że:

- czerwień — oddziałuje szczególnie mocno na oczy, przypomina krew, wywołuje podniecenie a nawet rozdrażnienie, pobudza do aktywności i ciepła przez skojarzenie z barwą rzeczy bardzo gorących. Przy dłuższym patrzeniu na barwę czerwoną powstaje zdenerwowanie, roztargnienie i potrzeba odwrócenia



Rys. 7.7. Przykłady pozornych zmian kształtu jako skutek działania barwy

wzroku. Barwę tę należy stosować z umiarem. Najlepiej nadaje się do oznakowania przedmiotów instalacji *p-poż.* a także do sporządzania „rzucających się w oczy” napisów i znaków ostrzegawczych;

- pomarańczowa — żywa, bardzo widoczna, przyciągająca wzrok, wywołująca wrażenie ciepła, nastroja radośnie, podniecająco, sucho i kwaśno, ale męczy przy dłuższym z nią obcowaniu. Pomarańczowa barwa nadaje się do stosowania w odcieniach dyskretnych i w odpowiednim zestawieniu z innymi barwami do wymalowań w większych pomieszczeniach: halach, bibliotekach, jadalniach itd.

- żółta — kojarzy się ze światłem słonecznym, zbliża, rozwesela, rozjaśnia (jest to najjaśniejsza z barw tęczy), wywołuje wrażenie pewnej lekkości, ciepła a nawet oddziałuje kwaśno, powoduje rozdrażnienie i zwiększenie wydzielania żółci. Barwa ta nadaje się do stosowania w pomieszczeniach dla dzieci, pomieszczeniach na zebrania towarzyskie i samotny odpoczynek. Bardzo dobrze widoczna jest na czarnym tle;

- zielona — przypomina zielen roślinności, oddala, wywołuje wrażenie świeżości, chłodu i wilgotności, a niekiedy i zacisznosci. W odcieniach ciemniejszych i na większych powierzchniach wywołuje wrażenie przygnębiające, na neurasteników zwykle wpływa deprymująco bez względu na odcień. Zwykle zielen ożywia się innymi kolorami lub odcieniami. W odcieniach niezbyt ciemnych nadaje się do malowania pomieszczeń biurowych, w salach konferencyjnych, czytelnich, halach targowych itd. Bardzo dobrze wygląda z odcieniami brązu i żółceni;

- fioletowa — oddala, nastroja poważnie, smutno, nawet ponuro, wywołuje wrażenie ciężaru i goryczy. Uchodzi za barwę subtelną i dyskretną. Fiolet zaleca się do wykończania wymalowań wewnątrz szpitali, sanatoriów, teatrów, kościołów,

gabinetów, pomieszczeń szkolnych i wypoczynkowych — jako elementy dekoracyjne w połączeniu z bielą i żółcią;

- brązowa — wytworna, potęguje wrażenie jakie wywołują inne barwy, dobrze nadaje się do łączenia z innymi kolorami pod warunkiem dobrania stopnia jasności. Do wymalowania stosuje się głównie w mniejszych wycinkach w zestawieniu z barwami żywymi i jasnymi;

- biała — wyróżnia się największą jasnością, emanuje spokojem i dostojnością, nastraja apatycznie, przybliża, kojarzy się z porządkiem, jasnością i higieną sal szpitalnych, wywołuje uczucie lekkości i chłodu związanego ze śniegiem. Przy dłuższym patrzeniu hamuje działalność mózgu. Bywała stosowana w kuchniach, łazienkach, szpitalach — obecnie stosowana znacznie rzadziej;

- błękit — wpływa uspokajająco, sprzyja odprężeniu, bardzo oddala i wywołuje nastrój bez troski, chłodny, gdyż wiąże się z wrażeniem wywoływanym przez wodę, bezchmurne niebo w dzień pogodny itp. Zalecany do wymalowań w kuchniach i pomieszczeniach rekreacyjnych;

- szara — nie wywołuje specjalnych wrażeń, jest uważana za barwę naturalną, dobrze prezentuje się w zestawieniu z innymi barwami. Zalecana jest do wymalowań pomieszczeń mieszkalnych, biurowych, handlowych, teatrów, maszyn i urządzeń, aparatów pomiarowych itp.

- czarna — oddala, wywołuje działanie przygnębiające, nastraja ponuro i ciężko, zwłaszcza osoby ulegające łatwo depresji psychicznej. Stosuje się tę barwę z dużym umiarem, w zestawieniu z innymi, do celów dekoracyjnych — wzory, rysunki, obramowania.

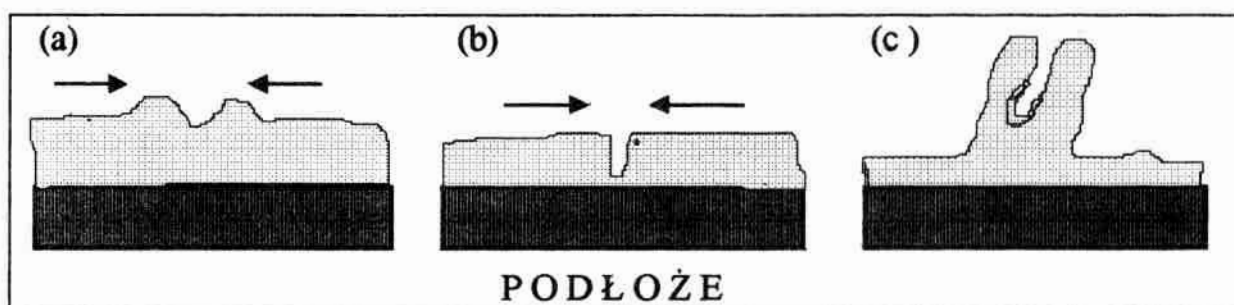
Poza oddziaływaniem pojedynczych barw, na psychikę człowieka bardzo wpływa zestawienie barw, które może wywołać albo uczucie spokoju, albo też uczucie niepokoju i rozdrażnienia.

7.5.2. Własności dekoracyjne specyficzne

Połysk i barwa nie wyczerpują wszystkich możliwości uzyskiwania efektów dekoracyjnych powłok. Stosując odpowiednie zestawy materiałów malarskich można wytworzyć specyficzne powłoki dekoracyjne, takie jak: powłoki marszczone, krystaliczne, młotkowe, mozaikowe, z efektem skórki krokodylowej (spękane), powłoki świecące oraz powłoki o różnym stopniu zmatowienia,

dostosowanym do wymagań bezpieczeństwa, np. znaki drogowe, lub mody (np. półmatowe i matowe lakiery do mebli).

Powłoki marszczone i krystaliczne powstają na skutek szybkiego utleniania się składników materiału malarskiego (głównie oleju tungowego i dehydratyzowanego oleju rycynowego i ich modyfikatorów). Na skutek tego utleniania w warstwach zewnętrznych powiększa się znacznie objętość i naprężenia ściskające powodują powstanie na powierzchni nieutwardzonej jeszcze błony pofałdowań i kanalików (rys. 7.8). Jeżeli procesowi temu towarzyszy przepływ



Rys. 7.8. Schemat powstawania pofałdowań powierzchni w powłoce z oleju tungowego: (a) stadium początkowe, (b) początek tworzenia kanalików, (c) powstawanie pofałdowań [32, 39]

nad powierzchnią CO_2 lub gazów spalinowych, wówczas efekt marszczenia przechodzi w efekt o regularnych kształtach sieci kryształów. Powłoki marszczone lub krystaliczne są stosowane do wymalowań części aparatów i urządzeń pomiarowych, a także różnych elementów maszyn, osłon, wyposażenia mieszkań itp.

Powłoki młotkowe otrzymuje się stosując zestawy szybkoschnące na bazie nitrocelulozy lub syntetyczne (ftalowo-melaminowe lakiery piecowe). Nanosząc przy pomocy pistoletu natryskowego lakier na malowaną powierzchnię uzyskuje się, jeszcze przed wyschnięciem powłoki, imitację efektu uderzeń młotka w metalu kowalnym. Efekt ten uzyskuje się dzięki obecności w lakierze odpowiednich składników (sproszkowanego, bardzo drobnego i w postaci blaszkowej, aluminium oraz oleju silikonowego). Powłoki młotkowe nakłada się na powierzchnię zewnętrzną aparatów, drobnych urządzeń nie wymagających zabezpieczenia przeciwkorozyjnego wysokiej klasy i eksploatowanych wewnątrz pomieszczeń. Powłoki te spełniają też rolę czynnika „kamouflującego” (maskującego) nierówności powierzchni.

Powłoki z *efektem skórki krokodylowej* uzyskuje się z zastosowania co najmniej dwóch różnobarwnych warstw stanowiących równocześnie dwa różne materiały malarskie, nałożone jeden na drugim. Warstwę podkładową stanowi tzw. „tłusty” podkład, np. farba olejna, natomiast na warstwę zewnętrzną stosuje tzw. „chudy” materiał malarski, zawierający więcej pigmentów i wypełniaczy niż wynosi wskaźnik KSOP — krytyczne stężenie objętościowe pigmentów — dla danej farby czy emalii. Podczas równoczesnego wysychania, naprężenia w powłoce zewnętrznej powodują spękania dające wspomniany efekt skórki krokodylowej.

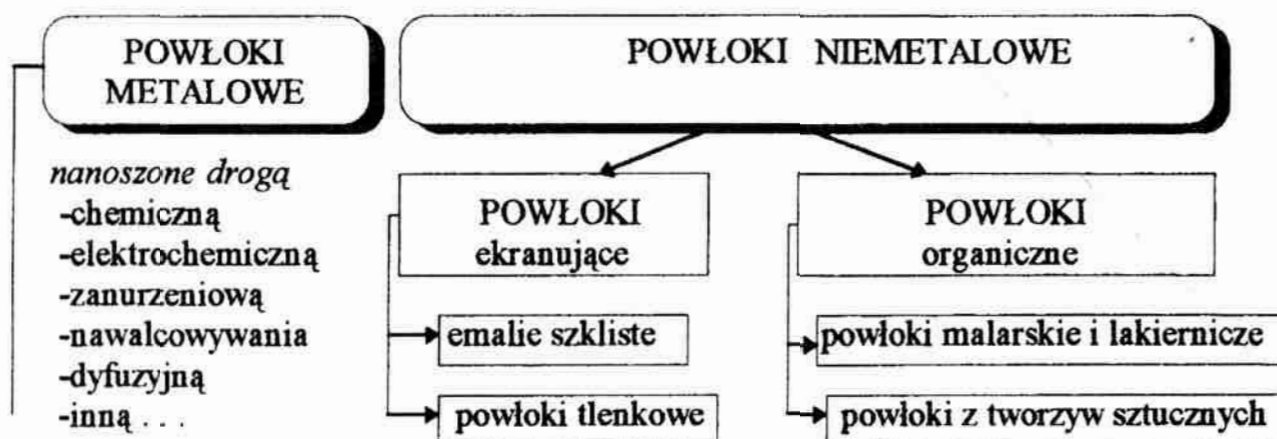
Powłoki odblaskowe otrzymuje się wykorzystując efekt odbijania światła, np. światła reflektorów samochodowych, od powierzchni perełek szklanych znajdujących się w farbach. Średnica tych perełek wynosi od około kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów.

Powłoki świecące dzieli się na powłoki fluorescencyjne, fosforescencyjne i radioaktywne, w zależności od wywołanych przez nie zjawisk świetlnych. Powłoki fluorescencyjne dzielą się jeszcze na powłoki świecące w dzień (centra luminescencji są pobudzone światłem fioletowym, zielonym i niebieskim) oraz na świecące pod wpływem światła nadfioletowego, np. emitowanego przez kwarcową lampę rtęciową. Powłoki tego typu nanosi się na powierzchnie odbijające (białe podkłady). Działanie powłok fosforescencyjnych jest podobne do działania powłok fluorescencyjnych, własne świecenie jest wzbudzone światłem pochłoniętym, jednakże proces emisji światła jest szczególnie wyraźny po zakończeniu napromieniowania.

Powłoki radioaktywne świecą bez naświetlania nieprzerwanie, czerpiąc energię wzbudzenia z rozpadu substancji promieniotwórczej, najczęściej związków radu lub izotopów toru, stosowanej jako dodatek do farb typu fluorescencyjnego. Substancja ta pobudza do świecenia pigment tak długo, dopóki emituje promieniowanie. W powłokach radioaktywnych przebiega także proces fosforescencji, tj. nagromadzenia energii i emisji światła w ciemności. Emitowane promieniowanie, szczególnie promieniowanie γ , wpływać może szkodliwie na organizm ludzki, głównie w procesie wytwarzania i stosowania tych farb. Są one poza tym bardzo drogie, stosowane do malowania małych powierzchni.

8. CHARAKTERYSTYKA I WYTWARZANIE POWŁOK OCHRONNYCH I DEKORACYJNYCH

Pokrywanie materiałów konstrukcyjnych powłokami ochronnymi należy do najskuteczniejszych metod ochrony przed korozją [1, 5, 7, 8, 10, 12, 18, 25, 26, 31-35, 37-41, 44-48]. W tym celu stosuje się powłoki metalowe, powłoki konwersyjne, powłoki nieorganiczne i powłoki organiczne/niemetalowe. W szczególności ochronie przed korozją podlegają metale, głównie stal i żeliwo. Ocenia się, że 85-90% powierzchni nakładanych powłok stanowią powłoki organiczne — w zdecydowanej większości powłoki malarskie. Jest to równocześnie jeden z najstarszych sposobów ochrony, chociaż mechanizm ochronnego działania tych powłok został zbadany stosunkowo niedawno. Podział powłok ochronnych można przedstawić poniżej (rys. 8.1):



Rys. 8.1. Ogólny podział powłok ochronnych i dekoracyjnych

8.1. Niemetalowe powłoki ochronne

Zasadniczą funkcją powłok organicznych, podobnie jak większości powłok ochronnych jest utworzenie bariery izolującej najczęściej metaliczne podłoże od wpływu otoczenia, czyli ochrona o charakterze termodynamicznym. Jeżeli jednak powłoka nie jest dostatecznie szczelna, a tak jest zawsze w przypadku powłok

organicznych, to działanie ochronne może polegać na zastosowaniu ochrony oporowej, ochrony katodowej — jeżeli powłoka zawiera znaczną ilość metalowego pigmentu (Zn, Ti), który wykazuje potencjał ujemny względem metalu podłoża, lub ochrony anodowej — jeżeli powłoka zawiera pigmenty pasywujące (minia ołowiana, chromiany). Wiadomo ogólnie, że większą skuteczność ochrony uzyskuje się stosując równocześnie więcej niż jeden rodzaj/wariant ochrony. Ważne jest, aby wszystkie te warianty oddziaływały na ten sam czynnik powodujący korozję.

Powłokotwórcze własności materiałów malarskich wykorzystuje się w celu wytwarzania powłok ochronnych i dekoracyjnych. Poza zadaniem dekoracyjno-ochronnym, powłoki lakiernicze oraz materiały malarskie stosowane są w celu np. tłumienia drgań w pojazdach mechanicznych, uszczelniania złożonych konstrukcji w budownictwie i motoryzacji, oraz jako izolacje elektryczne, chemiczne i termiczne.

Przyjmuje się, że prawidłowo dobrana i wykonana powłoka malarska zabezpiecza chronione podłoże na okres 4-6 lat, a po wykonaniu dodatkowych czynności, np. fosforanowania powierzchni metalu przed nałożeniem pierwszej warstwy malarskiej, zapewnienie dobrych warunków suszenia a nawet sezonowania i odpowiednią konserwację pokrycia, powyższy okres może być przedłużony do 7-10 lat. Dużą rolę odgrywa też rodzaj i skład materiału malarskiego, zależnie od chronionego obiektu i środowiska.

Poza działaniem ochronnym i dekoracyjnym, niemetalowe powłoki nakłada się w celu pełnienia różnych funkcji specjalnych, takich jak przeciwporostowe (glony), termokolory, ognioodporne, przeciwiadhezyjne itp.

8.2. Mechanizm ochronnego działania powłok organicznych

Procesy korozyjne charakteryzują się skłonnością metalu, np. Fe do łączenia się z tlenem i wyrażają się ujemną wartością zmiany potencjału termodynamicznego takiej reakcji. W obecności powietrza i wody/wilgoci, korozja żelaza przebiega wg reakcji:



Przy ograniczonym dopływie tlenu produkt reakcji może zawierać jony żelaza Fe^{2+} . Podaną reakcję ogólną można rozdzielić na dwie reakcje:

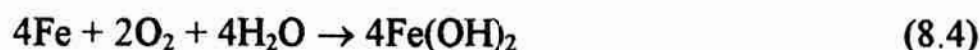
— anodową z wydzieleniem wolnych elektronów



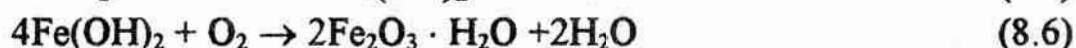
— katodową, w której tworzą się jony wodorotlenowe



lub



W obecności tlenu wodorotlenek żelaza (II) przechodzi w rdzę $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wodorotlenek żelaza (II) rozpuszcza się w czystej wodzie, lecz nawet nieznaczne utlenienie powoduje dość duże zmniejszenie rozpuszczalności. W obecności tylko wody i tlenu powstałe produkty korozji bezpośrednio stykają się z metalem i reakcja zostaje zahamowana. Natomiast w obecności elektrolitu, jak np. NaCl, przebieg reakcji jest nieco inny. Na anodzie tworzy się chlorek żelaza (II) a na katodzie wydziela się wodorotlenek sodu (I). Obydwa związki są dobrze rozpuszczalne w wodzie i niezbyt łatwo utleniające się. Dyfundują one do roztworu i w pewnej odległości od powierzchni metalu reagują, tworząc wodorotlenek żelaza (II) lub sól zasadową, która z kolei łączy się z tlenem tworząc rdzę z wydzieleniem chlorku sodu (I):



Rdza tworzy się więc w pewnej odległości od powierzchni metalu i proces korozji nie jest hamowany. Oznacza to, że powłoka malarska, przepuszczając wodę i tlen, nie inhibuje reakcji katodowej (8.3), co prowadzi do reakcji anodowej (8.2), a zatem przejściu jonów żelaza z sieci krystalicznej do roztworu. Są dwa sposoby hamowania reakcji anodowej:

- przez podniesienie potencjału elektrodowego żelaza do odpowiednio wysokiej wartości ujemnej i wówczas dodatnio naładowane jony żelaza nie będą mogły opuścić sieci krystalicznej — jest to *ochrona katodowa*,
- przez pokrycie powierzchni żelaza warstwą nie przepuszczającą jony żelaza do roztworu — metoda ta nazywa się *pasywacją anodową*.

8.2.1. Ochrona katodowa

W rozdziale 3 (zob. rys. 3.42) przedstawiono zakresy stosowanej ochrony metali, anodowej i katodowej. W celu zwiększenia ujemnego potencjału stali lub żeliwa, Fe musi w sposób ciągły otrzymywać elektrony. Powłoka malarska nie zawiera wolnych elektronów, pozostaje tylko możliwość dostarczenia ich przez pigment. Jedynymi pigmentami zawierającymi wolne elektrony są pigmenty metaliczne. Jeżeli pigmenty takie mają chronić katodowo żelazo przed korozją, to muszą być spełnione następujące warunki:

- pigment musi być wytworzony z metalu „mniej szlachetnego” niż żelazo, w przeciwnym razie Fe będzie dostarczało elektrony do pigmentu, który będzie chroniony kosztem żelaza,
- cząstki pigmentu muszą znajdować się w kontakcie metalicznym/elektrycznym między sobą i z chronionym obiektem (stal, żeliwo); jest to warunek przepływu elektronów.

Pigmentem spełniającym obydwie wyżej wymienione wymagania jest pył cynkowy. Farby chroniące katodowo żelazo sporządzone są na pyłe cynkowy, przy czym zawartość pigmentu w wysuszonej powłoce wynosi około 90% wag. Na materiały błonotwórcze stosuje się substancje organiczne i nieorganiczne. Spoiwa nieorganiczne zapewniają odporność powłok na działanie olejów lub rozpuszczalników organicznych.

Powłoki z tych farb są jednak porowate i skuteczną ochronę zapewniają tylko w obecności roztworu elektrolitu, np. wody zawierającej śladowe ilości soli lub kwasu, który zamyka obwód elektryczny utworzony przez żelazo i cynk. Niestety, elektrony dostarczane przez Zn do powierzchni stali zużywane są w reakcji z wodą i tlenem [proces katodowy (7.3)] i tworzą się jony hydroksylowe. Wynikiem tego procesu jest pokrycie powierzchni stali osadem wodorotlenków lub węglanów cynku, wapnia lub magnezu, które wypełniają pory w powłoce malarskiej, nadając jej szczelność, przyczepność i nieprzepuszczalność. Styk elektryczny między cząstkami Fe i pyłu Zn jest więc konieczny w pierwszym etapie ochrony, tuż po nałożeniu powłoki malarskiej. Powłoka ta zapewnia jednak dobrą ochronę również wtedy, gdy styk ten zostanie przerwany w wyniku reakcji wtórnych.

8.2.2. Pasywacja anodowa

Po zanurzeniu Fe do roztworu o $\text{pH} \geq 7$ na powierzchni żelaza tworzy się początkowo warstewka tlenkowa, po czym nie obserwuje się już zjawiska korozji. To samo obserwuje się w roztworach zawierających inhibitory korozji. W przypadku powłok organicznych substancje o charakterze inhibitorów korozji mogą tworzyć pigmenty i to w sposób dwojaki:

- pigment wykazuje na tyle zasadowy charakter, że utarty z olejami schnącymi (olejem lnianym) tworzy mydła, a te z kolei ulegając degradacji tworzą substancje o charakterze inhibitującym; klasycznym przykładem tego rodzaju pigmentu jest minia ołowiana Pb_3O_4 w roztworze oleju lnianego,
- sam pigment jest inhibitorem korozji o ograniczonej, lecz dostatecznie dużej rozpuszczalności; przykładem tego rodzaju pigmentów są chromiany oraz tlenochromiany cynku. Ich rozpuszczalność (około 10^{-4} mol/dm³) spełnia warunek minimalnie dopuszczalnego stężenia jonów CrO_4^{2-} dla efektywnej pasywacji żelaza; podobny mechanizm działania ochronnego wykazuje także minia i inne tlenki lub wodorotlenki ołowiu, przy czym jonem pasywującym jest jon PbO_4^{4-} .

Inne pigmenty o działaniu ochronnym podano w rozdziale 3 niniejszego opracowania.

8.2.3. Metoda oporowa hamowania procesu korozji przez powłoki malarskie

Jak już wspomniano, powłoki malarskie przepuszczają tlen i wodę w tak dużym stopniu, że nie mają wpływu na przebieg reakcji zachodzących na katodzie, natomiast istnieje możliwość hamowania procesu korozji przez stosowanie odpowiednich pigmentów, zwanych rdzochronnymi, wpływających na przebieg reakcji zachodzących na anodzie. Istnieje jednak wiele rodzajów farb nie zawierających pigmentów o charakterze inhibitorów korozji, a mimo to wykazujących działanie ochronne. Farby te zapobiegają korozji w ten sposób, że przeszkadzają wędrowce jonów i zmniejszają w ten sposób natężenie prądu w mikroogniwach do bardzo małych wartości, a zatem muszą mieć wysoką oporność jonową. Z tego punktu widzenia w rozważaniach nad doбором powłok należy uwzględnić:

- (1) roztwory elektrolitów znajdujące się pod powłoką,
- (2) grupy jonogenne w samej powłoce, oraz

- (3) wodę i elektrolity znajdujące się na powierzchni powłoki na skutek oddziaływania środowiska zewnętrznego. Każdy z tych czynników zmniejsza oporność jonową powłoki i przyczynia się do zmniejszenia własności ochronnych.

8.3. Podział wyrobów lakierowych/malarskich

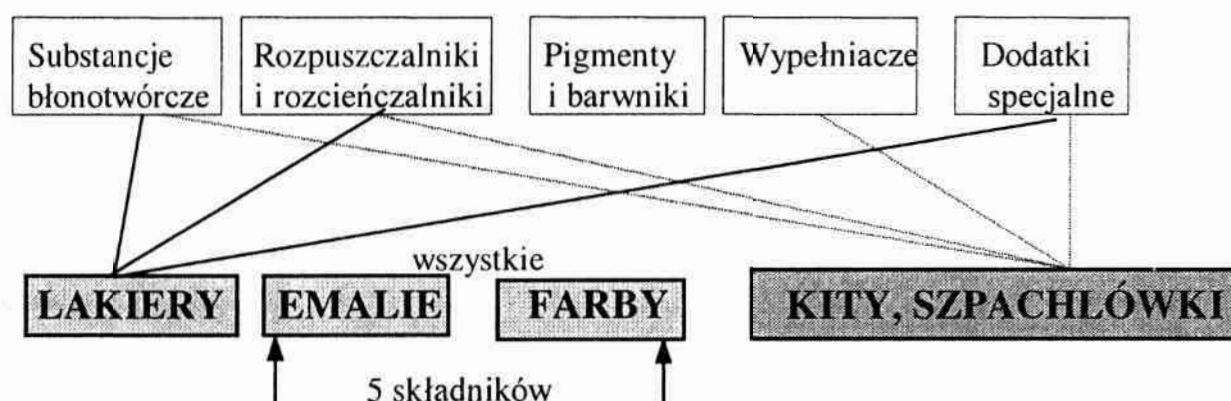
Wyróżnić można następujące kryteria przy podziale wyrobów lakierowych:

- (a) wg rodzaju surowca błonotwórczego: olejne, olejno-żywiczne, oraz na żywicach syntetycznych (alkidowych, melaminowych, fenolowych, epoksydowych, poliestrowych, silikonowych itd.), celulozowe (nitrocelulozowe, acetylocelulozowe), kauczukowe/ chlorokauczukowe, poliwinylowe, asfaltowe itp.,
- (b) wg sposobu utwardzania powłoki: schnące na powietrzu, utwardzane w podwyższonej temperaturze, chemoutwardzalne itd.,
- (c) wg przeznaczenia w zestawie powłokowym: podkładowe, międzywarstwy (w tym kity i szpachlówki), oraz nawierzchniowe,
- (d) wg zastosowania: ogólnego przeznaczenia, do wymalowań powierzchni wewnątrz i na zewnątrz pomieszczeń, wodoodporne, olejoodporne, przeciwkorozyjne, podłogowe, chemoodporne, meblowe itd.,
- (e) wg sposobu nanoszenia na podłoże: do malowania pędzlem, przez polewanie, do natrysku pistoletem, do gorącego natrysku, do nakładania elektroforetycznego itp.,
- (f) wg wyglądu powierzchni: matowe, z połyskiem, odblaskowe, młotkowe, pękające, perłowe itp.

8.4. Skład wyrobów lakierowych

W skład wyrobów lakierowych wchodzi składniki podstawowe (a, b, c) jak i pomocnicze, a mianowicie:

- (a) substancje błonotwórcze - spoiwa,
- (b) pigmenty i barwniki
- (c) wypełniacze,
- (d) rozpuszczalniki i rozcieńczalniki,
- (e) składniki uzupełniające - surowce stałe jak i dodatki specjalne.



Rys.8.2. Podstawowe składniki wyrobów lakierowych

Substancje błonotwórcze są organicznymi, wielkocząsteczkowymi substancjami pochodzenia naturalnego (oleje schnące, kalafonia, szelak, asfalt naturalny, smoły itd.) albo też są otrzymywane na drodze syntezy, jak np. żywice syntetyczne lakiernicze (alkidowe, melaminowe, fenolowo-formaldehadowe, epoksydowe, silikonowe, poliuretanowe, poliwinylowe, chlorokauczukowe itd.), czy też będące przetworzeniem surowców naturalnych (nitroceluloza, kauczuk naturalny chlorowany itd.). Odpowiednio przygotowane, zmieszane, rozpuszczone, z ewentualnym dodatkiem sykatyw przyspieszających schnięcie itd., substancje błonotwórcze stanowią tzw. *spoiwa* służące do przygotowania dyspersji pigmentów, barwników i wypełniaczy. Po utwardzeniu nałożonej powłoki substancja błonotwórcza zawarta w spoiwie ma utworzyć trwałą, elastyczną i dobrze przyczepną do podłoża powłokę.

Pigmenty nieorganiczne są to substancje naturalne (ugier, ochra, umbra itd.) lub syntetyczne (biel cynkowa, biel tytanowa, żółcień chromowa, błękit paryski, czerwień żelazowa itd.) nieorganiczne nierozpuszczalne w wodzie oraz we wszelkiego rodzaju spoiwach lakierniczych. Przyjmuje się umownie, że jeżeli współczynnik załamania światła takiej substancji jest wyższy niż spoiwa, to jest to pigment, a jeśli jest niższy — mówi się wówczas o wypełniaczu wyrobu lakierowego (kreda, kaolin, talk, biel barytowa itp.). Jako pigmenty mogą też występować takie materiały jak sadze, grafit mielony, proszki i pasty metaliczne (pył cynkowy, pył aluminiowy itp.).

Barwniki stosowane w wyrobach lakierowych są to organiczne związki barwne, nie rozpuszczające się w wodzie, ale często rozpuszczające się w spoiwach, które same lub w postaci tzw. laków, tj. barwników

zaabsorbowanych w złożu mineralnym (głównie Al_2O_3) tworzą zawiesinę w spoiwach, nadając trwale zabarwienie powłoce.

Wypełniacze są to odpowiednio rozdrobnione substancje mineralne, takie jak szpat ciężki, kreda, dolomit, krzemionka, mika, bentonit, nie wykazujące zdolności krycia. Wprowadza się je w celu wypełnienia przestrzeni pomiędzy ziarnami pigmentów oraz dla nadania powłoce większej odporności na ścieranie, rysowanie, działanie światła lub kwasów.

Funkcje pigmentów, barwników i wypełniaczy są wielorakie. Odpowiednio dobrane, w zależności od przeznaczenia wyrobu malarskiego mogą:

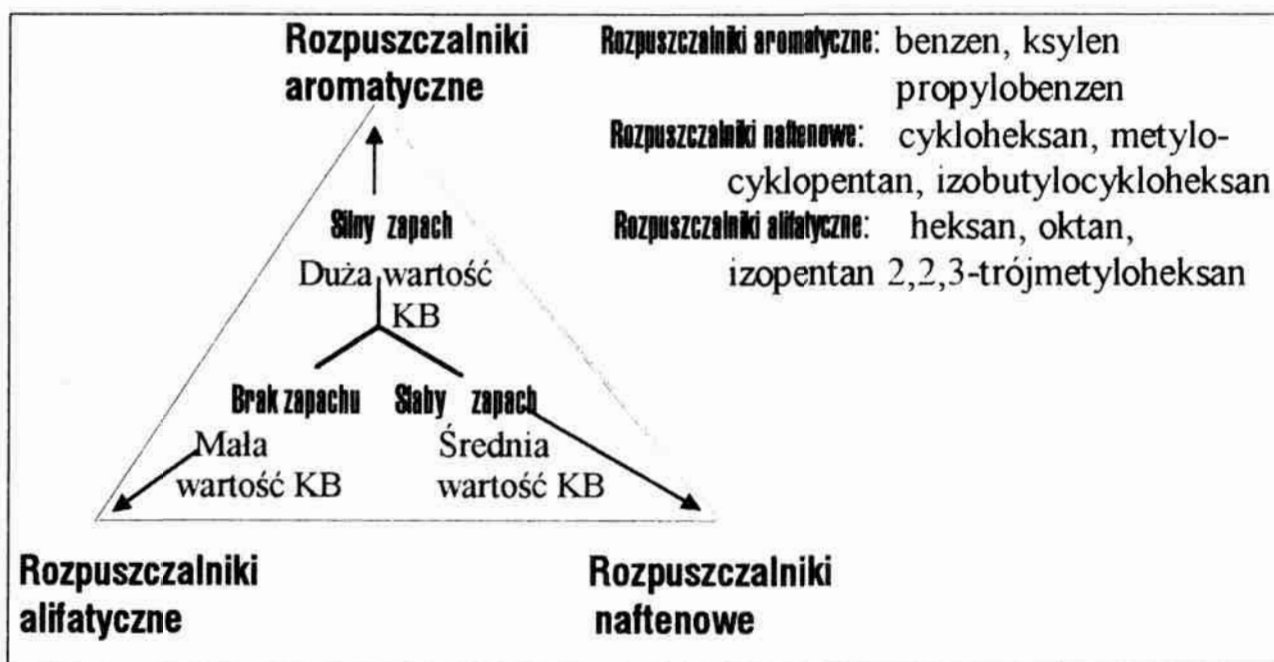
- nadawać powłoce *zdolność krycia* podłoża i odpowiednią barwę,
- zapewnić skuteczne działanie antykorozyjne,
- zwiększyć odporność powłok na działanie czynników atmosferycznych.

Szczególnie ważne są dwie grupy właściwości antykorozyjnych pigmentów:

- (1) pasywowanie podłoża, wywołane przez silne utlenianie (minia ołowiana, chromiany ołowiu lub cynku itp.), oraz
- (2) ochrona katodowa wywołana przez pył cynkowy.

Rozpuszczalniki i rozcieńczalniki są to różnego rodzaju ciekłe produkty organiczne (rys. 8.3) o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia i przeważnie małym cieple parowania. Ich zadanie polega na przeprowadzeniu substancji błonotwórczej w ciecz o określonym stężeniu i lepkości odpowiedniej do zmieszania spoiwa z innymi składnikami i do naniesienia gotowej farby czy emalii na podłoże. Rozpuszczalniki wykazują tzw. działanie selektywne względem różnych substancji błonotwórczych, tj. różną zdolność rozpuszczania, i stąd zastosowanie nieodpowiedniego rozpuszczalnika samego jak i w innym wyrobie lakierniczym może spowodować wytrącenie się żelu substancji błonotwórczych, zwane popularnie „warzeniem się farby”.

Rozcieńczalnikiem jest zwykle lotny rozpuszczalnik organiczny nie rozpuszczający danej substancji błonotwórczej, lecz obniżający lepkość jej roztworu w określonym rozpuszczalniku, przy czym lepkość danego wyrobu lakierniczego można dostosować do wymagań wybranej metody jego nakładania. Rozcieńczalniki handlowe stanowią mieszaniny ciekłych związków organicznych (węglowodorów aromatycznych, ketonów, estrów, alkoholi itd.) w różnym stosunku i zestawie w zależności od rodzaju substancji błonotwórczej zastosowanej w danym typie wyroby lakierniczego. Obniżają one również koszt produkcji materiału malarskiego.



Rys. 8.3. Schematyczne przedstawienie cech użytkowych rozpuszczalników węglowodorowych używanych do odtuszczania w zależności od ich charakteru chemicznego [32]

Składniki uzupełniające nie stanowią jednej charakterystycznej grupy substancji. Są to różnorodne substancje dodawane do materiałów najczęściej w niewielkich ilościach w celu wywołania różnych skutków. Z tego też powodu nazywa się je dodatkami specjalnymi. Są to więc:

- (a) sykatywy, czyli mydła kwasów tłuszczowych i ołowiu, manganu i kobaltu, przyspieszające w sposób katalityczny wysychanie olejów roślinnych oraz żywic ftalowych,
- (b) związki powierzchniowo czynne, służące do stabilizacji zawiesin i emulsji (przeciwdziałające opadaniu pigmentów i wypełniaczy), w tym także środki tiksotropujące, tj. wpływające na wzrost konsystencji materiału malarskiego, co umożliwia nakładanie powłok grubymi warstwami,
- (c) antyutleniacze, czyli środki zapobiegające „kożuszeniu”, tj. tworzeniu się błony na powierzchni materiałów malarskich olejnych i olejno-żywicznych w czasie magazynowania,
- (d) środki toksyczne, bakterio-, grzybo- i owadobójcze dodawane m.in. do farb tropikalnych oraz przeciwporostowe dodawane do farb okrętowych podwodnych w celu osłabienia porostania kadłubów i konstrukcji podwodnych (wieże wiertnicze),

- (e) środki ogólnie poprawiające lub modyfikujące własności powłok, np. pochłaniające promieniowanie nadfioletowe, inhibujące korozję itp.

8.5. Zależność własności powłok od stosunków ilościowych składników

Dobór składników, głównie pigmentów i spoiwa, zasadniczo wpływa na własności ochronne powłok. Zależność tę można wyrazić przez *stężenie objętościowe pigmentów SOP* w postaci wzoru:

$$SOP = \frac{V_p + V_w}{V_p + V_w + V_{sb}} \cdot 100\% \quad (8.7)$$

gdzie:

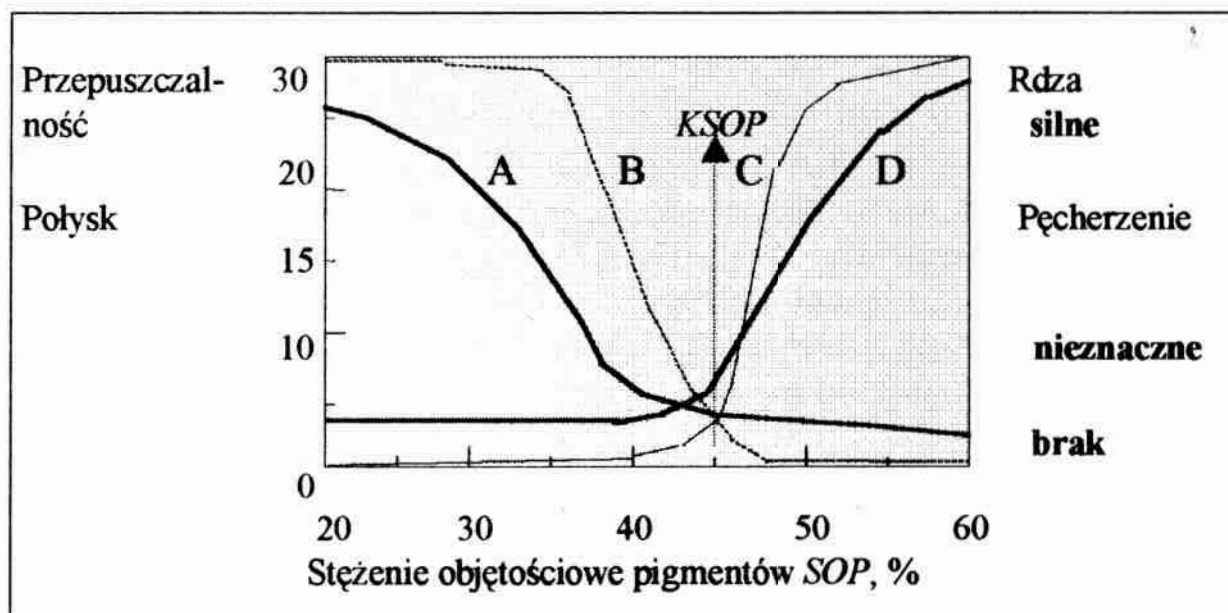
V_p — objętość pigmentów

V_w — objętość wypełniaczy

V_{sb} — objętość substancji błonotwórczych

$V_p + V_w + V_{sb}$ — objętość całkowita suchej powłoki.

Własności powłok pigmentowych, wynikające z badań korozyjnych (przy określonym SOP), zmieniają się w sposób skokowy (rys. 8.3). Ta wartość SOP,



Rys. 8.3. Zmiana własności powłok lakierowych (na stali węglowej) w zależności od stężenia objętościowego pigmentów: A - połysk, B - pęcherzenie, C - rdzewienie, D - przepuszczalność [32]

przy której następuje nagła zmiana własności powłoki, nazywa się *krytycznym stężeniem objętościowym pigmentów KSOP*.

KSOP jest różne dla poszczególnych rodzajów pigmentów i różnych spoiw. Podane na rys. 8.3 zależności wskazują, że aby uzyskać optimum określonych własności eksploatacyjnych powłoki lakierowej, potrzebne jest ustalenie tego krytycznego stanu dla poszczególnych materiałów już na etapie przygotowania receptur, uwzględniając przewidywane warunki eksploatacji i związane z nimi narazenia powłok. Można zatem zoptymalizować ogólne własności ochronne powłok, jak odporność na działanie wody, zmniejszenie ciągłej absorpcji wody, rozpuszczalnika lub innych czynników agresywnych, pod wpływem których powłoka pęcznieje, ograniczenie dyfuzji niszczących czynników przez powłokę, zminimalizowanie następstw porowatości większości powłok malarskich, takich jak pęcherzenie, korodowanie podłoża, itp.

8.6. Starzenie się powłok malarskich

Starzenie się powłok jest sumą powolnych strukturalnych zmian spowodowanych wpływami zewnętrznymi. Powłoki organiczne starzeją się w następstwie naturalnych przemian chemicznych, które wiążą się ze stanem równowagi pomiędzy wzrostem łańcucha makrocząsteczki lub jej stopniem usieciowania z jednej strony z budową wytworzonych struktur substancji wielkocząsteczkowych z drugiej strony. Inne objawy starzenia, to przemiany fizyczne, np. ulatnianie się zmiękczaczy jako składników powłok, zmiany pochodzenia biologicznego spowodowane działaniem pleśni i innych organizmów niższego rzędu. Następują zatem zmiany zachodzące w wyniku utleniania, degradacji spowodowanej działaniem fal krótkich, uwodnienia lub pęcznienia w wilgotnym powietrzu. Działanie tych wszystkich czynników prowadzi do utraty swoich właściwości i destrukcji powłok malarsko-lakierniczych.

Porównanie niszczącego działania czynników zewnętrznych na różne typy wymalowań w czasie eksploatacji podano w Tablicy 8.1.

Pierwsza faza zmian chemicznych wewnątrz powłoki charakteryzuje się utratą połysku i zmianą barwy wymalowań oraz stopniowym występowaniem rozmaitych objawów niszczenia powłoki. W *drugiej fazie* charakter zniszczeń uwidacznia się stopniowym wzrostem twardości powłok, co prowadzi do wyzwiania się naprężeń i zmniejszenia wewnętrznej spoiwości wymalowań.

Przejawia się to często w zmniejszeniu przyczepności oraz powstawania rys i pęknięć w pokryciu. Zjawiskom tym towarzyszy nieraz kredowanie pokrycia w warstwie wierzchniej. Utrata połysku i gładkości oraz brak ciągłości warstwy wierzchniej wymalowań sprzyjają osadzaniu się kurzu, pyłów, sadzy i innych zanieczyszczeń. Na powierzchni pokrycia pojawiają się wypukłości i wgłębienia jako następstwo postępujących zmian erozyjnych, a pod powłoką pojawiają się pierwsze produkty korozji, które stopniowo przebijają się przez tę powłokę.

Z chwilą pojawienia się pierwszych punktów korozyjnych starzenie się wymalowania przechodzi w ostatnie — *trzecie stadium* i przebiega na ogół jednostajnie, aż do stopniowego pokrycia produktami korozji całej powierzchni wymalowania. Niekiedy jednak zjawisko korozji nie przebiega podpowłokowo. Jony żelaza Fe^{2+} przedostają się na powierzchnię zewnętrzną wymalowania i tu ulegają utlenieniu tworząc *rdzę nalotową*. Tworzeniu się rdzy towarzyszy często pęcherzenie spowodowane powstawaniem wodoru w obszarach katodowych ogniw miejscowych. Rdza powstająca pod powłoką ma skłonność do rozprzestrzeniania się, pełzania pod pokryciem. Zjawisko to jest tym groźniejsze, że nie towarzyszą mu, oprócz wypukłości, poważniejsze zmiany w wyglądzie zewnętrznym. Dopiero w dalszej fazie niszczenia powłoki pojawiają się spękania wypukłych pęcherzyków i początki łuszczenia.

Pierwsza faza zmian chemicznych wewnątrz powłoki charakteryzuje się utratą połysku i zmianą barwy wymalowań oraz stopniowym występowaniem rozmaitych objawów niszczenia powłoki. W *drugiej fazie* charakter zniszczeń uwidacznia się stopniowym wzrostem twardości powłok, co prowadzi do wyzwalania się naprężeń i zmniejszenia wewnętrznej spójności wymalowań. Przejawia się to często w zmniejszeniu przyczepności oraz powstawania rys i pęknięć w pokryciu. Zjawiskom tym towarzyszy nieraz kredowanie pokrycia w warstwie wierzchniej. Utrata połysku i gładkości oraz brak ciągłości warstwy wierzchniej wymalowań sprzyjają osadzaniu się kurzu, pyłów, sadzy i innych zanieczyszczeń. Na powierzchni pokrycia pojawiają się wypukłości i wgłębienia jako następstwo postępujących zmian erozyjnych, a pod powłoką pojawiają się pierwsze produkty korozji, które stopniowo przebijają się przez tę powłokę.

Z chwilą pojawienia się pierwszych punktów korozyjnych starzenie się wymalowania przechodzi w ostatnie — *trzecie stadium* i przebiega na ogół jednostajnie, aż do stopniowego pokrycia produktami korozji całej powierzchni wymalowania. Niekiedy jednak zjawisko korozji nie przebiega podpowłokowo. Jony żelaza Fe^{2+} przedostają się na powierzchnię zewnętrzną wymalowania i tu ulegają utlenieniu tworząc *rdzę nalotową*. Tworzeniu się rdzy towarzyszy często

Tablica 8.1. Względna skala oceny i uszeregowania typów powłok malarskich [32]

L.p.	Typ powłoki	Działanie niszczące	Skala odporności na działanie niszczące									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Ftalowe schnące na powietrzu	Uderzenie Ścieranie Woda i solanka Benzyna i olej Atmosfera										
2	Ftalowe piecowe (80°C)	Uderzenie Ścieranie Woda i solanka Benzyna i olej Atmosfera										
3	Ftalowo-melaminowe (120°C)	Uderzenie Ścieranie Woda i solanka Benzyna i olej Atmosfera										
4	Akrylowe termoutwardzalne	Uderzenie Ścieranie Woda i solanka Benzyna i olej Atmosfera										
5	Poliuretanowe	Uderzenie Ścieranie Woda i solanka Benzyna i olej Atmosfera										

Skala oceny: 1-2 niedostateczna, 3-4 mierna, 5-6 średnia, 7,8 dobra, 9-10 b. dobra

pęcherzenie spowodowane powstawaniem wodoru w obszarach katodowych ogniw miejscowych. Rdza powstająca pod powłoką ma skłonność do rozprzestrzeniania się, pełzania pod pokryciem. Zjawisko to jest tym groźniejsze, że nie towarzyszą mu, oprócz wypukłości, poważniejsze zmiany w wyglądzie zewnętrznym. Dopiero w dalszej fazie niszczenia powłoki pojawiają się spękania wypukłych pęcherzyków i początki łuszczenia.

W celu zmniejszenia szybkości destrukcji powłok, ogranicza się działanie różnych czynników niszczących stosując pokrycia wielowarstwowe, w których każda warstwa ma specyficzne cechy niezbędne do utrzymania jak największej trwałości powłoki.

8.7. Wytwarzanie wyrobów malarskich

Proces wytwarzania wyrobów malarskich składa się z kilku etapów. Pierwszym z nich jest otrzymywanie spoiwa. W przypadku spoiw olejnych, podgrzewa się mieszaninę oleju z powietrzem z niewielkim dodatkiem sykatywy do temperatury $160\div 180^{\circ}\text{C}$. Podczas takiego ogrzewania następuje odwodnienie olejów i inne przemiany chemiczne, polimeryzacja itp. W następnym etapie dodaje się do przetwarzanego oleju rozpuszczalniki, sykatywy, i spoiwo gotowe jest do dalszego przerobu, albo może być stosowane jako lakier bezbarwny.

Pigmentowane wyroby lakierowe otrzymuje się w procesie składającym się z następujących operacji:

- mieszanie spoiwa z pigmentami, wypełniaczami i innymi dodatkami,
- rozcieranie otrzymanej pasty — dyspergowanie,
- uzupełnianie roztartej pasty dodatkowymi ilościami spoiwa, rozpuszczalników i innymi składnikami przewidzianymi recepturą wyrobu,
- oczyszczanie mieszaniny z nie roztartych grudek pigmentów,
- napełnianie opakowań.

8.8. Budowa i działanie ochronne powłok malarskich

Powłoki malarskie i lakiernicze projektuje się w ten sposób aby spełniały zwykle nie jedną lecz kilka funkcji (Tablica 8.2) takich jak: ochrona przeciwkorozyjna, funkcje dekoracyjne, odblaskowe, maskujące, izolujące cieplnie, akustycznie, elektrycznie itp. Pierwsza z wymienionych funkcji —

ochrona przeciwkorozyjna — jest najważniejszą a właściwości ochronne powłok malarskich zależą od:

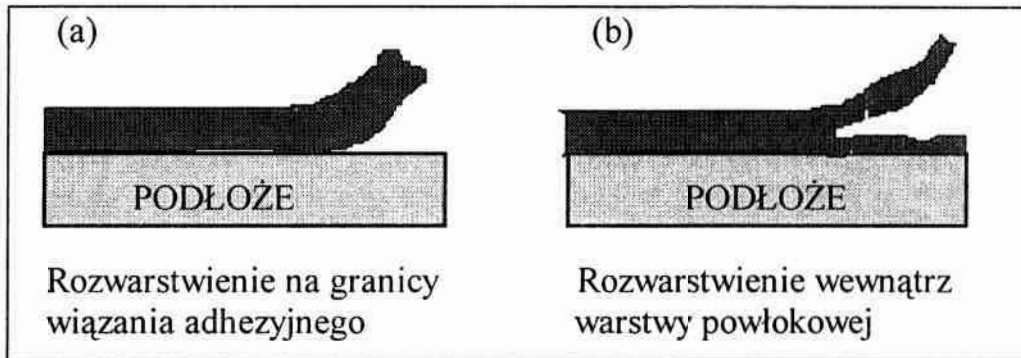
- działania pigmentów na podłoże,
- tworzenia trudno rozpuszczalnej bariery dla przenikania tlenu i wody,
- tworzenia ośrodka nieprzewodzącego dla jonów,
- uzyskania gładkiej, wytrzymałej mechanicznie powłoki zewnętrznej, odpornej na niszczące działanie środowiska, tlenu, wody, agresywnych gazów, chemikaliów, bakterii i drobnoustrojów, promieniowania słonecznego i pyłów przemysłowych.

Tablica 8.2. Ogólne zalecenia stosowania wyrobów malarskich [32, 39]

L.p.	Rodzaj powłoki	Rodzaj dominujących narażeń w czasie eksploatacji				
		korozyjne	mechaniczne	temperaturowe	biologiczne	chemiczne
1	Olejne	-	×	-	×	×
2	Olejno-żywiczne	±	-	-	±	-
3	Ftalowe	±	±	±	±	±
4	Asfaltowe	±	±	×	±	±
5	Chlorokauczukowe	□	×	×	±	□
6	Poliwinyłowe	□	×	×	±	□
7	Silikonowe	±	-	±	-	-
8	Epoksydowe	□	□	±	□	□
9	Alkidalowe piecowe	±	□	±	±	±
10	Asfaltowe piecowe	±	□	±	□	±
11	Silikonowe piecowe	±	±	□	±	-

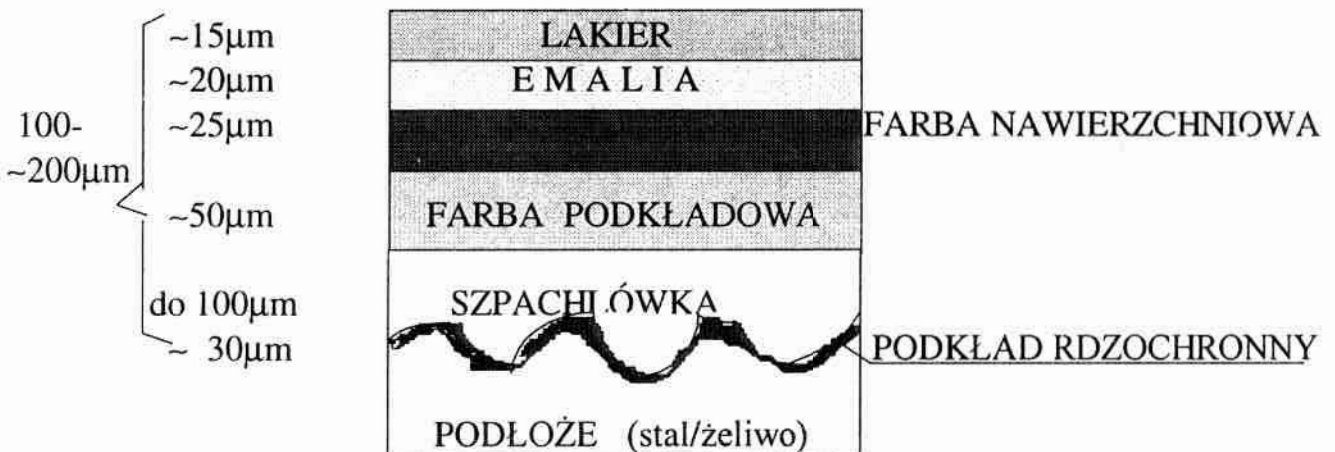
Stosowane oznaczenia: □ — specjalnie zalecane, - — nie zalecane, × — nie należy stosować - zbyt mało odporne, ± — mogą być stosowane do pewnego natężenia narażeń

Powłoka malarska może spełnić te funkcje jedynie wówczas, gdy bardzo dobrze przylega do podłoża siłami adhezji (rys. 8.4) i gdy właściwości powłoki nie zmieniają się zbyt szybko w czasie.



Rys. 8.4. Przykłady malej (a) i dużej (b) adhezji powłoki do podłoża

Inne właściwości powinna mieć powłoka od strony podłoża a inne na zewnętrznej stronie wymalowania, dlatego też w praktyce stosuje się wymalowania wielowarstwowe, składające się z kilku a nawet kilkunastu warstewek nałożonych jedna na drugą (rys. 8.5).



Rys. 8.5. Schemat budowy powłoki malarskiej na chronionym podłożu

Na przygotowaną powierzchnię chronionego obiektu, pozbawioną zanieczyszczeń i warstw tlenkowych, nakłada się podkład rdzochronny w celu wytworzenia trwałego połączenia poprzez zawarte w materiale pigmenty aktywne. Wskutek reakcji z podłożem wytwarza się trwała warstewka pasywnych tlenków na powierzchni (stali węglowej lub żeliwa) pod działaniem

takich silnych utleniaczy-pigmentów jak minia ołowiana ($2\text{PbO} \cdot \text{Pb}_2\text{O}$), albo chromianów ołowiu lub cynku (PbCrO_4 , PbSO_4 — żółcień ołowiana, $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — żółcień cynkowa) itp. Na skutek protektorowego działania innych pigmentów, takich jak pył cynkowy, uzyskuje się ochronę katodową.

Szpachlówki i kity szpachlowe (różnica polega głównie na konsystencji wynikającej ze sposobu nakładania: szpachlówki — natryskiem, a kity szpachlowe — ręcznie) służą w celu wyrównania ewentualnych nierówności powierzchni. Po nałożeniu, wytwarzają one twarde i dobrze przyczepne do podłoża warstwy. Na kity i szpachlówki nakłada się ponownie warstwę podkładu, gdyż na skutek szlifowania kitów często zostają odsłonięte fragmenty podłoża.

Powłoka malarska nie stanowi nieprzenikalnej bariery dla tlenu i wody, szczególnie dla pary wodnej znajdującej się w otaczającej atmosferze. Mimo tego, powłoki malarskie stosunkowo dobrze chronią podłoże przed korozją (Tablica 8.3). Wynika to z faktu, że powłoka malarska stanowi dość szczelną i słabo przewodzącą barierę dla jonów i elektronów. Właśnie ta duża odporność jonowa powłok powoduje, w przypadku braku uszkodzeń powłoki i produktów jonowych pod powłoką, że nie powstają ogniwa korozyjne.

Tablica 8.3. Zalecane grubości powłok [32]

L.p.	Środowisko korozyjne	Grubość wymalowania ogółem [μm]
1	Atmosfera wiejska	120
2	Atmosfera miejska i przemysłowa	150
3	Atmosfera nadmorska i morska	200
4	Atmosfera przemysłowa agresywna	250
5	Bezpośrednie oddziaływanie płynów agresywnych	300

Farby podkładowe, stosowane w postaci międzywarstwy, mają właśnie za zadanie stworzenie na zagruntowanym podłożu przeszkody izolującej powierzchnię chronionego obiektu od agresywnego otoczenia. Jest to jednocześnie podkład pod farby i emalie zewnętrzne/nawierzchniowe. Aby

Tablica 8.4. Dobór powłok malarskich zależnie od narażeń środowiskowych [32, 39]

Rodzaj środowiska	Rodzaj powłoki lakierniczej													
	O	AK	EP E	B	CH K	PC W	CK N	EP	EP S	PU R	UR S	SIL	AC	Si- Zn
Wiejskie i miejskie słabo zanieczyszczone	□	□	□	□	□	□	□	♥	×	×	×	♥	♥	□
Przemysłowe kwaśne	×	♥	♥	□	□	□	□	□	□	♥	♥	×	×	×
Alkaliczne	×	♥	♥	□	□	□	□	□	□	□	□	•	•	•
Chemiczne kwaśne	×	×	×	♥	□	□	□	♥	♥	□	□	×	□	×
Chemiczne alkaliczne	×	×	×	♥	□	□	□	□	□	♥	♥	×	□	×
Chemiczne+rozpuszcz.	×	×	×	×	♥	♥	♥	□	♥	♥	♥	×	♥	□
Woda – wilgoć	×	♥	♥	□	□	□	□	□	□	□	□	×	□	□
Kondensacja	×	♥	□	□	□	□	□	□	□	□	□	×	□	□
Zanurzenie	×	×	×	♥	□	□	□	□	□	□	□	×	□	□
Zmienne, cykliczne	×	×	×	□	□	□	□	□	□	□	□	×	□	□
Temperatura do 80°C	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□
Temperatura 80-140°C	×	□	□	□	×	×	□	□	×	□	×	□	□	□
Temperatura 140-200°C	×	×	□	□	×	×	×	□	×	□	×	□	□	□
Temperatura 200-500°C	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	□
Temperatura około 100°C	×	×	×	×	×	×	×	×	×	♥	♥	×	♥	×

Oznaczenia przydatności: □ — nadaje się, ♥ — nadaje się z ograniczeniami, × — nie nadaje się

Oznaczenia rodzaju powłoki malarskiej: O — olejne, AK — alkidowe, EPE — epoksyestrowe, B — bitumiczne, CHK — chlorokauczukowe, PCW — polichlorowinyłowe, CKN — cyklokauczukowe, EP — epoksydowe, EPS — epoksydowo-smołowe, PUR — poliuretanowe, URS — uretanowo-smołowe, SIL — silikonowe, AC — akrylowe, Si-Zn — krzemianowo-cynkowe

uzyskać dostatecznie dużą szczelność powłoki, nakłada się kilkakrotnie międzywarstwy, aż do uzyskania wymaganej grubości dla całego wymalowania.

Warstwy zewnętrzne wymalowania — farby, emalie, ewentualnie lakier bezbarwny — mają za zadanie także zwiększenie grubości powłoki oraz nadanie powłoce malarskiej cech specjalnych, jak np. pożądanej barwy, odporności na porastanie w wodzie morskiej, cech przeciwpoślizgowych, odporności na działanie światła, środowisk chemicznych itd.

Farbę - emalię nawierzchniową dobiera się każdorazowo w zależności od danego środowiska korozyjnego (Tabl. 8.4), uwzględniając możliwą do zastosowania technologię nanoszenia, rodzaj farb podkładowych i czynniki dodatkowe działające na powłokę, tj. oddziaływania mechaniczne, temperaturę pracy, działania mikroorganizmów itp.

8.9. Etapy otrzymywania powłoki malarskiej

W celu uzyskania dobrej powłoki malarskiej, wymagane są następujące etapy:

- 1— przygotowanie powierzchni wyrobu/obiektu,
- 2— dobór i przygotowanie wyrobów malarskich do malowania,
- 3— wykonanie wymalowania i utwardzenie powłoki.

Po wytworzeniu powłoki malarskiej przeprowadza się badania kontrolne jakości takiej powłoki.

Tablica 8.5. Zalecane metody przygotowania powierzchni pod powłoki malarskie [32, 39]

Rodzaj metody przygotowania powierzchni	Fe i jego stopy (stal, staliwo, żeliwo)				Zn i stopy cynku		Al i stopy aluminium	
	blacha zimno-walcow.	blacha gorąco-walcow.	odlewy	odkuw-ki	bla-cha	odle-wy	bla-cha	odle-wy
Szczotkowanie	-	×	-	-	×	-	-	-
Szlifowanie	-	±	-	-	×	-	×	-
Piaskowanie	-	□	□	±	-	±	×	±
Śrutowanie	-	□	□	±	×	×	×	×
Bębnowanie	×	×	±	-	×	□	×	±

c.d. Tablicy 8.5

Trawienie w kwasach	□	□	×	□	×	×	-	±
Trawienie pastami	±	±	×	×	×	×	-	-
Odtłuszczenie alkaliczne	□	±	±	□	□	□	-	□
Odtłuszczenie emulsyjne	□	□	□	□	□	□	□	□
Odtłuszczenie w rozpuszczalnikach	□	□	□	□	□	□	□	□
Odrzewiacze fosforanowe	□	□	±	±	×	×	×	×
Odtłuszczenie trawieniem	□	□	±	□	-	±	±	±
Odtłuszczenie z trawieniem i fosforanowaniem	□	□	±	□	□	□	±	±

Oznaczenia: □ — specjalnie zalecane, ± — mogą być stosowane z ograniczeniem, - — nie zalecane do stosowania, × — nie należy stosować

8.10. Przygotowanie powierzchni pod powłoki organiczne

Właściwe przygotowanie powierzchni materiału przed malowaniem (Tablice 8.5, 8.6, 8.7) jest podstawowym czynnikiem decydującym o jakości powłoki malarskiej i jej trwałości (rys. 8.6). Koszt przygotowania powierzchni przed malowaniem przewyższa nieraz koszt materiału malarskiego i robocizny malowania, zwłaszcza gdy przed malowaniem wykonywana jest obróbka strumieniowo-ścierna (rys. 8.7), a następnie nakładana jest powłoka konwersyjna (zob. Tablice 8.5, 8.6, 8.7). Poza wieloma tradycyjnymi metodami przygotowania powierzchni, podanymi w Tablicach 8.5 i 8.6, w ostatnich latach dla oczyszczania dużych konstrukcji mostów, doków i statków, stosuje się kombinowane metody hydrościerno-termiczne z wykorzystaniem ultradźwięków, co pozwala na zwiększenie wydajności obróbki z 6÷8 m²/h do 12÷25 m²/h. Na

Tablica 8.6. Dobór metody oczyszczania w zależności od rodzaju środowiska korozyjnego [32, 39]

Sposób oczyszczania	Środowisko korozyjne					
	Zanurzenie w wodzie	Zraszanie wodą	Atmosfera wiejska	Atmosfera miejska	Atmosfera przemysłowa	Kondensacja chemiczna
Szczotkowanie zgrubne	×	×	±	×	×	×
Piaskowanie do warstwy tlenków	×	±	-	±	×	×
Piaskowanie lub śrutowanie do metalu	±	-	-	-	±	±

Oznaczenia: ± — może być stosowany do pewnego natężenia środowiska korozyjnego, - — nie zalecane głównie ze względu na koszty oczyszczania, × — nie należy stosować

konferencji INTERANTICOR'96 [34] uznano to za znaczące osiągnięcie w dziedzinie usprawnienia przygotowania powierzchni dużych obiektów.

Tablica 8.7. Wymagany stopień oczyszczenia podłoża w zależności od rodzaju farby podkładowej [32, 39]

Rodzaj farby podkładowej	Stopień oczyszczania		
	Szczotkowanie zgrubne	Piaskowanie do warstwy tlenków	Piaskowanie lub śrutowanie do metalu
Farba olejna miniowa	+	-	-
Farba ftalowa miniowa	×	+	-
Farba syntet. chromianowa	×	+	-
Farba chlorokauczukowa podkładowa	×	×	+
Farba poliwinylowa podkładowa	×	×	+

c.d. Tablicy 8.7

Podkład reaktywny	×	×	+
Farba epoksydowa podkładowa	×	×	+
Farba na pyle Zn	×	+	-

Oznaczenia: + — może być stosowany, × — nie należy stosować, - — nie zalecany

Tablica 8.8. Rodzaje zanieczyszczeń występujących na powierzchni metali poddawanych malowaniu [32, 39]

Podział ogólny zanieczyszczeń	Rodzaj/nazwa zanieczyszczeń	Pochodzenie zanieczyszczeń
Substancje ciekłe	<u>Woda i roztwory elektrolitów</u> <u>Ciecze chłodząco-smarujące</u> <u>Oleje mineralne</u> <u>Oleje roślinne</u> Pozostałość po środkach rdzochronnych zawierających oleje, kwasy, alkalia	<u>Obróbka mechaniczna, transport, składowanie</u> <u>Obróbka mechaniczna, np. szlifowanie</u> <u>Skrawanie, obróbka cieplna</u> <u>Obróbka skrawaniem</u> Ochrona czasowa/ konserwacja, obróbka chemiczna
Substancje półstałe	<u>Smary</u> <u>Asfalty, bitumy</u> <u>Tłuszcze roślinne i zwierz.</u> <u>Mydła</u> Pozostałości po środkach rdzochronnych Pozostałości past polerskich i szlifierskich	<u>Ciągnięcie, tłoczenie, konserw.</u> <u>Zanieczyszczenia</u> <u>Ciągnięcie, polerowanie</u> <u>Ciągnięcie</u> Ochrona czasowa, konserwacja Szlifowanie, polerowanie, wygładzanie

c.d. Tablicy 8.8

Substancje stałe	<u>Zgorzelina*</u> <u>Rdza*</u> <u>Warstwy tlenkowe</u> <u>Grafit</u> <u>Żużel i topniki</u> <u>Piasek, kurz, pył</u> <u>Zżywiczone produkty smarne</u> <u>Smary cięgarskie</u> <u>Sole nieorganiczne</u> <u>Ściemiwa</u> <u>Masa formierska</u> <u>Wapno traserskie i kreda</u> <u>Pozostałe powłoki malarskie</u>	<u>Obróbka cieplna/walcowanie</u> <u>Transport, składowanie</u> <u>Obróbka cieplna</u> <u>Smarowanie</u> <u>Spawanie, lutowanie</u> <u>Transport, składowanie,</u> <u>piaskowanie</u> <u>Smarowanie</u> <u>Ciągnienie</u> <u>Obróbka cieplna</u> <u>Szlifowanie, polerowanie</u> <u>Odlewanie</u> <u>Cięcie, spawanie</u> <u>Renowacja</u>
------------------	---	---

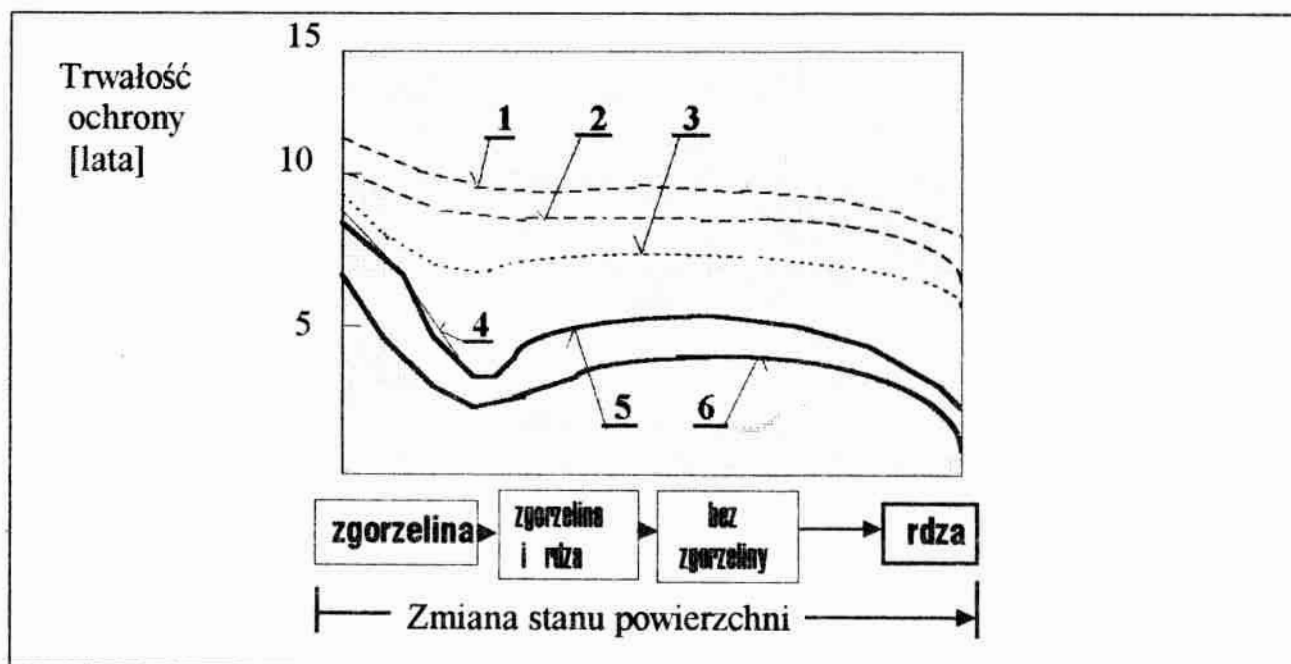
* Uwaga: dotyczy tylko stopów Fe-C

Tablica 8.9. Klasyfikacja metod oczyszczania powierzchni metali (Fe, Zn, Al i ich stopy) do malowania [32, 39]

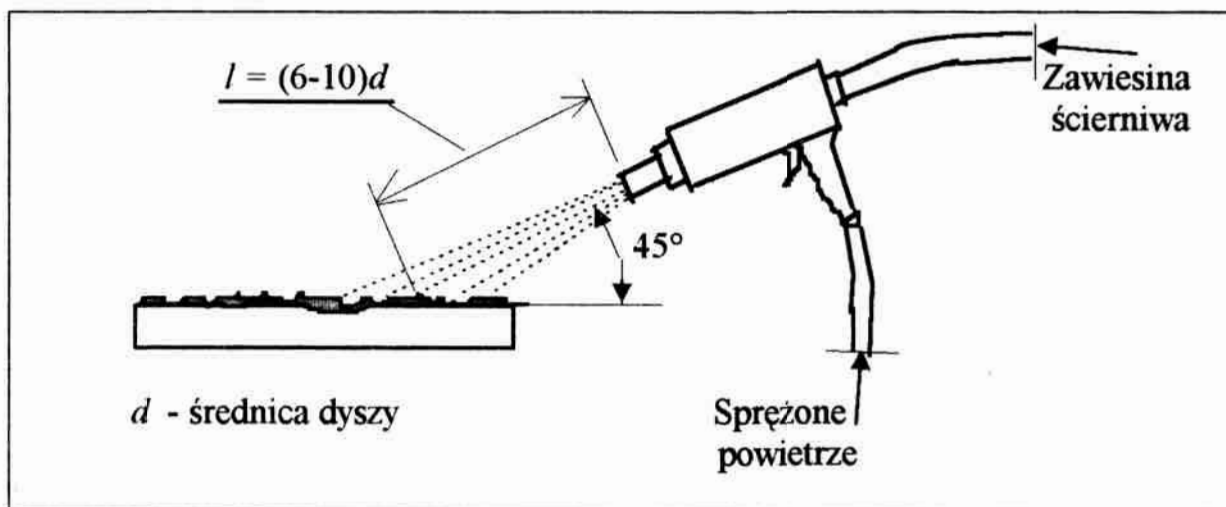
Lp.	Grupa	Metoda oczyszczania
1	Oczyszczanie skrawające	Śrutowanie, piaskowanie, bębnowanie, obróbka luźnym ściemniwem
2	Oczyszczanie skrawająco-ścierne	Szlifowanie, szczotkowanie
3	Oczyszczanie płomieniowe	OP połączone zwykle ze szlifowaniem, młotkowaniem, skrobaniem
4	Oczyszczanie trawiące	Trawienie w kwasach mineralnych, nakładanie past trawiących

c.d. Tablicy 8.9

5	Oczyszczanie zmywające	Odtłuszczenie alkaliczne, odtłuszczenie emulsyjne, odtłuszczenie przy użyciu rozpuszczalników organicznych, oczyszczanie parą wodną, nakładanie <i>striperów</i>
6	Oczyszczanie skrawające z wytwarzaniem powłoki konwersyjnej	Obróbka hydrościerna, obróbka luźnym ścierniwem z jednoczesnym fosforanowaniem
7	Oczyszczanie trawiąco-zmywające	Jednoczesne odtłuszczenie i trawienie
8	Oczyszczanie zmywające z wytwarzaniem powłoki konwersyjnej	Jednoczesne odtłuszczenie i fosforanowanie
9	Oczyszczanie trawiąco-zmywające z wytwarzaniem powłoki konwersyjnej	Jednoczesne trawienie, odtłuszczenie i fosforanowanie



Rys. 8.6. Trwałość ochrony zależnie od metody oczyszczania i stanu powierzchni stali przed oczyszczeniem [39]



Rys. 8.7. Schemat pistoletu do obróbki strumieniowo-ściernej

Zaniedbanie przygotowania powierzchni przed obróbką malowaniem może objawiać się poprzez:

- powstawanie korozji podpowłokowej,
- powstawanie pęcherzy,
- pękanie i łuszczenie się pokrycia,
- odpadanie pokrycia od podłoża,
- zmniejszenie gładkości pokrycia,
- zmniejszenie połysku pokrycia,
- zmianę barwy powłoki,
- niewysychanie pokrycia.

Staranne oczyszczenie powierzchni metalu zapewnia możliwość efektywnego oddziaływania sił, dzięki którym uzyskuje się należytą przyczepność powłoki do podłoża. Przestrzenny zasięg oddziaływania sił wywołujących przyczepność powłok organicznych do metali jest bardzo mały i zanika praktycznie w odległości 5×10^{-6} mm od powierzchni. Dlatego też obecność nawet bardzo cienkiej warstwy oleju, wody lub pyłu powoduje znaczne zmniejszenie albo zanik przyczepności. Z tych względów ważne jest mechaniczne „zakotwiczenie się” powłoki w powierzchnię metalu. Ważnym czynnikiem będzie więc chropowatość podłoża i struktura geometryczna warstwy wierzchniej przygotowywanej powierzchni przedmiotu/obiektu. Zaleca się aby parametr chropowatości powierzchni $R_z < 1/3$ grubości powłoki organicznej, a więc w przypadku najczęściej stosowanych powłok o grubości 120-150 μm , wartość R_z nie powinna przekraczać 40 μm . W praktyce, efektywność oczyszczania powierzchni pod

powłoki malarskie zależy od zastosowanej metody oczyszczania (Tablice 8.5, 8.6, i 8.9) i rodzaju zanieczyszczeń (Tabl. 8.8).

8.11. Przygotowanie wyrobów malarskich do malowania

Wyrób malarski powinien być zgodny co do rodzaju z wyrobem przewidzianym instrukcją technologiczną malowania, a pod względem właściwości powinien odpowiadać wymaganiom normy przedmiotowej i być w okresie czasu objętego gwarancją przez producenta.

Wyroby olejne i syntetyczne, wytwarzane bez dodatków przeciwkożuszeniu, posiadają na powierzchni kożuch żelowanej substancji błonotwórczej. Kożuch taki odcina się od ścianek naczynia ostrym nożem i usuwa się w ten sposób, aby możliwie w całości usunąć go z wyrobu. Resztki zmieszanego z wyrobem kożucha będą ujemnie wpływały na wygląd powłoki.

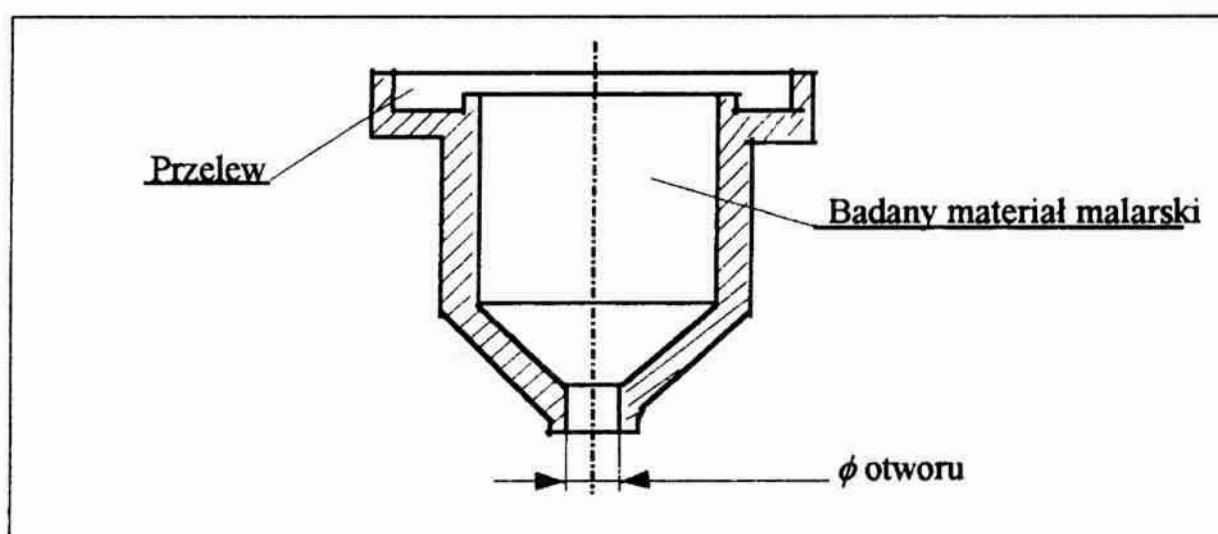
Wszystkie wyroby malarskie wymagają długiego i skutecznego mieszania, gdyż najczęściej na dnie naczynia osadzają się cięższe składniki wyrobu, a na powierzchni zbiera się mieszanina spoiwa i rozpuszczalnika. Kolejnym etapem jest rozcieńczenie wyrobu do lepkości przewidzianej instrukcją malowania, stosując rozcieńczalnik przewidziany przez producenta dla danego wyrobu. W Tablicy 8.10 podano różne rodzaje rozpuszczalników stosowanych dla różnych materiałów malarskich.

W doborze i ocenie lepkości materiałów malarskich stosuje się tzw. *lepkość umowną*, której miarą jest czas wypływu roztworu, żywicy lub materiału malarskiego z kubka wypływowego, podawany w sekundach. Najczęściej stosowanym jest kubek Forda nr 4 (rys. 8.8), o średnicy otworu wypływowego ϕ 4 mm. Dobrze wymieszany wyrób malarski nalewa się do kubka, zatykając wylot palcem, aż do przelania się, co oznacza określoną objętość farby lub lakieru (najczęściej 50 cm³). Następnie odejmuje się palec i włącza się sekundomierz mierząc czas aż do przerwania wypływającego otworem strumienia. Odczytana liczba sekund do tego momentu jest miarą lepkości wyrobu, np. 22 s, 60 s, itp.

Kity szpachlowe po wymieszaniu rozcieńcza się w ten sposób, aby posiadały konsystencję gęstej śmietany. Wyroby wieloskładnikowe, np. farbę

Tablica 8.10. Własności i zastosowanie niektórych rozpuszczalników [32, 39]

Lp.	Rozpuszczalnik	Temperatura wrzenia [°C]	Lotność względem eteru	Zastosowanie
1	Benzyna lakiernicza	160-200	30-40	Lakiery olejne, olejno-żywiczne, bitumiczne, alkidowe, fenolowe
2	Ksylen	137-141	13,5	Lakiery żywiczne, alkidowe, fenolowe, bitumiczne, silikonowe
3	Toluen	110	6,5	Lakiery silikonowe, chlorokauczukowe, alkidowe
4	Aceton	56	1,8	Lakiery epoksydowe, nitrocelulozowe
5	Cykloheksanon	155	40	Do sporządzania rozpuszczalników mieszanych
6	Octan butylu	125	12,5	Do sporządzania rozpuszczalników mieszanych
7	Alkohol butylowy	116	33	Do sporządzania rozpuszczalników mieszanych

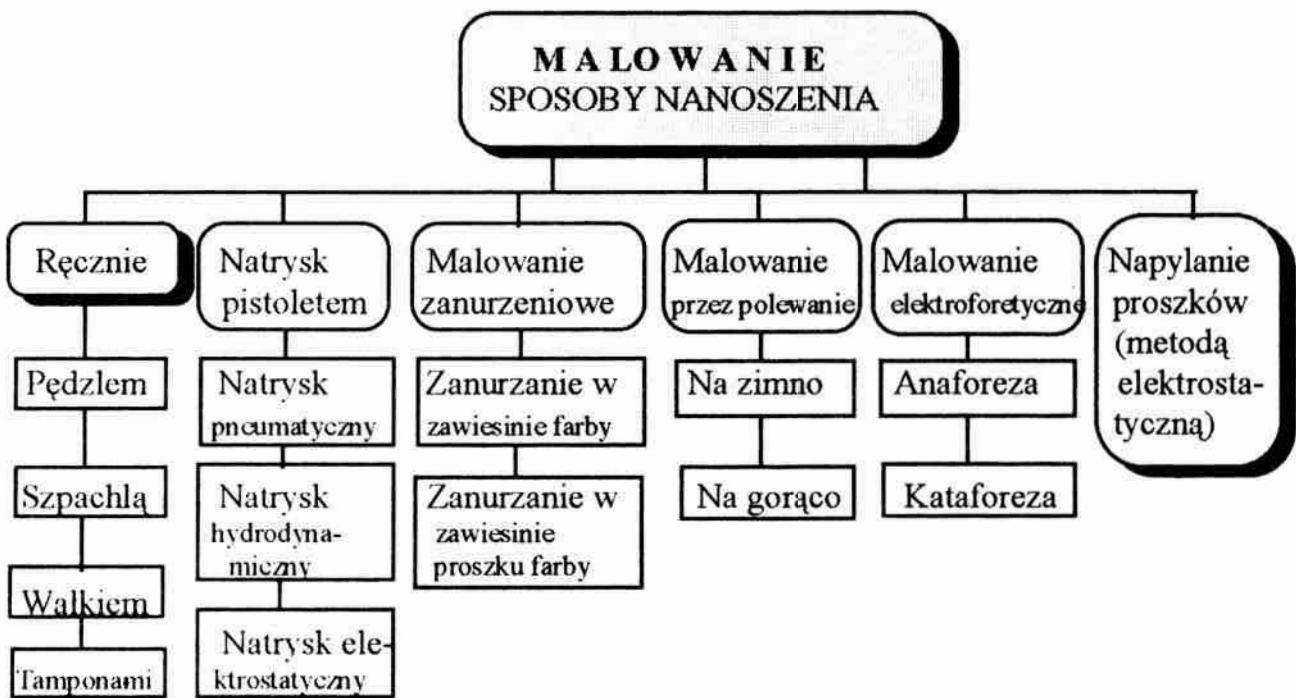


Rys. 8.8. Kubek Forda do pomiaru lepkości umownej

epoksydową i utwardzacz, miesza się bezpośrednio przed użyciem w ilościach przewidzianych przez producenta do jednorazowego zużycia.

8.12. Techniki aplikacyjne

Techniki aplikacyjne obejmują wiele metod nanoszenia wyrobów malarskich i lakierniczych w stanie ciekłym lub sproszkowanym. Powłokę malarską można nanosić ręcznie, natryskiem, przez zanurzenie, przez polewanie, napyłanie farbami proszkowymi, malowanie elektroforetyczne, autoforetyczne, itd. Każdy z tych sposobów nanoszenia powłoki jest wykorzystywany w technice (rys. 8.9). Powłokę nanosi się wielokrotnie na tę samą powierzchnię i po każdej operacji malowania wyrób malarski jest utwardzany, czasem szlifowany przed



Rys. 8.9. Metody nanoszenia powłok malarskich

nałożeniem następnej warstwy, aż do uzyskania wymaganej grubości całego wymalowania (zob. rys. 8.5). Nie przewiduje się nanoszenia powłok malarskich, jeżeli wilgotność względna powietrza przekracza 80% oraz gdy temperatura otoczenia jest niższa niż 5°C. Nie stosuje się także malowania powierzchni nagranych powyżej temperatury 40°C.

8.12.1. Zasady malowania pędzlem

Do malowania nadają wyłącznie pędzle suche i czyste. Na pędzel nabiera się niewielką ilość farby. Farbę olejną lub olejno-żywiczną należy wcierać, szczególnie podkłady rdzochronne, aby dobrze zwilżyć podłoże. Pędzel należy zamoczyć w farbie do 1/3 długości włosa, następnie lekko ocierając farbę o brzeg naczynia, usuwać nadmiar farby znajdującej się na bokach pędzla. Podczas malowania pędzel przyciska się i utrzymuje się nachylony pod kątem 45° do podłoża. Farbę nakłada się pasmami, najpierw w poziomie z lewej strony na prawą, a później w pionie, ciągnąc pędzel z góry na dół. Jest to tzw. malowanie krzyżowe.

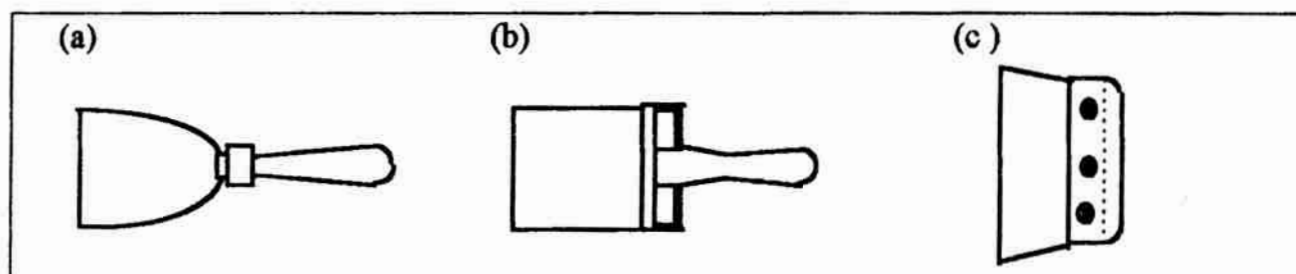
Gdy maluje się elementy o rozwiniętej powierzchni, najpierw maluje się cienką warstwą naroża, śruby, wkręty, nity i inne części wystające, a następnie jeszcze raz całą konstrukcję. Przy malowaniu farbami szybko schnącymi, np. poliwinylowymi, chlorokauczkowymi, itp., najpierw nabiera się na pędzel więcej farby i maluje od razu grubiej, bez powtórnego dotykania pędzlem powierzchni już pomalowanej, gdyż powodowałoby to zniszczenie poprzedniego wymalowania.

8.12.2. Szpachlowanie

Szpachlowaniem nazywa się nanoszenie kitu szpachlowego lub szpachlówki na podłoże w celu wypełnienia oraz wyrównania rys i wgłębień występujących na powierzchni malowanych przedmiotów. Wyschnięta warstwa kitu albo szpachlówki jest poddawana następnie szlifowaniu. Kity szpachlowe nakłada się ręcznie szpachlą (rys. 8.10), natomiast szpachlówki i gruntoszpachlówki natryskiem.

Po doprowadzeniu kitu szpachlowego do odpowiedniej konsystencji „gęstej śmietany”, nabiera się go na sam koniec szpachli i trzymając szpachlę pod kątem 60÷70° rozprowadza go możliwie cienką warstwą po powierzchni. Następną warstwę kitu nakłada się w podobny sposób, po wyschnięciu pierwszej. Szpachlowanie należy starać się przeprowadzać w taki sposób, aby powierzchnia nałożonego kitu była możliwie równa i wyłącznie wypełniała wgłębienia. Kity szpachlowe nakłada się w uzasadnionych przypadkach, gdyż nie wpływają one korzystnie na jakość powłok lakierowych. Warstwa kitu powoduje bowiem obniżenie wytrzymałości mechanicznej pokrycia. Stosowanie kitów we

współczesnych technologiach obróbki malarsko-lakierniczej ogranicza się praktycznie do malowania odlewów i lakierowania *renowacyjnego*.



Rys. 8.10. Szpachle: (a) stalowa trójkątna, (b) stalowa prostokątna, (c) gumowa lub z tworzywa sztucznego [32]

8.12.3. Uszczelnianie i mastykowanie

W wielu wyrobach metalowych poddawanych obróbce malarsko-lakierniczej, jak np. w nadwoziach pojazdów samochodowych, występuje duża liczba złączy blach. Złącza są szczególnie podatne na oddziaływanie czynników korozyjnych i w związku z tym stanowią miejsca zapoczątkowania procesu korozji podczas eksploatacji wyrobu. Do ich antykorozyjnego zabezpieczenia stosuje się odpowiednie środki uszczelniające. Ponadto uszczelnianie przeprowadza się w celu zabezpieczenia złączy przed przenikaniem wody i przedostawaniem się kurzu, a także zapewnienia wymaganego wyglądu pokrycia lakierowego na całej powierzchni malowanego przedmiotu.

Do najczęściej stosowanych środków uszczelniających stosowanych w czasie montażu zalicza się:

- (a) kity do zgrzewania punktowego, otrzymywane z plastizoli, nakładane pistoletem wyciskowym i służące do wewnętrznego uszczelniania powierzchni blach przed zgrzewaniem,
- (b) grunty prądoprzewodzące do wewnętrznego zabezpieczenia połączeń zgrzewanych, наносzone pędzlem lub natryskiem,
- (c) pasty rozprężne — kompozycje plastizolowe lub mieszaniny asfaltu i żywic z dodatkiem substancji spieniających, które wydzielają gaz w podwyższonej temperaturze, nakładane pistoletem wyciskowym,
- (d) plastyczne taśmy uszczelniające wytwarzane z kauczuków syntetycznych, formowane pod naciskiem,
- (e) uszczelki profilowe nakładane ręcznie.

Wymienione powyżej środki stosuje się do wewnętrznego uszczelniania złącz. Zewnętrzne uszczelniania złącz wykonuje się w lakierni, zwykle po operacji gruntowania. Jako środki uszczelniające stosowane są masy bezrozpuszczalnikowe i rozpuszczalnikowe.

Przyszłościowymi materiałami do uszczelniania konstrukcji metalowych są *uszczelniacze anaerobowe*. Wykazują one zdolność samorzutnego utwardzania na zimno bez dostępu powietrza/tlenu, tworząc już po kilku minutach uszczelnienie o pełnej wytrzymałości mechanicznej i odporności na działanie temperatury do ok. 150°C. Uszczelniacze anaerobowe stosuje się obecnie do zabezpieczania połączeń gwintowych przed rozkręcaniem, do uszczelniania pęknięć odlewów, a także złącz zgrzewanych. Drgające elementy blaszane oraz pracujące mechanizmy maszyn stanowią uciążliwe źródło hałasu. W celu obniżenia poziomu hałasu stosuje się materiały głuszące, do których zalicza się m.in. mastyki, zwane też masami głuszącymi lub dźwiękochłonnymi. Mastyki nakłada się w grubej warstwie, do 2 mm, na powierzchnie drgających blach wyrobu metalowego. Niezależnie od działania tłumiącego, powłoki wytwarzane z mastyk spełniają często funkcję antykorozyjną i przeciwerozyjną.

Mastyki używane do ochrony antykorozyjnej, czyli masy antykorozyjno-głuszące, powinny ponadto charakteryzować się odpowiednimi własnościami antykorozyjnymi i wodoodpornością. Masy głuszące otrzymuje się najczęściej z asfaltów oraz plastizoli i organozoli winylowych lub z kompozycji bitumów, kauczuków i żywic alkidowych.

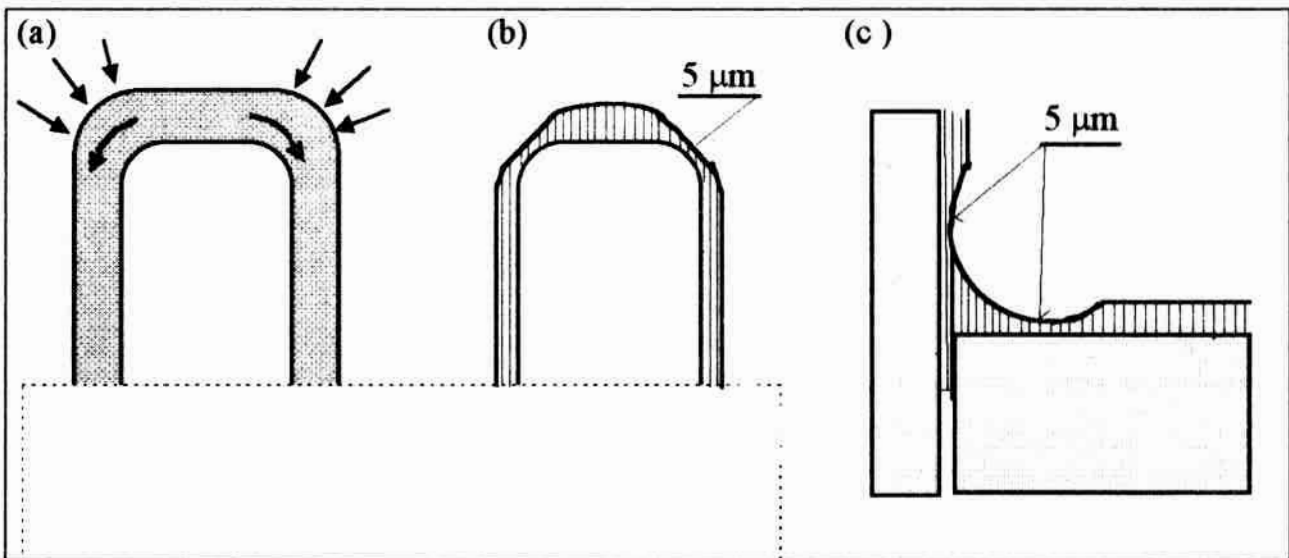
Zależnie od konsystencji masy głuszące nakłada się ręcznie lub specjalnymi pistoletami natryskowymi. Do natrysku stosowane są pompy hydrodynamiczne o dużej wydajności, które czerpią materiał bezpośrednio z beczek. Ze względu na uciążliwość i szkodliwość tych operacji, do nanoszenia mastyk stosuje się roboty przemysłowe/manipulatory lakiernicze.

8.12.4. Malowanie przez zanurzenie

Malowanie przedmiotów o prostych kształtach, pozwalających na swobodne spływanie materiału malarskiego, odbywa się przez zanurzenie przedmiotów do wanny z materiałem malarskim, przetrzymanie ich przez określony czas w wannie, wynurzenie i wysuszenie/wypalenie powłoki po uprzednim obcieku nadmiaru farby. Proces malowania zanurzeniowego charakteryzuje się dużą wydajnością i może być z łatwością zmechanizowany.

Przedmioty powieszony na przenośniku są powoli zanurzane w roztworze farby czy podkładu i po obcieknięciu nadmiaru materiału malarskiego nad specjalną rynną, przenoszone są do suszarni.

Zasadniczą wadą zwykłego malowania zanurzeniowego jest powstawanie zacieków oraz nierównomierna grubość uzyskiwanych powłok (rys. 8.11), uniemożliwiająca położenie pokrycia o dużych wymaganiach dekoracyjnych.

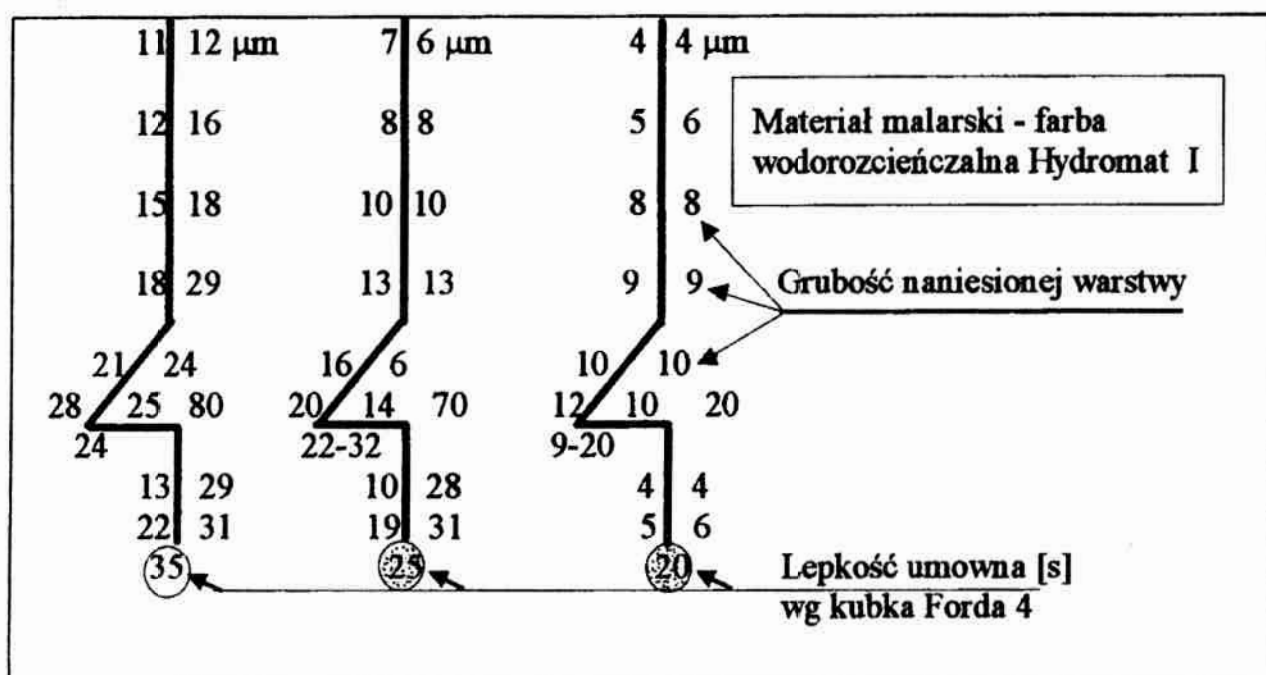


Rys. 8.11. Zjawisko cofania się wymalowania z górnych krawędzi pokrywanego przedmiotu: (a) świeżo nałożone wymalowanie, (b) wysuszona powłoka lakierowa, (c) nierównomierna grubość powłoki malarskiej na złączach na skutek zjawiska cofania się wymalowania

Z tego względu malowanie zanurzeniowe jest stosowane wyłącznie do nakładania powłok o charakterze ochronnym. Po wynurzeniu malowanego przedmiotu następuje obciek i spływanie nadmiaru nałożonej farby. Niekorzystnym zjawiskiem związanym z obciekiem jest zmywanie powłoki, zwłaszcza w kieszeniach, gdzie powstaje atmosfera silnie nasycona parami rozpuszczalnika. Występuje także zjawisko cofania się wymalowania z górnych krawędzi przedmiotu oraz ze złącz, wskutek czego powstaje tam bardzo cienka powłoka o niezadowalających właściwościach ochronnych. Największy rozrzut grubości pokrycia nanoszonego zanurzeniowo występuje podczas malowania przedmiotów z powierzchniami nachylnymi pod różnymi kątami (rys. 8.12).

8.12.5. Malowanie zanurzeniowe — metoda elektroforetyczna

Malowanie elektroforetyczne można traktować jako połączenie konwencjonalnego procesu zanurzeniowego z udziałem prądu elektrycznego. Otrzymywane powłoki 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 .



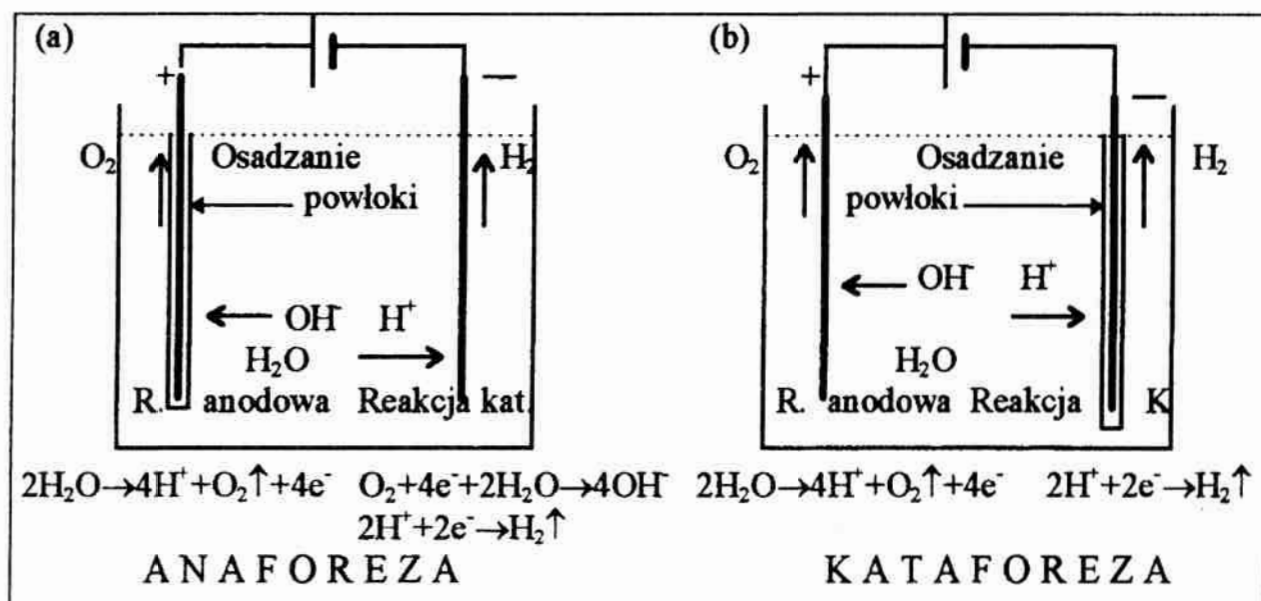
Rys. 8.12. Rozkład grubości powłok nakładanych zanurzeniowo z krajowej farby wodorozcieńczalnej [32]

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.

Zasadę procesu malowania elektroforetycznego pokazano na rys. 8.13. Pod wpływem pola elektrycznego rozpoczyna się ruch koloidowych cząstek farby, czyli *elektroforeza*. Zależnie od ładunku polijonów, ruch



Rys. 8.13. Zasada procesu malowania elektroforetycznego

odbywa się w kierunku anody (anaforeza) lub katody (kataforeza). Wraz z makrocząsteczkami żywicy są przenoszone cząstki pigmentu. Na powierzchni elektrody (przedmiocie) cząstki farby ulegają *koagulacji* wskutek kompensacji ładunku elektrycznego jonami pochodzącymi głównie z procesu *elektrolizy* wody.

W wyniku osadzania się cząstek farby powstaje na przedmiocie powłoka lakierowa. Podstawowe parametry procesu malowania przedstawiono w Tablicy 8.11.

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

Tablica 8.11. Parametry procesu malowania elektroforetycznego [32]

Parametry	Jednostki	ANAFOREZA	KATAFOREZA
Zawartość cząstek stałych w kąpieli	% wag.	10-15	15-20
pH kąpieli	-	7-8,5	5,5-7
Temperatura kąpieli	°C	20-30	16-27
Napięcie prądu	V	100-300	250-350
Czas zanurzenia	min	1,5-3,0	2,0-2,5
Grubość powłoki	µm	20-25	15-20

nie związanych z powłoką pozostałości farby, które zostają wyniesione na wynurzonym przedmiocie.

Tablica 8.12. Porównanie reakcji zachodzących w procesach malowania anaforetycznego i kataforetycznego [32]

Etap	Anaforeza	Kataforeza
Neutralizacja makrocząsteczek żywicy	$R-COOH+NH_3 \rightarrow R-COO^-+NH_4^+$	$R_3-N+CH_3COOH \rightarrow R_3-N^+H+CH_3COO^-$
Reakcje elektrodowe (pokrywany przedmiot)	ANODA	KATODA
a) roztwarzanie podłoża	$Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e^-$	nie zachodzi
b) elektroliza wody	$2H_2O \rightarrow 4H^++O_2+4e^-$	$2H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-+H_2$
Koagulacja żywicy		
a) jonami metalu	$2R-COO^-+Fe^{2+} \rightarrow (R-COO)_2Fe$	nie zachodzi
b) jonami H^+ lub OH^-	$R-COO^-+H^+ \rightarrow R-COOH$	$R_3-N^+H+OH^- \rightarrow R_3-N+H_2O$
Wydzielanie gazu na przeciwelektrodzie	KATODA $2H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-+H_2$ zasada	ANODA $2H_2O \rightarrow 4H^++O_2+4e^-$ kwas

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.

Procesy zachodzące na elektrodach podczas malowania elektroforetycznego podano w Tablicy 8.12.

Obserwowana w praktyce mniejsza grubość powłoki w przestrzeniach trudno dostępnych jest wynikiem zjawiska tzw. „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. Korozyjne zachowanie się powłok anaforycznych i kataroforycznych podano w Tablicy 8.13.

Tablica 8.13. Odporność korozyjna powłok anaforycznych i kataroforycznych (badania w komorze solnej wg ASTM B)

Metal podłoża	Rodzaj powłoki fosforanowej	Czas ekspozycji [godz]	Szerokość ognisk korozyjnych od linii nacięcia [mm]	
			Anaforeza	Katarforeza
Stal	Fosforan cynku	336	0,8	0,4
Stal	Fosforan żelaza	336	1,6	0,4
Stal	Bez powłoki fosforanowej	96	4,8	-
Stal	Bez powłoki fosforanowej	336	-	1,6
cynkowa	Fosforan cynku	336	0,4	0,8
Aluminium	Fosforan cynku	336	0,4	0,4

8.12.6. Malowanie autoforetyczne

Proces malowania autoforetycznego [7, 12, 32], 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 fluorowodór, a utleniaczem — nadtlenek wodoru.

Kąpiel autoforetyczną sporządza się przez rozpuszczenie w wodzie demineralizowanej (przewodność 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 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.

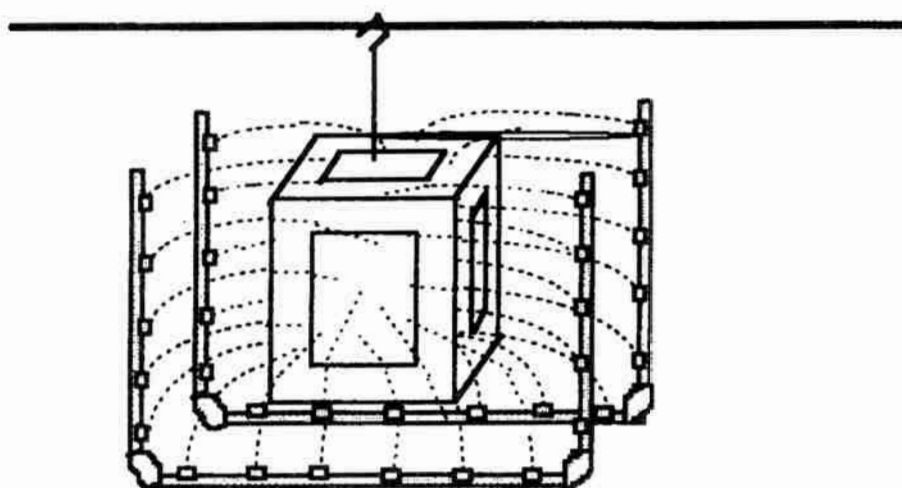
Powłoka osadzona autoforetycznie ma jednakową grubość na całej powierzchni kontaktu z farbą, a różnice w grubości wynoszą do 1 μm . Odporność na korozję otrzymywanych powłok jest zbliżona do odporności powłok uzyskiwanych metodą elektroforetyczną (1000 h w komorze solnej — 3 mm od nacięcia). Zalety metody autoforetycznej to: skrócenie cyklu malowania (brak linii fosforanowania), 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. Jedną z typowych kąpieli do malowania autoforetycznego ma następujący skład:

— lateks o zawartości 54% części stałych	180 kg,
— fluorek żelazowy (FeF_3)	3 kg,
— kwas fluorowodorowy (HF)	2,3 kg,
— pigment (w kolorze czarnym)	5 kg,
— utleniacz - perhydrol (H_2O_2)	0,3÷3 kg,
— woda demineralizowana	do 1 m ³ .

8. 12.7. Malowanie przez polewanie wielostrumieniowe

Proces malowania jest prowadzony w urządzeniu, którego zasadniczymi częściami są strefa/komora polewania i strefa/tunel obcieku. Zawieszony na przenośniku przedmioty przechodzą przez komorę polewania, gdzie z systemu dysz wypływają pod niewielkim ciśnieniem (60÷80 kPa) strumienie materiału malarskiego oblewając przedmiot ze wszystkich stron (rys. 8.14).

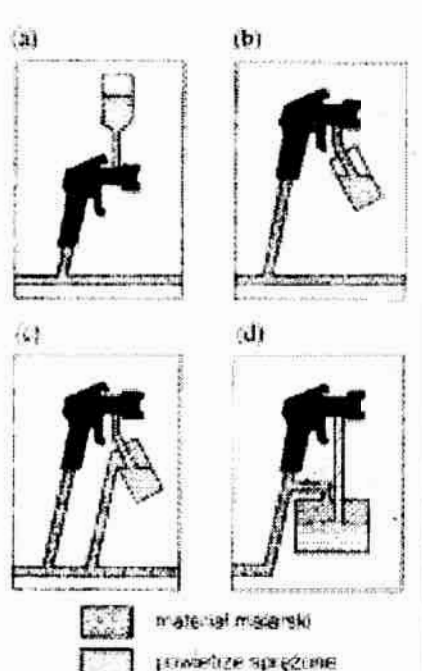


Rys. 8.14. Zasada procesu malowania przez polewanie wielostrumieniowe

Polewanie wielostrumieniowe jest bardzo ekonomiczną metodą nakładania powłok. Stopień wykorzystania farby wynosi tu około 95÷98%, podczas gdy

w malowaniu zanurzeniowym wynosi 75÷85%. Metoda ta pozwala na zmniejszenie zużycia wyrobu lakierowego o 15-25% i około 10-krotne zmniejszenie ilości farby w obiegu (do ok. 1 m³). Wadą metody jest stosunkowo duże zużycie rozpuszczalnika.

Metoda stosowana jest przede wszystkim do gruntowania lub jednowarstwowego pokrywania przedmiotów przestrzennych o średnich i dużych wymiarach gabarytowych, dla których nie jest wymagany duży efekt dekoracyjny pokrycia. grubość powłok uzyskiwanych tą metodą wynosi 15÷30 μm.



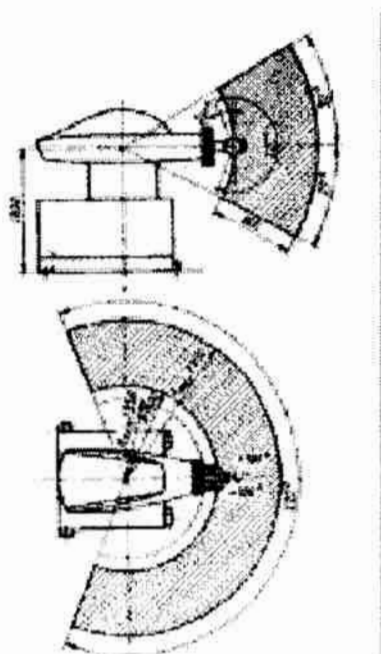
Rys. 8.15. Sposoby zasilania pistoletów lakierniczych: (a) grawitacyjne, (b) podciśnieniowe, (c) ciśnieniowe ze zbiornika zamocowanego do pistoletu, (d) ciśnieniowe z oddzielnego zbiornika [32]

8.12.8. Natryskowe nakładanie powłok

Malowanie natryskowe polega na rozpyleniu/rozproszczeniu materiału malarskiego na drobne cząstki, nadanie im odpowiedniej energii i skierowanie na lakierowaną powierzchnię. Energia rozproszonych cząstek musi być dostatecznie duża, aby przebyły one drogę między przyrządem rozpylającym/pistoletem a pokrywaną powierzchnią a w chwili zetknięcia się z nią ich energia kinetyczna zmieniła się w nacisk statyczny, potrzebny do uzyskania przyczepności cząstek wyrobu do malowanego przedmiotu.

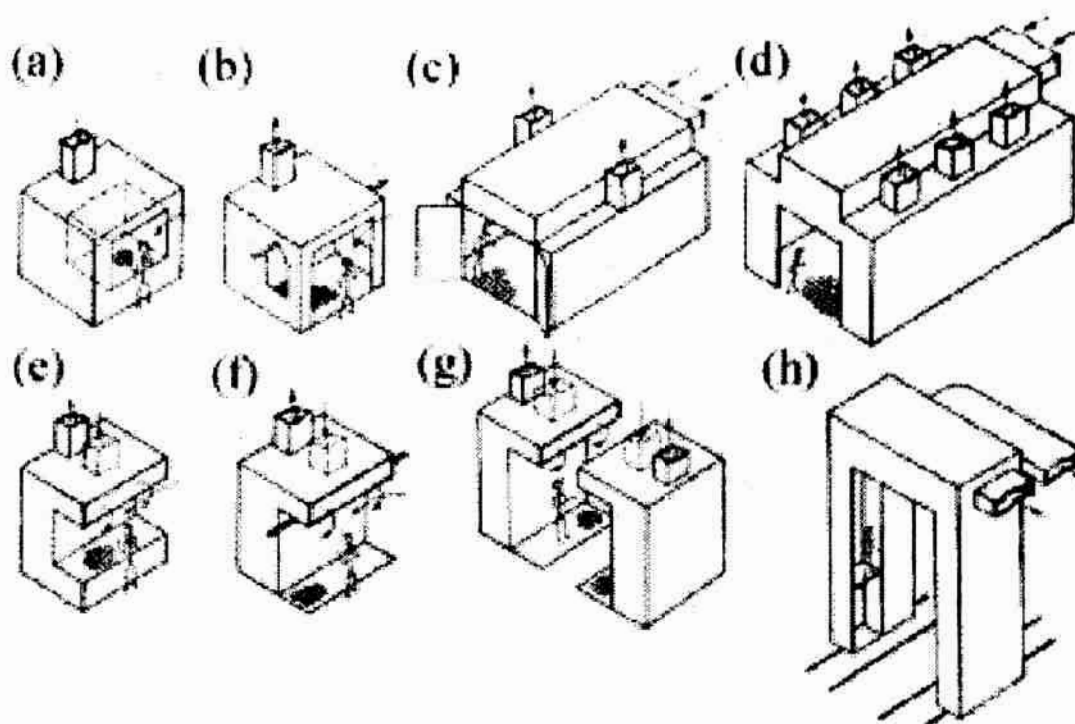
W zależności od sposobu rozpylania wyrobów lakierowych rozróżnia się następujące rodzaje natrysku: pneumatyczny/powietrzny, hydrodynamiczny (bezpowietrzny), elektrostatyczny. Lakierowanie natryskowe może być prowadzone materiałami malarskimi o temperaturze pokojowej (natrysk na zimno) lub podgrzany (natrysk na gorąco).

Pistolety do natrysku ręcznego różnią się sposobem zasilania materiałem malarskim (rys. 8.15). W liniach produkcyjnych, w których maluje się dużą liczbę wyrobów standardowych stosowane są pistolety do natrysku automatycznego. Wykorzystuje się wówczas roboty przemysłowe, którego przykład podano na rys. 8.16.



Rys. 8.16. Schemat ruchów ramienia roboczego robota typu RIMP-100 [32]

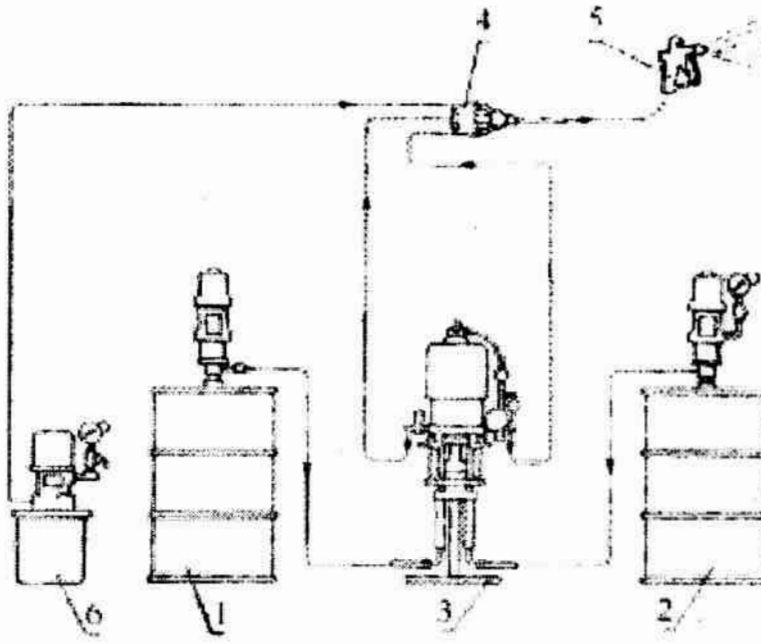
Podczas malowania natryskiem, szczególnie pneumatycznym, część rozproszonego w powietrzu materiału malarskiego wskutek odbicia od malowanej powierzchni i zawirowania powietrza unosi się w otoczeniu stanowiska pracy. Z tych powodów, niezbędne jest stosowanie urządzeń zwanych *kabinami malarskimi*, które zapewniają dobrą jakość powłok malarskich, bezpieczne warunki pracy malarza, ochronę atmosfery wewnątrz i na zewnątrz malarni (rys. 8.17).



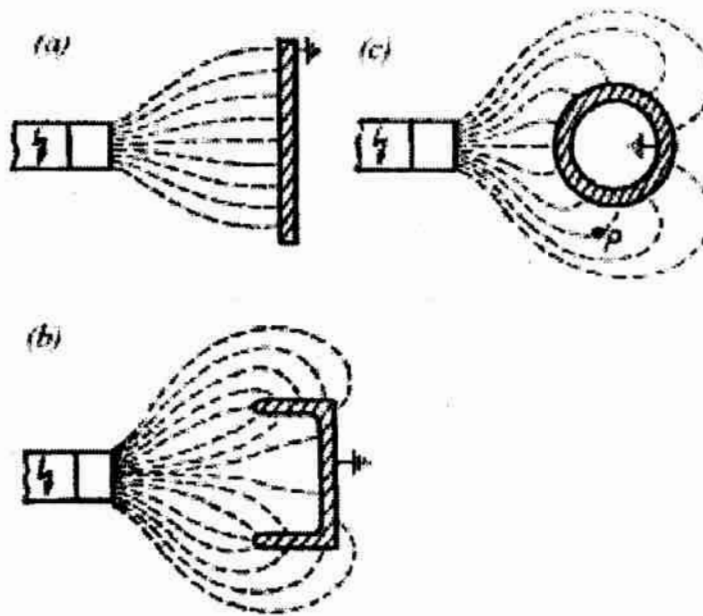
Rys. 8.17. Rodzaje kabin malarskich: (a) wnękowa niezagłębiona, (b) wnękowa zagłębiona, (c) komorowa, (d) tunelowa, (e) jednostronna niezagłębiona, (f) jednostronna zagłębiona, (g) otwarta, (h) bramowa [32]

Przy malowaniu hydrodynamicznym, zwanym też wysokociśnieniowym lub bezpowietrznym, rozpylanie materiału malarskiego następuje na zupełnie innej zasadzie, materiał malarski nie styka się ze strumieniem sprężonego powietrza, lecz w wyniku bardzo szybkiego przepływu wyrobu malarskiego przez specjalną dyszę. Można tą metodą rozpylać ciecze jednorodne, spełniające równanie lepkości Newtona, jak i ciecze niejednorodne — nie spełniające tego prawa, np. materiały malarskie. Przykład urządzenia do hydrodynamicznego natrysku materiałów dwuskładnikowych (proporcje podawania poszczególnych składników uzyskuje się przez odpowiedni dobór cylindrów pomp) podano na rys. 8.18.

Lakierowanie metodą *natrysku elektrostatycznego* polega na rozproszeniu cząstek i skierowaniu ich wzdłuż linii sił pola elektrycznego na pokrywany przedmiot. Procesy te odbywają się częściowo lub całkowicie za pośrednictwem sił pola elektrycznego (rys. 8.19). Urządzenie rozpylające materiał (atomizer) jest podłączone do źródła prądu stałego wysokiego napięcia o ujemnym potencjale, co powoduje wytworzenie pola elektrycznego między atomizerem a przedmiotem.



Rys. 8.18. Urządzenie do hydrodynamicznego natrysku materiałów dwuskładnikowych: 1,2 - zbiorniki z pompami podającymi poszczególne składniki, 3 - pompa proporcjonalna, 4 - kolektor, 5 - pistolet, 6 - zbiornik na rozpuszczalnik z pompą do przemywania kolektora i pistoletu [32]



Rys. 8.19. Ukształtowanie linii natężenia pola elektrycznego podczas malowania przedmiotów o różnym kształcie (a, b, c) [32]

W wyniku uziemienia przedmiot staje się drugą, dodatnią elektrodą pola elektrycznego i jest obejmowany przez linie sił pola.

Największą zaletą natrysku elektrostatycznego są znacznie mniejsze straty wyrobu lakierowego niż w innych metodach natryskowego nanoszenia powłok. Wykorzystanie materiału malarskiego w różnych metodach malowania podano w Tabelicy 8.14.

Tablica 8.14. Wykorzystanie materiału malarskiego w różnych metodach malowania [12, 32]

Metoda malowania	Wykorzystanie materiału [%]
Natrysk pneumatyczny	40÷50
Natrysk hydrodynamiczny	60÷70
Natrysk elektrostatyczny „czysty”	85÷95
Natrysk elektrostatyczno-powietrzny	75÷80
Natrysk elektrostatyczno-hydrodynamiczny	65÷70
Elektrostatyczne pokrywanie proszkami	70÷90*
Malowanie zanurzeniowe	75÷85
Malowanie przez polewanie wielostrumieniowe	95÷98
Malowanie elektroforetyczne	ponad 90**
Ciągle malowanie taśm metalowych	95÷98

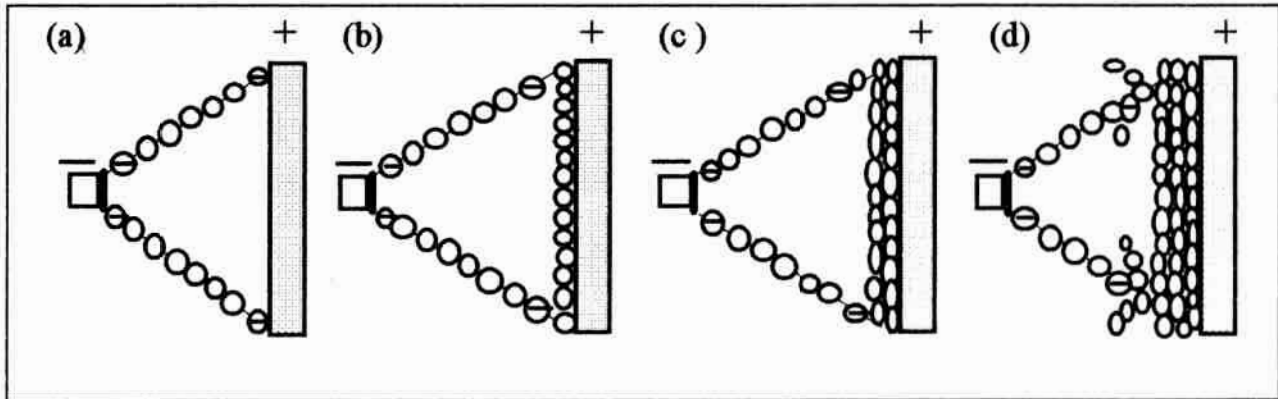
* przy jednorazowym napyleniu stosowanie odzysku umożliwia zwiększenie wykorzystania materiału do 97÷98%,

**98÷99% przy stosowaniu ultrafiltracji.

8.12.9. Elektrostatyczne pokrywanie proszkami

Proces elektrostatycznego pokrywania proszkami/farbami proszkowymi polega na wytworzeniu pomiędzy powlekanym przedmiotem a urządzeniem rozpylającym pola elektrycznego, w którym następuje przenoszenie naelektryzowanych cząstek farby proszkowej do uziemionego przedmiotu. Zjawiska elektrostatycznego ładowania, rozpraszania i przenoszenia cząstek proszku są podobne do analogicznych zjawisk występujących przy

elektrostatycznym natrysku ciekłych materiałów malarskich. Nie ma podobieństwa podczas osadzania materiału powłokowego na powierzchni pokrywanego przedmiotu (rys. 8.20).



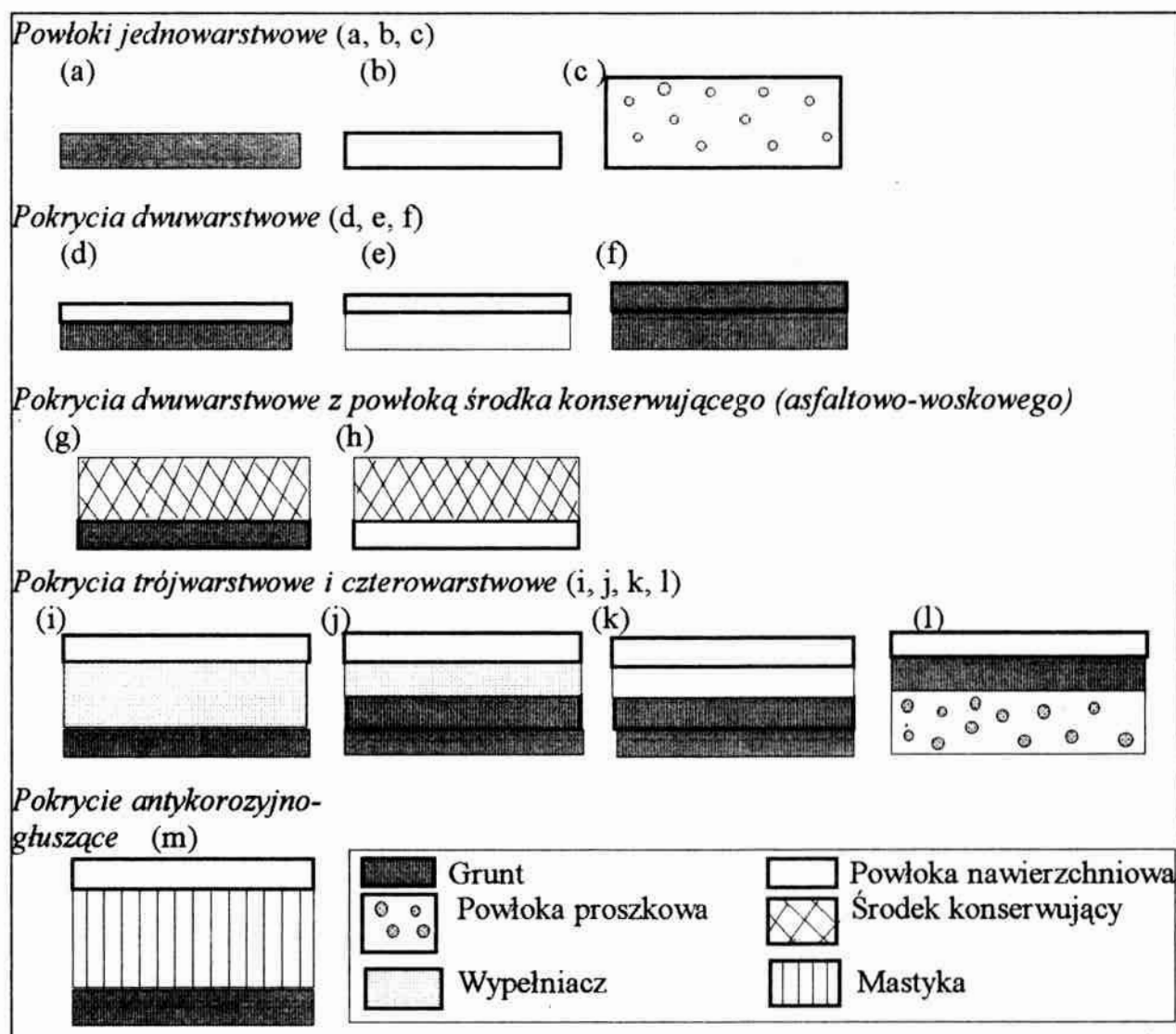
Rys. 8.20. Schemat procesu tworzenia się warstwy proszku przy nanoszeniu elektrostatycznym: (a) ruch naładowanych ujemnie cząstek w kierunku pokrywanego przedmiotu, (b) tworzenie się jednowarstwowej powłoki, (c) tworzenie kolejnych warstw na przedmiocie, (d) odpychanie cząstek proszku od przedmiotu [32]

W przypadku ciekłych materiałów malarskich osadzone cząstki lakieru przekazują swój ładunek elektryczny uziemionemu przedmiotowi, natomiast cząstki stałej farby proszkowej utrzymują prawie w całości uzyskany ładunek nawet po wyeliminowaniu pola elektrycznego. Dzięki temu osadzone cząstki proszku wykazują bardzo dobrą przyczepność do powierzchni powlekanego przedmiotu, którą utrzymują do czasu rozładowania nasyconej warstwy (do kilkunastu minut). Istnieje więc możliwość transportu pokrywanych przedmiotów do suszarki, gdzie zachodzi uplastycznianie i utwardzenie powłoki proszkowej.

8.12.10. Budowa pokryć malarskich

Budowę pokryć malarskich warto prześledzić na przykładzie pojazdów samochodowych, gdzie stosuje się różne metody aplikacyjne i, w zależności od funkcji i przeznaczenia elementu, grubość pokrycia malarskiego wynosi od 10 μm do ok. 1,5 mm. Rodzaje pokryć lakierowych pokazano na rys. 8.21.

Powłoki gruntowe jednowarstwowe (rys. 8.21a) stosuje się w lakiernictwie jako pojedyncze warstwy antykorozyjne. Ze względu na stosunkowo niewielką grubość (10÷25 μm) nie zapewniają one skutecznego zabezpieczenia metalu przed korozją, jak również nie dają należytego efektu dekoracyjnego.



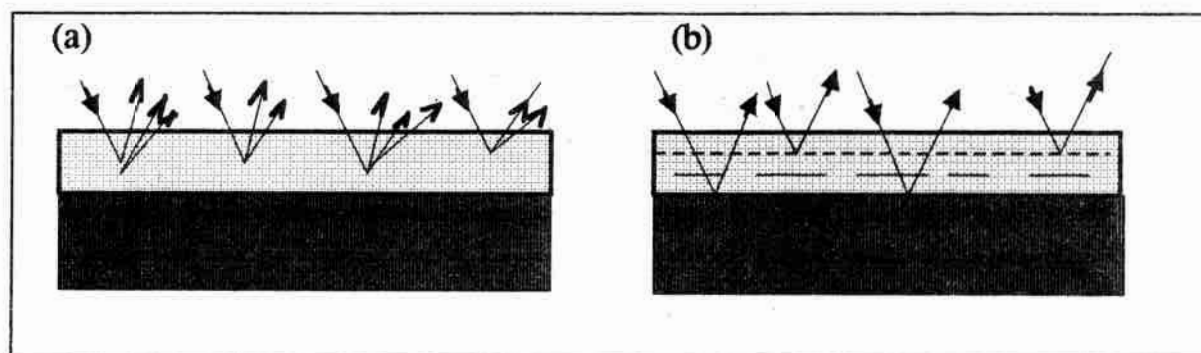
Rys. 8.21. Rodzaje pokryć lakierowych (stosowanych w pojazdach samochodowych) [7]

Powłoki dwuwarstwowe są zbudowane najczęściej z warstwy gruntowej i dekoracyjnej powłoki nawierzchniowej (rys. 8.21d) lub z dwóch powłok nawierzchniowych — jako dwuwarstwowe pokrycie dekoracyjne (rys. 8.21e). W obu przypadkach grubość pokrycia wynosi od 30 do 50 μm . Oprócz cech dekoracyjnych, pokrycia te odznaczają się zadowalającą odpornością korozyjną.

Jednowarstwowa powłoka gruntowa nałożona elektroforetycznie na trudno dostępnych powierzchniach konstrukcji nie daje efektywnego zabezpieczenia przed korozją, dlatego zabezpiecza się jądodatkowo warstwą środka konserwującego (rys. 8.21g). W podobny sposób podwyższa się skuteczność zabezpieczenia antykorozyjnego elementów zawieszenia samochodu pokrytych

jednowarstwową powłoką nawierzchniową, wprowadzając dodatkową warstwę środka konserwującego typu asfaltowo-woskowego (rys. 8.21h).

Wielowarstwowe pokrycia ochronno-dekoracyjne (rys. 8.21i,j,k,l) odznaczają się dobrymi walorami dekoracyjnymi, głównie dużym połyskiem. Wykazują one poza tym bardzo dobrą odporność na działanie czynników atmosferycznych w czasie eksploatacji pojazdu. Pokrycia te mogą być zbudowane z jednej lub z dwóch powłok dekoracyjnych nawierzchniowych. Grubość ich dochodzi do 100 μm . Przez zastosowanie odpowiedniego pigmentu metalowego, odbijanie światła przez powłokę z ułożonym w niej pyłem aluminiowym następuje tylko w jednym kierunku, co stwarza optyczne wrażenie odblasku na skutek kierunkowego zwiększenia natężenia odbitego światła (rys. 8.22). Dodatkowo, kombinację pyłu aluminiowego z barwnymi pigmentami organicznymi uzyskuje się efekty polichromatyczne.



Rys. 8.22. Schemat odbijania światła przez powłoki lakierowe: (a) powłoka bez pigmentu (Al), (b) powłoka z efektem metalicznym [7]

Pokrycia antykorozyjno-głuszące (rys. 8.21m) stanowią kombinację powłoki gruntu, powłoki nawierzchniowej oraz warstwy mastyki o grubości 1÷1,5 mm. Są one stosowane do ochrony antykorozyjnej, a zarazem do wygłuszenia dolnych części pojazdu.

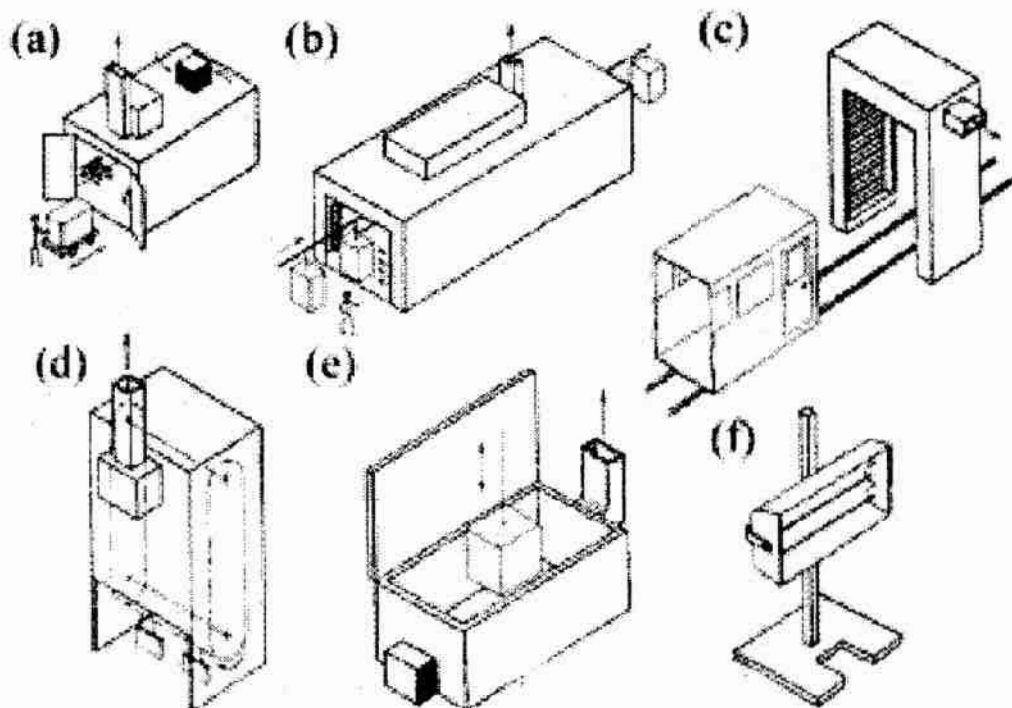
8.13. Utwardzanie powłok malarskich

Utwardzanie nałożonej powłoki odbywa się poprzez wysychanie fizyczne — odparowywanie zawartego w wyrobie malarskim rozpuszczalnika, przez reakcję chemiczną substancji błonotwórczej z tlenem czy utwardzaczem lub przez schnięcie — sieciowanie w podwyższonej temperaturze (zob. rozdz. 7.1).

Suszenie prowadzi się w celu nadania pokryciu lub powłoce założonych właściwości użytkowych. Wyróżnić można następujące metody suszenia powłok malarskich:

- suszenie w temperaturze otoczenia, w warunkach naturalnych,
- suszenie konwekcyjne,
- suszenie promiennikowe wykorzystujące promieniowanie podczerwone,
- suszenie promiennikowe wykorzystujące promieniowanie nadfioletowe,
- suszenie indukcyjne,
- utwardzanie strumieniem elektronów (radiacyjne),
- inne metody suszenia, np. powłok krystalicznych i marszczonych; spiekanie — stapianie i utwardzanie powłok proszkowych.

Materiały malarskie wymagające wyłącznie odparowania rozpuszczalników mogą być suszone w temperaturze otoczenia, bez stosowania specjalnych urządzeń suszarniczych, lub w podwyższonych temperaturach — w suszarkach malarskich. Większość stosowanych w warunkach przemysłowych materiałów malarskich ze względu na właściwości termoutwardzalne wymaga suszenia w podwyższonych temperaturach, a więc w specjalnych urządzeniach suszarniczych (rys. 8.23).



Rys. 8.23. Najczęściej stosowane rodzaje suszarek malarskich: (a) komorowa, (b) tunelowa, (c) bramowa, (d) wieżowa, (e) wannowa, (f) ekranowa [32]

8.14. Powłoki z tworzyw sztucznych

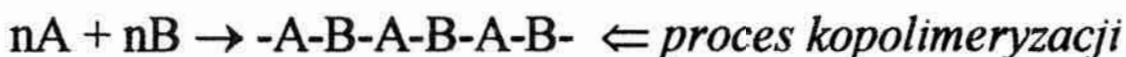
8.14.1. Informacje wstępne

Powłoki ochronne z tworzyw sztucznych mają za zadanie izolację metalowych powierzchni od korozyjnego działania środowiska. Głównym użytkownikiem powłok z tworzyw sztucznych jest przemysł chemiczny, spożywczy i elektromaszynowy. Powłoki z tworzyw sztucznych stosuje się głównie do izolacji rur, przewodów, zbiorników, armatury, itd.

Powłoki z tworzyw sztucznych prezentują wiele zalet, takich jak:

- duża odporność na korozyjne działanie czynników atmosferycznych, wody, oraz wielu środków chemicznych,
- dobre własności izolacyjne, zabezpieczające przed działaniem prądu elektrycznego, w tym także prądów błądzących wywołujących ogniwa korozyjne w metalowych rurociągach podziemnych,
- dobre własności mechaniczne, szczególnie wysoka elastyczność i odporność na uderzenia,
- mała ścieralność i małe opory tarcia,
- nieszkodliwe oddziaływanie na metal podłoża jak i na stykające się z taką powłoką środowiska, np. środki spożywcze, żywe organizmy, itp.

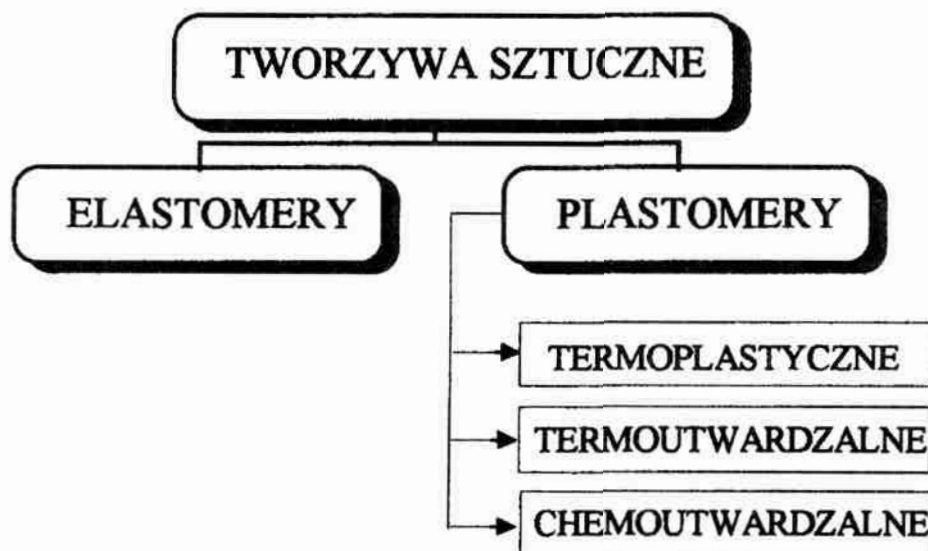
Na powłoki stosuje się różnego rodzaju tworzywa: termoplastyczne, termoutwardzalne i chemoutwardzalne. Tworzywa sztuczne są to organiczne związki wielkocząsteczkowe otrzymywane w wyniku reakcji chemicznych: polikondensacji, polimeryzacji i poliaddycji (rys. 8.24).



Rys. 8.24. Schematy reakcji syntezy polimerów

Polikondensacja polega na łączeniu się wielu cząsteczek w jeden wielkocząsteczkowy polikondensat, z wydzieleniem produktu ubocznego w postaci wody, alkoholu, amoniaku itd. Produktem polikondensacji są np. żywice termoutwardzalne, jak fenolowo-formaldehydowe, melaminowe, itp., a także tworzywa termoplastyczne, jak np. poliamidy.

Polimeryzacja polega na łączeniu się wielu cząsteczek o niskiej masie cząsteczkowej, tzw. merów w wielkocząsteczkowy polimer, składający się z tysięcy lub więcej połączonych ze sobą merów. Oprócz polimeryzacji jednakowych cząsteczek występuje także polimeryzacja różnych merów, tzw. kopolimeryzacja, jak np. tworzywa ABS — kopolimer akrylobutadienowo-styrenowy.



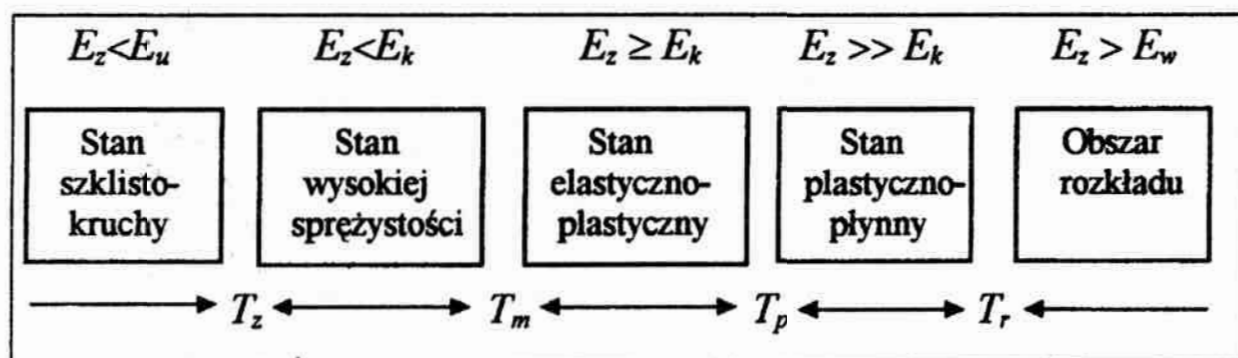
Rys. 8.25. Podział tworzyw sztucznych

Elastomery to tworzywa (rys. 8.25), które w temperaturze pokojowej wykazują wydłużenie przekraczające 100%. Przykładami elastomerów są liczne odmiany kauczuków oraz poliizobutyleny.

Plastomery są to tworzywa, których wydłużenie jest mniejsze od 100%. Dzieli się je na:

- (1) termoplasty, które podczas ogrzewania przechodzą ze stanu sprężystego w stan elasto-plastyczny i plastyczno-płynny i należą do nich takie tworzywa jak: polietylen, polipropylen, polistyren, polimetakrylan metylu, poliamidy, poliwęglany itd.;

- (2) termoutwardzalne, tzw. duroplasty, które w stanie dostawy zawierają nieprzereagowane grupy czynne, reagujące podczas ogrzewania; termoutwardzalne polimery podczas ogrzewania zachowują się tak jak termoplasty, tj. mięknią, a następnie na skutek reakcji chemicznej, przyspieszonej pod wpływem energii cieplnej, nieodwracalnie twardnieją;
- (3) chemoutwardzalne, również posiadają początkowo czynne grupy funkcyjne, które po wprowadzeniu do nich odpowiednich związków chemicznych, tzw. *utwardzaczy* — z lepkich cieczy przechodzą nieodwracalnie w stan wysokiej sprężystości; są to żywice epoksydowe i poliestrowe.



Rys. 8.26. Schemat stanów fizycznych termoplastu: E_z - energia zewnętrzna, E_k - energia kohezji między makrocząsteczkami, E_u - energia uporządkowania krystalicznego, E_w - energia wiązania między atomami w cząsteczkach C-C i C-H; T_z - temperatura zeszklenia, T_m - temperatura mięknięcia, T_p - temperatura płynięcia, T_r - temperatura rozkładu tworzywa [39]

Istotne zmiany własności tworzyw (rys. 8.26), szczególnie termoplastów i termoutwardzalnych, zachodzą pod wpływem energii cieplnej doprowadzanej z zewnątrz. Energia ta może być większa lub mniejsza od energii kohezji występującej w tworzywie między mikrocząsteczkami polimerów i w zależności od tego tworzywo znajduje się w różnym stanie fizycznym. Od tego zależą własności mechaniczne tworzywa. Wskazuje to na temperaturę eksploatacji tworzywa. Tworzywa termoplastyczne mogą być eksploatowane w temperaturach wyższych od T_z i niższych od T_m a przetwarzane w zakresie temperatur między T_p a T_r .

Tworzywa te mogą być stosowane w postaci proszków, past — plastizoli i organozoli, ciekłej żywicy albo roztworu w rozcieńczalniku organicznym.

Oprócz roztworów, past i proszków stosuje się także folię i powłoki wykonane z żywicy zbrojonej włóknem szklanym.

Ważną właściwością powłok, szczególnie z tworzyw sztucznych, jest ich przyczepność do podłoża. W tym celu stosuje się wiele zabiegów, aby połączenie powłoki z podłożem, gwarantujące jego ochronę, było jak największe. Przyczepność powłoki zależy od wielkości adhezji, tj. siły równoważnej sile potrzebnej do oddzielenia powłoki od podłoża.

Poza operacjami przygotowania powierzchni, mechanicznego i chemicznego oczyszczania, istotne znaczenie dla jakości otrzymywanych powłok ma także kształt powlekanego przedmiotu. Duży skurcz tworzywa i specyfika tego typu obróbki powierzchniowej nakłada pewne wymagania dotyczące konstrukcji powlekanych przedmiotów i elementów.

8.14.2. Metoda zanurzeniowa nanoszenia powłok z tworzyw sztucznych

Jest kilka metod nanoszenia powłok z tworzyw sztucznych. Są to metody: zanurzeniowa, fluidyzacyjna, napyłania elektrostatycznego i natryskiwania płomieniowego i bezpłomieniowego.

W metodzie *zanurzeniowej*, na oczyszczonej powierzchni metalu nakłada się najpierw warstwę podkładową. Warstwa ta ma na celu polepszenie przyczepności powłoki z tworzywa do podłoża. przy powłokach z PCW jako warstwę podkładową można stosować roztwory 20÷30% kopolimeru chlorku i octanu winylu, lub roztwory żywic fenolowo-formaldehydowych, epoksydowych, czy też poliuretanowych w rozpuszczalnikach.

Tak przygotowane przedmioty podgrzewa się do temperatury 150÷250°C i zanurza powoli w tworzywie przygotowanym w postaci pasty.

Rozróżnia się następujące rodzaje past, zależnie od składników ośrodka rozpraszającego:

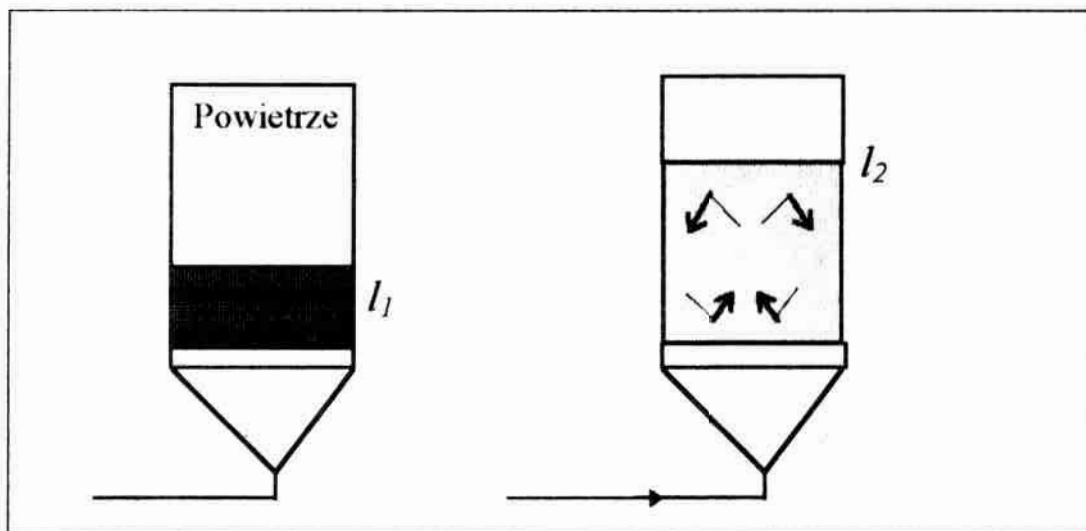
- plastizole, są to polimery lub kopolimery winylowe, dyspergowane w ośrodku składającym się z nietlotnych plastyfikatorów z dodatkiem pigmentów, stabilizatorów i środków zwilżających,
- organozole, czyli pasty zawierające polimery lub kopolimery winylowe oraz obok zmiękczaczy nietlotnych również lotne ciecze organiczne dodawane w celu uzyskania pożądanej lepkości,
- plastizele, są to pasty o składzie plastizoli z dodatkiem środków żelujących, stosowane do powlekania lub impregnowania

nośników tkanin, arkuszy papieru itd., oraz do formowania przez odlewanie lub prasowanie.

Po kilkunastosekundowym zanurzeniu, wyjmuje się przedmiot z powłoką i poddaje procesowi żelowania. Żelowanie polega na wygrzewaniu uzyskanej powłoki w suszarce w temperaturze $180\div 190^{\circ}\text{C}$ w czasie $30\div 60$ minut. W trakcie tej operacji następuje połączenie w jedną mieszaninę cząstek polimeru, pigmentu i zmiękczacza tak, że po ostygnięciu uzyskuje się jednorodną elastyczną powłokę.

W ten sposób uzyskuje się powłoki o grubości $1\div 2$ mm, głównie ze zmiękczonego PCW, które stosuje się w technice na wieszaki galwaniczne, mieszadła, części przewodzące prąd elektryczny, a nawet takie elastyczne elementy, jak grubsze sprężyny itp. Są to elementy o skomplikowanej lub mocno rozwiniętej powierzchni, grubych ściankach itp.

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 zawieszynie 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 (złoże fluidalne).

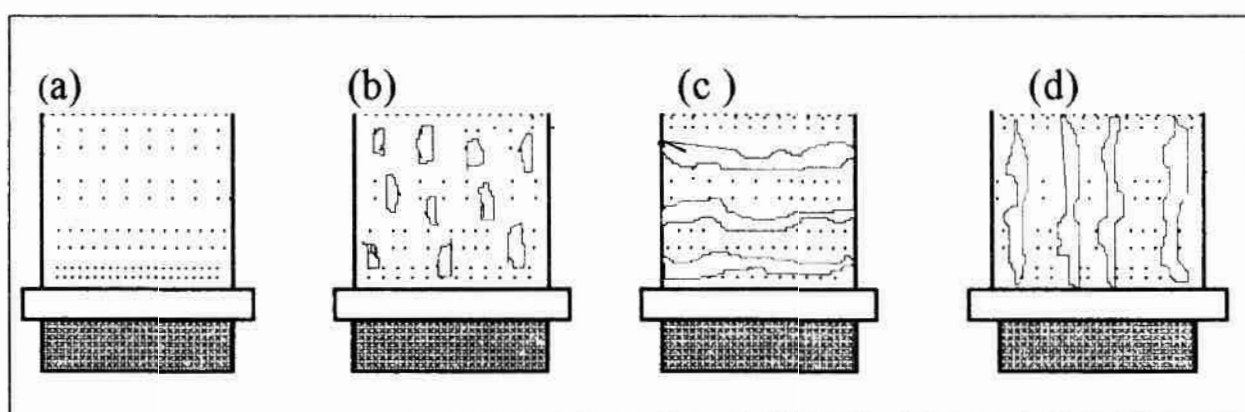


Rys. 8.27. Schemat powstawania zawiesziny proszku: l_1 - wysokość warstwy proszku, l_2 - grubość wysokość zawiesziny

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. 8.27).

Strumień gazu doprowadzony do naczynia przechodząc przez porowate dno ulega rozdzieleniu 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 rozdzielenia się warstwy i *kanalowania* (rys. 8.28).



Rys. 7.28. Zakłócenia fluidyzacji: (a) segregacja, (b) pęcherze, (c) rozwarstwienia, (d) kanalowanie

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

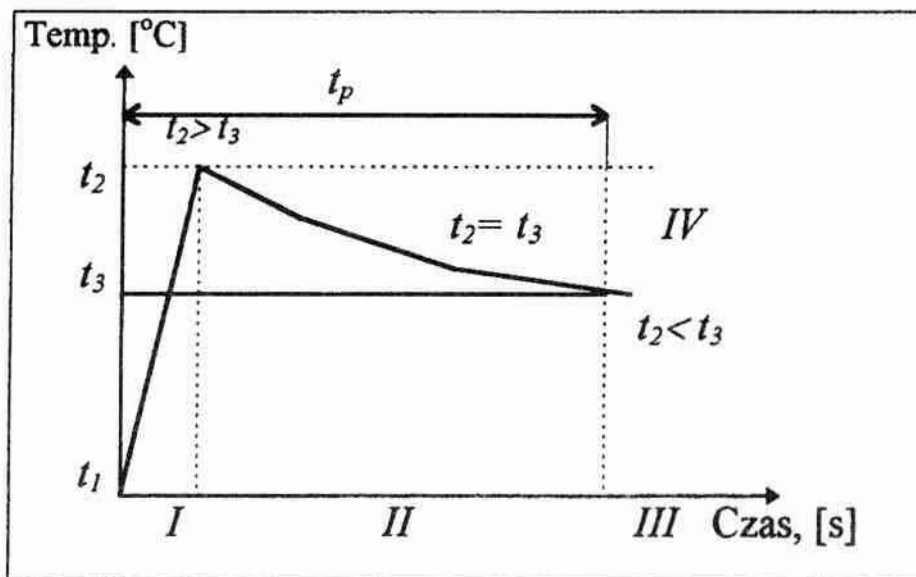
W tworzeniu się powłoki można wyodrębnić trzy etapy:

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.

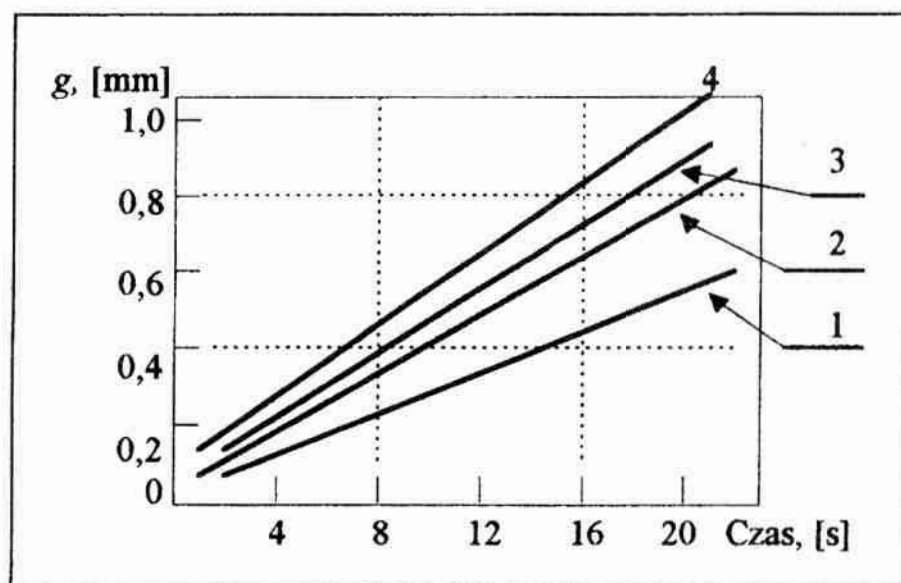
Czas tworzenia się powłoki można pokazać na wykresie (rys. 8.29). Na rys. 8.29 pokazano wyżej wymienione 3 etapy spiekania, natomiast IV oznacza termiczną granicę tworzenia się powłoki. Na obniżenie temperatury powłoki wpływa przede wszystkim wzrost grubości warstwy ograniczającej przepływ ciepła z przedmiotu 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.



Rys. 8.29. 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

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.

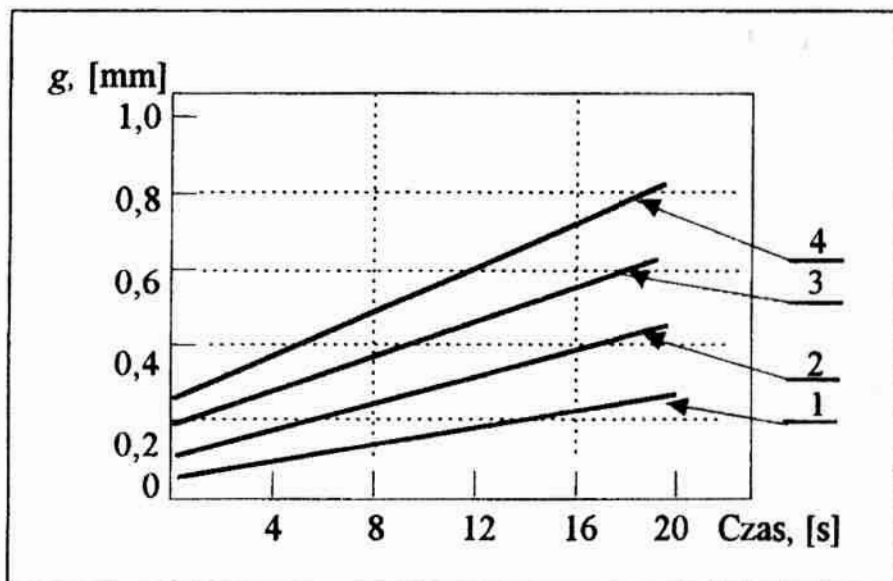
Temperatura, do jakiej należy podgrzać przedmiot/podłoże zależy od żądanej grubości warstwy, granulacji i gatunku proszku. W przypadku zbyt niskiej temperatury występuje zła przyczepność powłoki do podłoża oraz złe wzajemne połączenie cząstek ze sobą. Powłoka jest wówczas niejednorodna. Przy podgrzaniu 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. 8.30).



Rys. 8.30. Wykres powlekania polietylenu mg: g - grubość powłoki; temperatura podłoża 1 - 200°C, 2 - 240°C, 3 - 280°C, 4 - 320°C

Na rys. 8.31 podano przebieg narastania powłoki poliamidowej w funkcji czasu zanurzenia i temperatury podgrzewania.

Zalecane parametry powlekania fluidyzacyjnego podano w Tabelicy 8.15.



Rys. 8.31. Wykres powlekania poliamidu: g - grubość powłoki; temperatura podłoża 1 - 260 °C, 2 - 340 °C, 3 - 400 °C, 4 - 450 °C

Tablica 8.15. Zalecane parametry procesu technologicznego pokrywania przedmiotów metalowych metodą fluidyzacyjną

L.p	Tworzywo powłokowe	Temperatura podgrzewania podłoża [°C]	Czas zanurzenia w zawieszynie tworzywa [s]	Temperatura żelowania [°C]	Czas żelowania [min]
1	PCW	250-300	3-30	Ciepło zmagazynowane w powlekanym przedmiocie	Ok. 5 min i po tym czasie ochłodzić w wodzie
2	Polietylen — mała gęstość	200-300	3-30	130-150	5-10
3	Polietylen — duża gęstość	280-380	3-30	130-150	5-10
4	Poliamid	280-380	3-30	200	5-10
5	Volfalefk 302 UF	280	2-3 razy po 5 sekund	265	15 godzin

8.14.3. Powlekanie elektrostatyczno-fluidyzacyjne

Technologia ta różni się od powlekania fluidyzacyjnego tym, że do złoza 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 zawieszynie 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 $10^4 \div 10^5 \Omega \text{cm}$, a stała dielektryczna w granicach $2 \div 8$. Uważa się, że do nanoszenia warstw najkorzystniejsze są ziarna o kształcie kulistym i wielkości w granicach $50 \div 100 \mu\text{m}$.

W metodzie tej nie zaleca się przygotowania powierzchni przez piaskowanie, śrutowanie, itp. Czysty przedmiot należy uziemić i zapewnić dobry styk elektryczny z zawieszka. 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.

8.14.4. Napyłanie/powlekanie elektrostatyczne

Metodą tą nanosi się proszki lub zawiesiny tworzyw w stanie ciekłym. Specjalne urządzenia i pistolety pozwalają uzyskać pole elektrostatyczne o odpowiednim natężeniu. W polu tym następuje transport ujemnie

naładowanych kropelek lub cząstek proszku od pistoletu do dodatnio naładowanego przedmiotu pokrywanego. Napięcie wymagane do wytworzenia odpowiedniego pola elektrycznego między dyszą pistoletu a pokrywanym przedmiotem wynosi 100÷150 kV a natężenie — 0,1÷0,2 mA. Odległość dyszy pistoletu od przedmiotu wynosi 150÷250 mm, wielkość ziarna proszku do 10 μm , ciśnienie powietrza 10÷50 kPa, wydajność 100÷400 g/min.

Grubość otrzymanych warstw — bardzo równomiernych, z tendencją do zwiększenia grubości na narożach, na których gromadzi się ładunek elektryczny — wynosi zwykle 80÷150 μm . Napyloną powłokę wygrzewa się następnie w suszarce. Czas i temperatura suszenia zależą od rodzaju tworzywa i grubości podłoża, na które naniesiono powłokę.

Metoda napyłania elektrostatycznego wymaga znacznych inwestycji, opłacalna jest przy odpowiednim programie produkcyjnym.

8.14.5. Metoda natryskiwania płomieniowego

Cząstki tworzywa sztucznego w postaci proszku przenoszone są przez gaz (powietrze, azot, CO_2), przepływają przez palnik gazowy pistoletu natryskowego, gdzie następuje ich powierzchniowe nadtopienie. Niesione strumieniem gazu cząstki osiadają na powierzchni napotkanej przeszkody, tj. elementu pokrywanego, podgrzanego uprzednio do temperatury 150÷220°C tworząc przyczepną i zwartą powłokę z tworzywa sztucznego. Gazem palnym w tej metodzie jest mieszanina tlenowo-polietylenowa lub powietrzno-acetylenowa. Ciśnienie gazu palnego wynosi 20÷60 kPa, ciśnienie tlenu 60÷100 kPa, a ciśnienie gazu — „transportera proszku” — 200÷250 kPa. Natryskiwanie powinno się odbywać przy najmniejszym z możliwych kącie natrysku.

Proszek o równomiernej ziarnistości i średnicy — najlepiej kształt kulisty o ϕ 0,2÷0,4 μm — musi być także równomiernie podawany do pistoletu. Prędkość przesuwania pistoletu, odległość od powierzchni natryskiwanej i szybkość podawania zawiesiny proszku zawsze ustala się eksperymentalnie w zależności od właściwości powierzchni i rodzaju tworzywa. Odległość wynosi 10÷20 cm, szybkość przepływu proszku - 20÷30 m/s, a zużycie proszku około 1 kg/m^2 .

Metodą natrysku płomieniowego można nanosić większość tworzyw termoplastycznych, takich jak polietylen, polipropylen, poliamid, poliformaldehyd, politrójfluorochloroetylen, oraz żywice termoutwardzalne —

epoksydowe, poliestrowe i fenolowo-formaldehydowe oraz pasty z PCW, masy bitumiczne i kompozycje kauczukowe. Własności natryskiwanych tworzyw mogą być poprawiane przez dodatkowe wygrzewanie w temperaturach bliskich temperaturom topnienia odpowiednich tworzyw.

Metodą tą można uzyskiwać powłoki o grubości 0,15 mm, lub przy wielokrotnym natryskiwaniu do 0,4 mm. Powlekane są tą metodą aparaty przemysłu spożywczego, zbiorniki, kadzie, mieszadła, oraz części maszyn i urządzeń użytkowych w atmosferze zakwaszonej itp.

8.14.6. Metoda natrysku bezpłomieniowego

Metoda polega na naniesieniu przy pomocy pistoletu bez płomienia — sproszkowanego lub będącego w zawieszynie tworzywa sztucznego na ogrzaną uprzednio powierzchnię przedmiotu pokrywanego. Pokrywa się w ten sposób powierzchnie urządzeń i aparatów, podobnie jak w przypadku natrysku płomieniowego.

Metoda stosowana jest głównie do pokrywania powierzchni przedmiotów dużych, których nie można pokryć metodą fluidyzacyjną.

8.14.7. Inne metody nakładania powłok

Do innych metod powlekania powłok z tworzyw sztucznych zalicza się: metodę elektrofoteryczną - podobnie jak powlekanie tą metodą farbami, malowanie przy użyciu pędzli i rolek zawieszinami tworzyw, metoda nawalcowywania plastizolu, organozolu, folii na powierzchnię podłoża i metoda naklejania folii - laminowanie.

8.15. Powłoki gumowe

Powłoki i wykładziny gumowe stosowane są głównie do ochrony powierzchni aparatów metalowych używanych w przemyśle chemicznym i rolno-spożywczym, a także pomp, pojemników i części maszyn pracujących w kontakcie ze środowiskiem agresywnym. Na wykładziny gumowe zbiorników stosuje się gumę miękką, twardą, a nawet ebonit.

Gumę miękką stosuje się w przypadkach, gdy pokrywane powierzchnie ulegają wstrząsom, uderzeniom, zmianom temperatury lub gdy zawartość zbiornika składa się z cieczy i zawieszonych w niej ciał stałych. Ebonit natomiast stosuje się tylko przy statycznych warunkach pracy. Gumy typu neoprenowego, z kauczuku naturalnego lub butadienowoakrylonitrylowego są odporne na większość związków chemicznych z wyjątkiem silnych utleniaczy, takich jak HNO_3 , chromiany, H_2O_2 .

Dopuszczalna maksymalna temperatura stosowania powłok i wykładzin gumowych wynosi — w zależności od rodzaju kauczuku:

- (1) kauczuki naturalne — $65\div 100^\circ\text{C}$,
- (2) neoprenowe i butadienowe — 130°C ,
- (3) kauczuki silikonowe — do 330°C .

8.15.1. Nakładanie powłok gumowych

Metoda wulkanizowania mieszanki na powierzchni podłoża. W metodzie tej najpierw należy przygotować podłoże, np. poprzez elektrolityczne mosiądzowanie stali, a często także nakładanie podkładów na bazie kauczuków, żywic syntetycznych i innych polimerów.

Po nałożeniu mieszanki gumowej w postaci pasty lateksowej lub cienkiego, elastycznego wulkanizatu, ogrzewa się cały element w celu zwulkanizowania — wytworzenia połączenia pomiędzy siarką a łańcuchami elastomeru. Mniejsze elementy umieszcza się w autoklawach, w których utrzymuje się temperaturę do 150°C i ciśnienie $300\div 400$ kPa, większe natomiast w gorących roztworach soli, np. CaCl_2 .

Metoda wyklejania na zimno. Cienkie zwulkanizowane płyty gumy przykleja się do oczyszczonego, wytrawionego i odtłuszczonego podłoża, często z naniesioną warstwą fosforanów. Na przygotowane metalowe podłożu nanosi się kleje na bazie kauczuków lub żywic syntetycznych (np. kleje akrylowe).

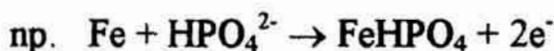
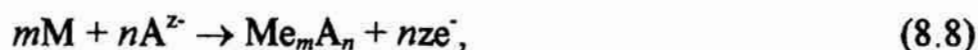
Jeżeli wymagana jest odporność powłoki na działanie udarowe różnych części stałych, to najlepszym rozwiązaniem jest użycie wykładzin i powłok gumowych i to zarówno ze względów technicznych jak i ekonomicznych.

8.16. Powłoki konwersyjne

Powłoki konwersyjne są to powłoki niemetalowe otrzymywane w wyniku reakcji chemicznej lub elektrochemicznej. Należą do nich powłoki fosforanowe, chromianowe, szczawianowe i tlenkowe.

8.16.1. Powłoki fosforanowe

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 [20, 31]:



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:

(8.9)

gdzie:

t - czas,

k - stała szybkości reakcji,

F_A - powierzchnia anod mikroogniw.

Po scałkowaniu i przyjęciu stałej całkowania

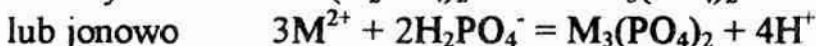
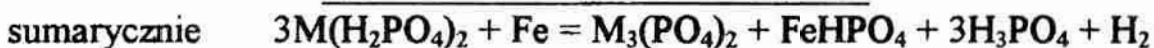
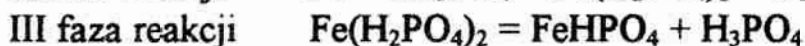
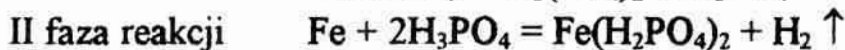
$$-\ln F_A = kt + const, \text{ dla } t=0, F_A=F_A^o, \text{ const} = -\ln F_A^o,$$

$$kt = \ln \frac{F_A^o}{F_A} \quad \text{lub} \quad t = \frac{2,3}{k} \log \frac{F_A^o}{F_A} \quad (8.10)$$

Z równania (7.10) 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.

- *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, pochodzący z soli znajdujących się w kąpeli, zwykle nazywa się pseudokonwersyjnymi w odróżnieniu od konwersyjnych, tworzonych przez związki metalu podłoża. Odpowiednio do tego, za fosforowanie pseudokonwersyjne uważa się proces fosforowania stali za pomocą kąpeli zawierających, obok kwasu fosforowego, także jednopodstawione rozpuszczalne fosforany cynku lub manganu.

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

- *Główne zastosowania powłok fosforanowych*

Od czasów Cosletta (1906), twórcy procesu fosforowania, 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°C, a dla niektórych kąpeli - do temperatury pokojowej. Również grubość powłoki fosforanowej z około 15 g/m² zmniejszyła się do 5 g/m², a w nowoczesnych zestawach powłokowych uzyskuje się warstwy fosforanowe o masie 1÷3 g/m².

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

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

Podstawowymi składnikami typowej powłoki fosforanowej są hopeit i/lub fosfyllit. Hopeit, o wzorze $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ma strukturę ortorombową, natomiast fosfyllit $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ strukturę jednoskośną. Oba związki są

niezależnie krystalizującymi ortofosforanami. Charakteryzuje je znaczne podobieństwo struktur. Różnice istnieją natomiast w symetrii oktaedrów 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°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 $Zn_3(PO_4) \cdot 2H_2O$ ponownie przyłącza dwie cząsteczki wody tworząc hopeit wtórny, natomiast dwuwodna forma fosfofillitu 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 fosfofillitu $Zn_2Fe(PO_4) \cdot 2H_2O$ 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 fosfofillitowa 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 fosfofillitu oraz rodzaj wiązań powłoka-podłoże.

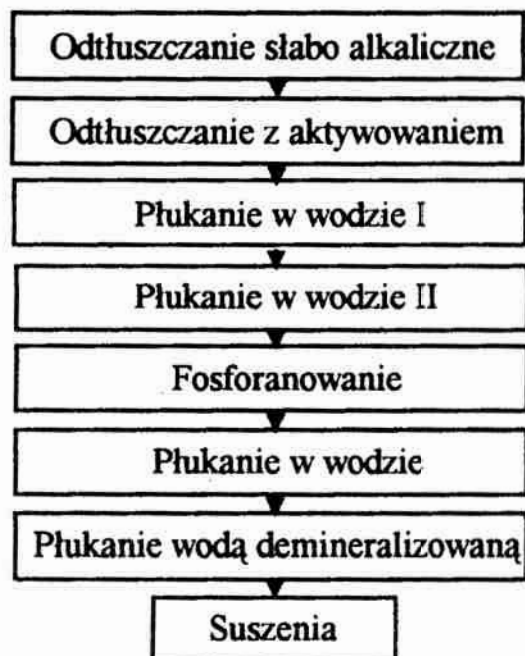
- *Typy kąpiei i technologia fosforanowania*

Przykładowe receptury kąpiei do fosforanowania:

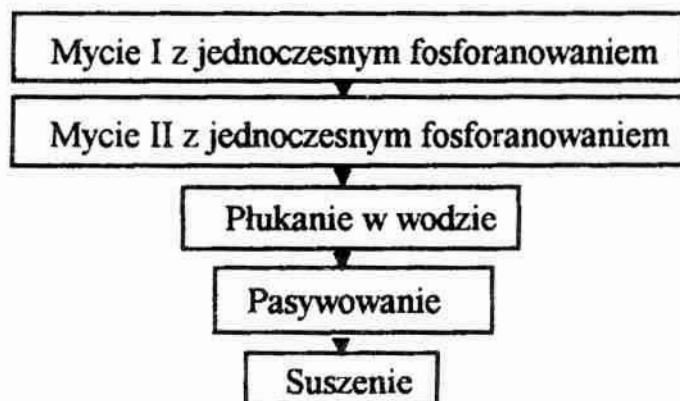
(a) fosforanowanie stali na gorąco

- | | |
|--|-------------------------|
| • kwas ortofosforowy H_3PO_4 (1,75 g/cm ³) | 10÷12 g/dm ³ |
| • monofosforan cynku $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ | 28÷36 g/dm ³ |

- azotan cynku $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $42 \div 56 \text{ g/dm}^3$
- Czas fosforanowania: $8 \div 15 \text{ min}$, temperatura $85 \div 95^\circ\text{C}$.



Rys. 8.32. Schemat I procesu technologicznego wytwarzania metodą natryskową powłok fosforanowych przeznaczonych do lakierowania



Rys. 8.33. Schemat II procesu technologicznego wytwarzania bezpostaciowej powłoki fosforanowo-żelazowej natryskiem lub przez zanurzenie

(b) fosforanowanie stali na zimno

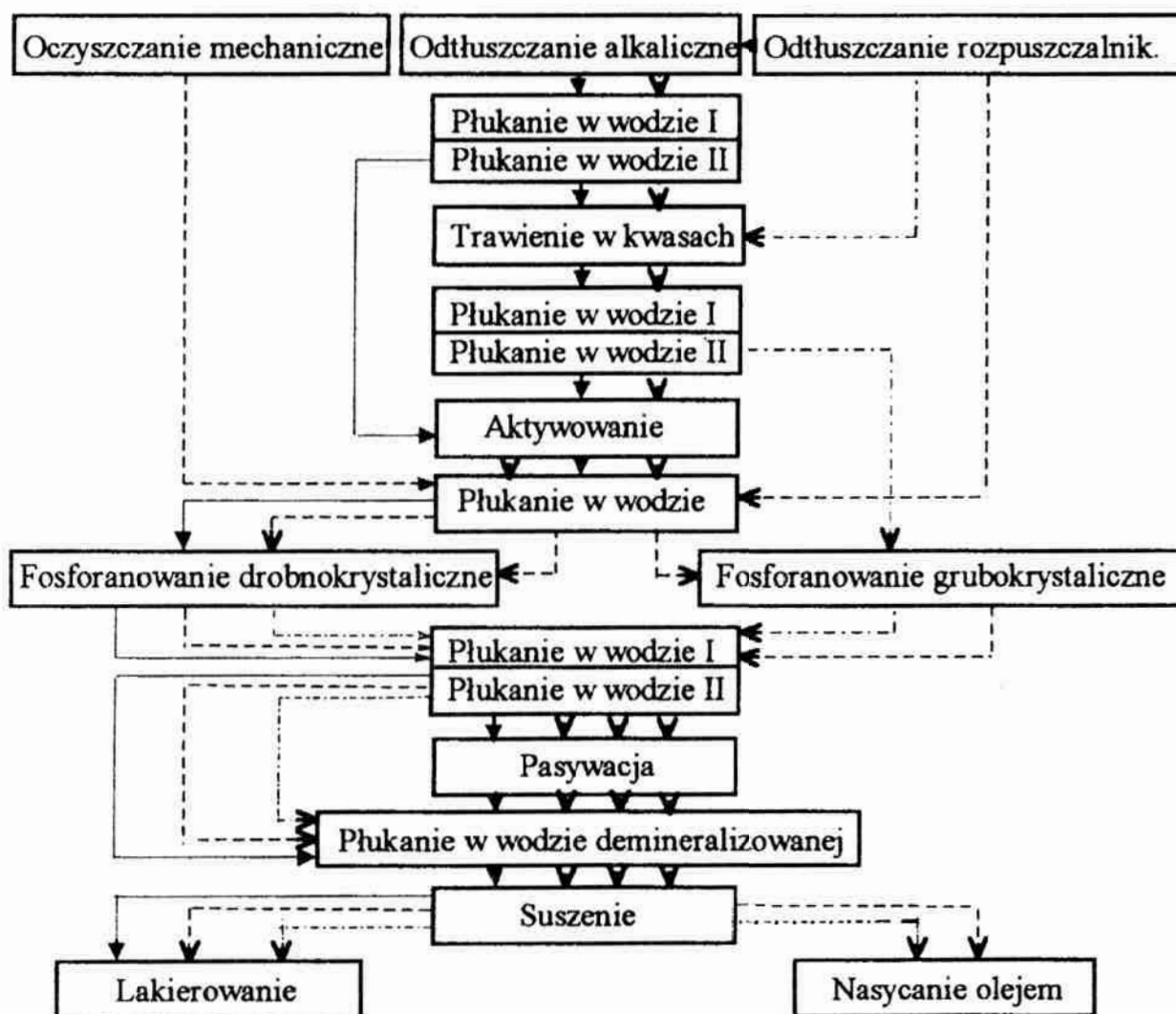
- kwas ortofosforowy H_3PO_4 ($1,75 \text{ g/cm}^3$) $20 \div 25 \text{ g/dm}^3$
- tlenek cynku ZnO $10 \div 20 \text{ g/dm}^3$

• azotyn sodu NaNO_2

$7 \div 15 \text{ g/dm}^3$

Czas fosforanowania 40-50 min, temperatura $18 \div 25^\circ\text{C}$.

W celu uzyskania dobrej powłoki fosforanowej powierzchnię metalu należy odpowiednio przygotować poprzez usunięcie warstwy tlenkowej, oczyszczanie i usunięcie tłuszczów. Kilka typowych schematów procesu fosforanowania podano powyżej (rys. 8.32, rys. 8.33), oraz poniżej (rys. 8.34).



Rys. 8.34. Schemat III optymalnych procesów technologicznych wytwarzania powłok fosforanowo-cynkowych metodą zanurzeniową przeznaczonych do lakierowania lub nasycania olejem [32]

8.16.2. Powłoki chromianowe

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.

Procesy chromianowania powłok galwanicznych i metali stosowane są w celu:

- (1) zwiększenia odporności korozyjnej metalu lub metalowej powłoki ochronnej,
- (2) zmniejszenia podatności powierzchni na tworzenie się na nich odcisków palców,
- (3) zwiększenia przyczepności powłok malarskich lub innych powłok organicznych,
- (4) 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.

- *Proces powstawania 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.

Proces technologiczny chromianowania składa się z następujących operacji:

- przygotowanie powierzchni - oczyszczanie, odfuszczenie,
- płukanie w wodzie,
- chromianowanie,
- płukanie w wodzie,
- rozjaśnianie lub barwienie powłoki,
- płukanie w wodzie,
- suszenie,
- ewentualne dodatkowe zabezpieczenie otrzymanej powłoki chromianowej.

Jeżeli chromianowaniu poddaje się świeżo otrzymane powłoki Zn, Cd, Ag, itd., to wystarczy przepłukać je w bieżącej wodzie i można poddać działaniu odpowiedniej kąpieli do chromianowania. Typy kąpieli i parametry procesu zależą od rodzaju metalu podłoża. Do chromianowania świeżo otrzymanych powłok Zn i Cd można stosować te same kąpiele o składzie:

- (1) • $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 200 g/dm³
 • H_2SO_4 (1,84 g/cm³) 6 dm³/m³

Czas zanurzenia 10 s, temperatura kąpieli 20°C, lub

- (2) • Cr_2O_3 100 g/dm³
 • NaCl 25 g/dm³

Czas zanurzenia 10 s, temperatura kąpieli 20°C.

Chromianowanie elektrochemiczne Zn i Cd wykonuje się z użyciem kąpieli o składzie:

- $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 200 g/dm³
- Na_2SO_4 5 g/dm³

Gęstość prądu 0,5÷5 A/dm², napięcie 2,5÷4 V, temperatura 15÷32°C, czas obróbki 1÷5 minut.

• Chromianowanie Al

Bezpostaciowe powłoki chromianowe na Al o grubości około 25 μm można uzyskać stosując kąpiele o następujących składach:

- (1)
- Cr_2O_3 2÷7 g/dm³
 - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3÷6 g/dm³
 - KF 0,5÷1 g/dm³

Czas obróbki 2÷5 minut, temperatura kąpieli 30÷35°C, lub

- (2)
- Na_2CrO_4 5÷6 g/dm³
 - NaClO 5 g/dm³
 - Na_2CO_3 20 g/dm³

Czas obróbki 15 minut, temperatura kąpieli 90÷95°C.

8.16.3. Powłoki tlenkowe na metalach — uwagi ogólne

W znacznej części przypadków powstające na powierzchni metalu jego tlenki są wynikiem procesu korozji i nie chronią podłoża przed dalszym zniszczeniem. Jednakże wiele metali (zob. szereg pasywny - Tablica 3.4) tworzy na swoich powierzchniach cienkie i bardzo szczelne powłoki tlenkowe, które dosyć skutecznie przeciwdziałają dalszemu procesowi korozji. Te obserwacje dały podstawę opracowania procesów celowego wytwarzania w technice powłok tlenkowych na stalach, żeliwie, miedzi i jej stopach, oraz aluminium i jego stopach.

Jeżeli proces wytwarzania powłoki tlenkowej wynika tylko z użycia roztworów odpowiednich utleniaczy, to taki proces nazywa się chemicznym utlenianiem lub oksydowaniem metalu; w przypadku wykorzystania procesu elektrochemicznego utleniania, jak ma to miejsce w przypadku Al, to taki proces nosi nazwę anodowego utleniania lub anodowania metalu.

Powłoki tlenkowe nie dają skutecznej ochrony przeciw korozji w trudnych warunkach eksploatacji, nawet po nasyceniu ich olejami czy smarami

rdzochronnymi. Zapewniają natomiast dość dobrą ochronę czasową, są dobrymi podkładami pod organiczne powłoki ochronne, obniżają współczynnik tarcia, stanowią warstwę ochronną przed ścieraniem się miękkiego metalu, np. w przypadku Al, a także na stalach i miedzi stosowane bywają w celu wytworzenia czarnego lub czarnobrunatnego zabarwienia powierzchni.

8.16.4. Powłoki tlenkowe na stali i żeliwie

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 ($2\div 4$ nm) nie zmieniają wyglądu zewnętrznego powierzchni, ale również nie chronią ich przed działaniem korozji. Grube powłoki, powyżej $2\ \mu m$, są matowe, koloru czarnego lub szarawoczarnego i posiadają małą odporność na działania chemiczne. Najbardziej odpowiednie powłoki mają grubość $0,6\div 0,8\ \mu m$.

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.

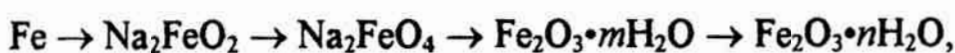
Proces oksydowania stali nie powoduje kruchości wodorowej stali o wysokiej wytrzymałości. Znalazł więc on zastosowanie przy zabezpieczaniu przed korozją wyrobów sprężystych takich, jak resory czy sprężyny.

- *Zasada procesu oksydowania*

Zasada chemicznego oksydowania stali i żeliwa opiera się na przekształceniu warstewki powierzchniowej metalu w jego najbardziej trwały tlenek — magnetyt. Warstewkę Fe_3O_4 można otrzymać w temperaturze powyżej $300^\circ C$ 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 podżelazynu sodowego poprzez następujące stadia procesu:



↓



gdzie: $m > n$

— 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.

Przykładowe składy kąpieli i warunki oksydowania stali i żeliwa podano w Tablicy 8.16.

Tablica 8.16. Składy kąpieli i parametry oksydowania stali i żeliwa [31, 39]

Składnik	Kąpiel I	Kąpiel II	Kąpiel III	Kąpiel IV
NaOH [g/dm ³]	650÷700	700÷800	600÷650	650÷700
NaNO_3 [g/dm ³]	50÷70	200÷250	100÷200	30÷35
NaNO_2 [g/dm ³]	200÷250	50÷70	-	16÷18
NaCl [g/dm ³]	-	-	-	18÷20
Temperatura	135÷143°C	138÷146°C	138÷142°C	136÷138°C
Czas [min]	30÷60	20÷120	30÷45	40÷60

Warto przytoczyć jeszcze jeden skład roztworu do oksydowania stali wg *Blakodize Tool Treatment Ltd.*:

- soda kaustyczna NaOH 960 g/dm³
- azotan sodu NaNO_3 11,3 g/dm³
- dwuchromian sodu $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 11,2 g/dm³

Temperatura pracy kąpieli 122÷128°C, czas obróbki 10÷15 minut.

Typowy proces technologiczny w tej kąpieli jest następujący:

- (1) odtłuszczenie w gorącym roztworze alkalicznym,
- (2) trawienie w 50% roztworze HCl w temperaturze pokojowej w czasie 1 min,
- (3) płukanie zimną wodą 2-krotnie,

- (4) oksydowanie w kąpeli j.w.,
- (5) płukanie zimną wodą 2-krotne,
- (6) płukanie w gorącej wodzie i suszenie,
- (7) obróbka dodatkowa — olejenie, woskowanie itp.

8.16.5. Anodowanie i barwienie aluminium

Aluminium jest metalem bardzo reaktywnym ($E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,69$ V/SEW). W rzeczywistości Al nie reaguje gwałtownie z wodą, ale pokrywa się na powietrzu natychmiast 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 to warstewka bemitu powstającego wg reakcji [31, 42]:



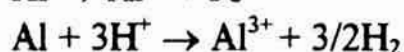
Reakcja ta zachodzi szczególnie łatwo w temperaturze powyżej 75°C i można ją przyspieszyć przez dalsze podwyższanie temperatury. Powłoki otrzymywane tą metodą (*bemitowanie*) mogą osiągnąć grubość do 2 μ m tak, że grubość ich dla niektórych celów jest wystarczająca (np. przed malowaniem). Z wykresu termodynamicznego Pourbaix dla układu Al/Al₂O₃ wynika, że glin pomimo ujemnego potencjału standardowego pokrywa się warstewką pasywującą, trwałą w zakresie pH 4÷9. Warstewka ta wytworzona sztucznie jest bardziej trwała.

Anodowe oksydowanie (eloksalowanie) 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 (rys. 8.35). 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.

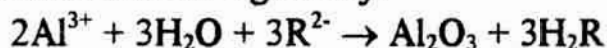
Anodowe utlenianie aluminium pozwala otrzymać powłokę o określonych właściwościach: zwiększonej odporności korozyjnej, twardości, oporności elektrycznej jak również z efektami dekoracyjnymi. Podczas utleniania anodowego przebiegają dwa przeciwstawne procesy:

- (1) wytwarzanie tlenków

— utlenianie wg reakcji



— tworzenie tlenków wg reakcji



gdzie R jest resztą kwasu tlenowego: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_3^{3-}

(2) rozpuszczanie tlenków



czyli reakcję odwrotną do reakcji poprzedniej.

Kąpiele do anodowania aluminium i jego stopów wg agresywności w stosunku do powłoki tlenkowej dzielą się następująco:

- (1) kąpiele agresywne, o słabej zdolności roztwarzania, np. kwas cytrynowy, umożliwiający otrzymywanie nieporowatych powłok cienkich (około $1 \div 2 \mu\text{m}$),
- (2) kąpiele o średniej zdolności roztwarzania powłoki, np. kwas siarkowy, który przenika do powłoki, powiększa pory i reagując z ich częścią denną powodują ich pogłębienie; po pewnym czasie w kąpielach tych ustaje wzrost grubości powłoki,
- (3) kąpiele o dużej zdolności roztwarzania, roztwarzające tak szybko wytwarzaną anodową powłokę, że nie można otrzymać dobrej, porowatej, dającej się barwić warstwy tlenkowej.

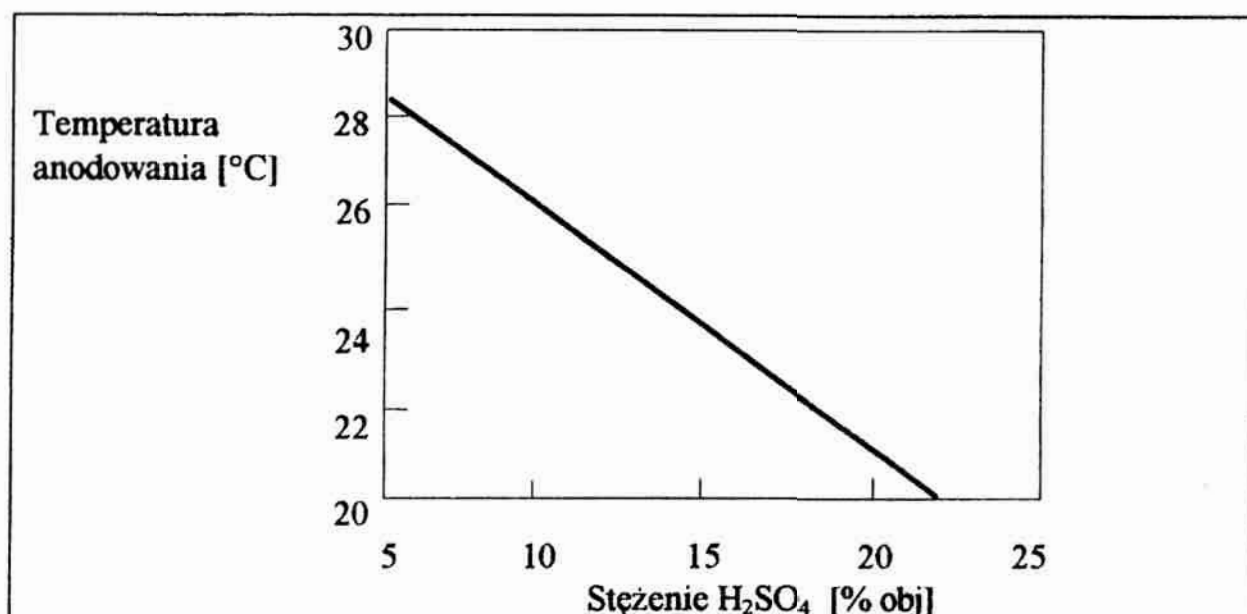
Przykładem kąpieli słabo agresywnej (1), pracującej przy napięciu 13 V w temperaturze 30°C jest:

• $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1,9÷2,1%
• kwas cytrynowy	0,9÷1,1%
• woda demineralizowana	reszta.

Do najbardziej popularnych kąpieli, z grupy średnio agresywnych, zalicza się roztwory kwasu siarkowego, chromowego i szczawiowego. Kąpiel otrzymana z CrO_3 stosuje się w przemyśle lotniczym ze względu na to, że w zagłębieniach powierzchni trudnych do całkowitego wypłukania nie pozostaje żaden czynnik korodujący, ale przeciwnie — lekko pasywujący.

Kąpiele z kwasu szczawiowego stosuje się rzadziej, głównie tam gdzie wymagane są powłoki o mniejszej ścieralności i dopuszczalny jest nieco gorszy wygląd (np. okładziny w budownictwie).

Kapiele z kwasu siarkowego są najtańsze i najczęściej stosowane do anodowania aluminium. Powłoki wytwarzane w wodnych roztworach H_2SO_4 (zwykle $150 \div 180 \text{ g/dm}^3$) są przezroczyste i twarde oraz łatwo dają się barwić. Roztwory H_2SO_4 mają dobrą przewodność elektryczną, maksymalną przy 320 g/dm^3 , i nie wymagają stosowania zbyt wysokich napięć. Gęstość prądu wynosi $1 \div 2 \text{ A/dm}^2$ przy napięciu od 12 do 20 V, w zależności od rodzaju stopu. W przypadku kąpieli z H_2SO_4 należy dążyć do pracy w możliwie niskiej temperaturze, dobierając warunki wg wykresu na rys. 8.36. Przyjmuje się, że do wytworzenia powłoki o grubości $1 \text{ }\mu\text{m}$ na powierzchni 1 dm^2 potrzeba $0,042 \div 0,049 \text{ Ah}$. W procesie anodowania wywiązuje się ciepło Joule'a oraz ciepło reakcji egzotermicznej

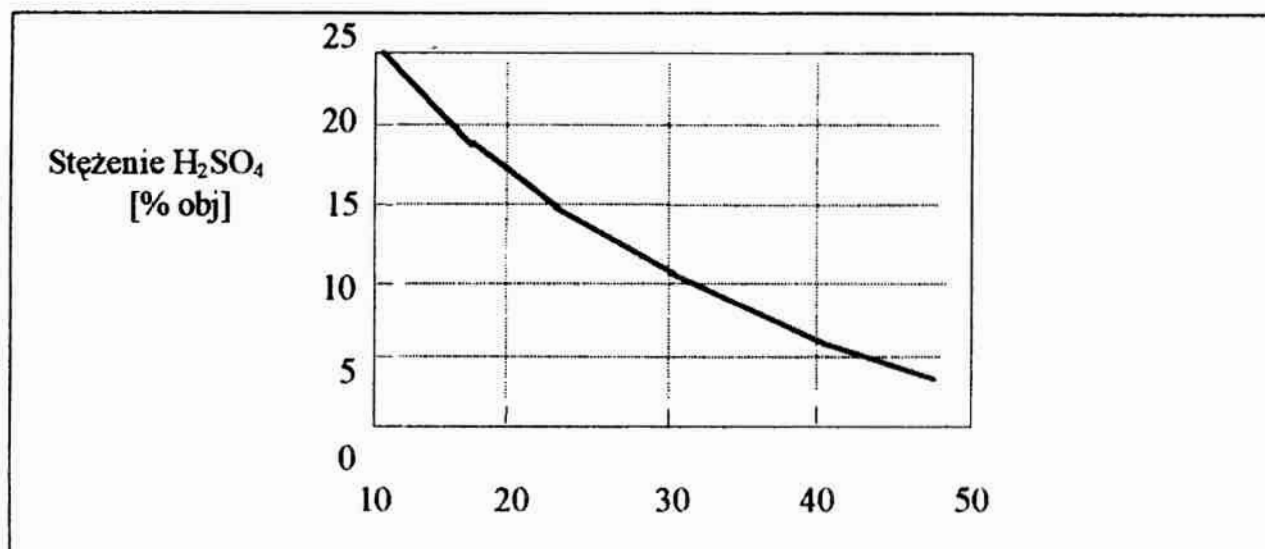


Rys. 8.36. Zależność temperatury anodowania od stężenia kwasu siarkowego [42]



które trzeba odprowadzać, stosując najczęściej chłodzenie wodne za pomocą węzownic ołowianych. W celu dobrego odprowadzenia ciepła, szczególnie z powierzchni, przy której zachodzi egzotermiczna reakcja utleniania glinu, niezbędne jest mieszanie sprężonym powietrzem.

W miarę upływu czasu kąpiel wzbogaca się w siarczan glinowy, którego stężenie nie powinno przekraczać wartości podanych na wykresie zamieszczonym na rys. 8.37. Po przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności



Rys. 8.37. Roztworzalność glinu w roztworze H_2SO_4 w temperaturze $15,5\text{ }^\circ\text{C}$ [31]

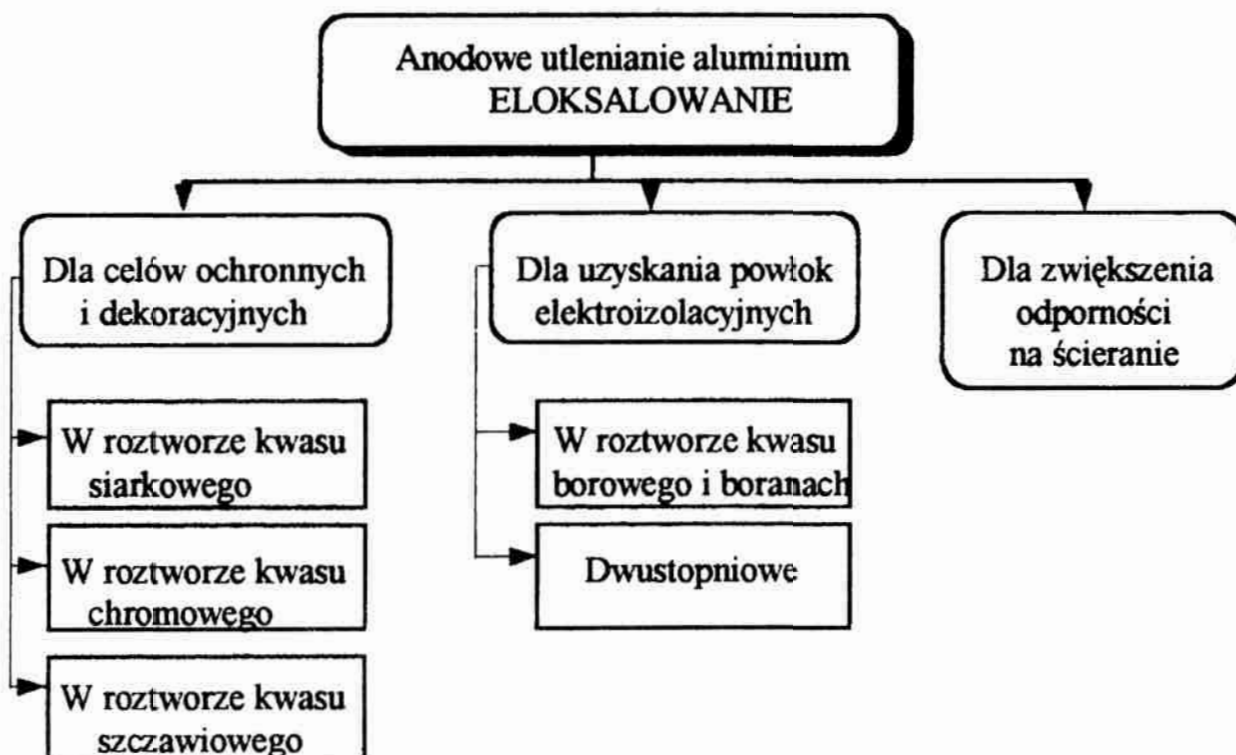
zaczyna on krystalizować i kąpiel należy wymienić na świeżą, pozostawiając jednak jej 5÷10%, co eliminuje potrzebę przepracowania nowej kąpeli. Dla każdego stopu aluminium istnieje określona, maksymalna grubość powłoki, którą można uzyskać w możliwie niskiej temperaturze, przy maksymalnej gęstości prądu i intensywności mieszania.

Anodowanie twarde jest procesem wytwarzania powłok na aluminium charakteryzujących się dużą odpornością na ścieranie, twardością dochodzącą do 600 HV i grubością nawet powyżej 100 μm . Im grubsza jest powłoka tlenkowa, tym większy stawia opór płynącemu prądowi, a więc dla umożliwienia jego przepływu trzeba przykładać coraz wyższe napięcie. Przy określonym źródle zasilania o niezbyt wysokim napięciu oznacza to spadek natężenia prądu a zatem zmniejszenie szybkości wytwarzania powłoki. Opisany wzrost oporu elektrycznego powłoki wywołuje ogrzewanie się przedmiotu anodowanego oraz przestrzeni przyanodowej, co z kolei przyspiesza reakcję roztwarzania powłoki.

Z opisanej analizy zjawiska wynika, że dla wytwarzania grubych powłok na Al korzystne jest obniżenie temperatury kąpeli, zmniejszenie jej agresywności, obniżenie napięcia i podwyższenie gęstości prądu anodowania. Warunki te osiąga się przy zastosowaniu roztworu H_2SO_4 (165 g/dm^3) w temperaturze 0°C i przy gęstości prądu $2\div 2,5\text{ A/dm}^2$. Początkowe napięcie $25\div 30\text{ V}$ podwyższa się stopniowo do $40\div 60\text{ V}$. Szybkość narastania powłoki przy takich parametrach jest liniowa i wynosi około $0,6\text{ }\mu\text{m/min}$. Według tej technologii można otrzymywać powłoki o grubości do $150\text{ }\mu\text{m}$. W przypadku gdy potrzebne są

powłoki o mniejszej grubości, np. 25÷50 μm , można pracować w temperaturze 8÷10°C.

Procesy utleniania anodowego można podzielić na trzy grupy, przedstawione na rys. 8.38.



Rys. 8.38. Podział procesów utleniania anodowego aluminium [39]

Otrzymane powłoki anodowe na aluminium można barwić specjalnymi barwnikami (Tablica 8.17) i barwnymi solami Cu, Fe, Mn, itd., nasycać olejami izolacyjnymi w celu nadania im odpowiednich własności elektroizolacyjnych, a także po specjalnej obróbce uszczelniającej, stosować jako powłoki antykorozyjne. Obróbka uszczelniająca polega na wygrzaniu świeżo otrzymanych powłok w kąpielach o temperaturze ponad 80°C. W takich warunkach następuje przejście trójwodnych tlenków glinu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w jednowodne $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ typu bemitu.

Tak otrzymane powłoki dodatkowo odznaczają się dobrymi własnościami mechanicznymi, głównie twardością. Grube powłoki tlenkowe nieuszczelniane charakteryzują się zwiększoną odpornością na ścieranie.

Tablica 8.17. Warunki użycia kąpeli barwiących (do wyrobów aluminiowych anodowanych w roztworze H_2SO_4) w zależności od stosowanego barwnika [31]

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 poloksalowy 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 poloksalowa GL	0,4-2,0	55-70	5	6
4	Oranz poloksalowa RLL	0,4-2,0	60-65	5-6	7
5	Czerwień poloksalowa 2G	0,4-2,0	65-70	5,0-5,5	3
6	Bordo poloksalowe G	0,5-3,0	55-60	4-5	5
7	Róż poloksalowa 2BL	0,4-2,0	60-65	5,5	5-6
8	Fiolet poloksalowy 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 poloksalowy G	0,2-1,0	65-70	5,0-5,5	5
11	Granat poloksalowy B	0,2-1,0	67-72	6,0-6,5	4-5
12	Czerń poloksalowa GLL	1,0-10	60-65	4,0-4,5	7-8

8.16.6. Powłoki tlenkowe na miedzi i jej stopach

Miedź jest metalem o barwie czerwonej, krystalizuje na ogół w układzie regularnym, niekiedy tworzy kryształy oktaedryczne. W technice i metaloplastyce wytwarza się często powłoki tlenkowe na przedmiotach wykonanych z Cu i jej stopów. Utlenianie powierzchni tych metali powoduje zwiększenie odporności na działanie korozji atmosferycznej i nadaje powierzchniom mosiężnym i miedzianym piękne, złociste, czarne i czarnobrazowe zabarwienie.

Złocistą barwę i zwiększoną odporność na działanie czynników korozyjnych otrzymuje się na powierzchniach mosiężnych utlenianych w kąpeli:

(1) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 190÷210 g/dm³
 H_2SO_4 (1,84) 9÷11 g/dm³
 Temperatura kąpieli 18÷25°C, czas obróbki 1÷2 s, lub

(2) Cr_2O_3 150 g/dm³
 H_2SO_4 (1,84) 30 g/dm³
 Temperatura kąpieli 18÷25°C, czas obróbki 2÷3 s.

Czarną barwę na miedzi i jej stopach uzyskuje się w procesie utleniania elektrochemicznego w kąpieli NaOH 90÷110 g/dm³, przy anodowej gęstości prądu $i_a = 0,5 \text{ A/dm}^2$, w czasie 20÷30 minut, temp. dla Cu: 80÷90°C, dla mosiądzu: 60÷70°C, katody stalowe.

Brązy fosforowe oksyduje się w kąpieli:

NaOH 290÷410 g/dm³
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 45÷55 g/dm³
 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 9÷11 g/dm³

temperatura 80÷100°C, anodowa gęstość prądu 2÷4 A/dm².

Chemiczne czernienie Cu i jej stopów można przeprowadzać w roztworze:

NaOH 48÷52 g/dm³
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 14÷16 g/dm³

temperatura 60÷65°C, czas obróbki około 5 minut.

Do czernienia stopów miedzi zaleca się stosowanie następujących kąpieli:

(1) mosiądze i brązy ołowiane

NaOH 48÷52 g/dm³
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 7,5 g/dm³

temperatura 60÷65°C, czas obróbki około 15÷25 minut;

(2) mosiądze

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 120÷128 g/dm³
 NH_4OH roztw. 25% 350÷367 cm³/dm³

temperatura 18÷25°C, czas obróbki około 15÷20 minut.

8.17. Powłoki ceramiczne

Powłoki ceramiczne należą do grupy powłok niemetalowych, zwanych ekranującymi lub emaliami szklistymi. Techniczne emalie szkliste/ceramiczne stosowane są do ochrony przed korozją powierzchni aparatury chemicznej,

urządzeń sanitarnych, naczyń kuchennych, znaków drogowych, tablic informacyjnych itp.

7.17.1. Emalie ceramiczne

Emalie ceramiczne są to szkliwa uzyskiwane przez stopienie naturalnych materiałów mineralnych, takich jak: piasek, glina, skalenie, kreda itp., z topnikami takimi jak: boraks, soda, oraz ze stabilizatorami i dodatkami barwiącymi [37, 45]. Przykładem substancji tworzącej szkliwo jest krzemionka (SiO_2), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), oraz topniki - tlenki sodu i potasu. Stabilizatory zwiększają odporność chemiczną — są to tlenki wapnia i glinu. Dodatki matujące to TiO_2 lub ZrO_2 , nierozpuszczalne w masie szklistej.

Emalie mogą być przezroczyste (szkliwa bezbarwne), nie zawierające dodatków kryjących lub barwiących, mogą być także kryjące — białe lub zabarwione na różne kolory. Głównym czynnikiem decydującym o barwie jest obecność w masie emalierskiej takich tlenków barwnych jak: MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Co_2O_3 itp., tworzących podczas wypalania barwne związki: gliniany, glinokrzemiany i krzemiany — wtopione w szkliwo i bardzo trwałe.

Wyróżnia się emalie gospodarcze i kwasoodporne. Spotykane są też emalie dekoracyjne służące do dekoracji odznaczeń, zdobienia broszek, znaczków firmowych itp.

Dla wytworzenia emalii, tzw. gęstwy, składniki polewy szklistej stapia się razem w temperaturze $1200\div 1300^\circ\text{C}$. Stopioną masę po zgranulowaniu chłodzi się w wodzie, suszy, po czym dokładnie rozdrabnia w młynach kulowych, przesiewa przez sito i miesza z dodatkiem wody, gliny i krzemianu sodowego. Mieszanie trwa do uzyskania jednorodnej nierozdzielającej się zawiesiny, o konsystencji śmietany, którą nakłada się zanurzeniowo lub przez natrysk na starannie oczyszczoną powierzchnię wyrobów. Uzyskaną powłokę wstępnie suszy się w temperaturze ok. $60\div 125^\circ\text{C}$ a następnie wypala się w piecach w temperaturze $800\div 950^\circ\text{C}$ w czasie $4\div 10$ minut w zależności od rodzaju i grubości podłoża metalowego. Emalia szklista zostaje częściowo stopiona, ściśle przylega i tworzy błyszczącą powłokę.

Emalię nanosi się na powierzchnię metalu - stali, żeliwa, Cu i jego stopów, Al i jej stopów. Pierwsza warstwa emalii gruntowej podlega wypaleniu a następnie kładzie się emalię kryjącą. Operację powtarza się tak długo, aż uzyska się odpowiednią grubość warstwy, przewidzianą instrukcją

technologiczną. Łączna grubość emalii - podkładowej i warstw kryjących powinna wynosić $1,5 \div 2$ mm. Wyroby stalowe pokrywa się emalią kryjącą 2 do 3 razy. Tak wykonana powłoka nie przepuszcza tlenu i wody do podłoża. Jest odporna na działanie kwasów, z wyjątkiem kwasu fluorowodorowego H_2F_2 i stężonego H_3PO_4 .

Uzyskane powłoki emalierskie powinny być gładkie, jednolite, bez spękań, zacieków, pęcherzy, odwarstwień itp. Podstawową wadą tego typu powłoki jest brak odporności na uderzenia oraz pękanie powłoki pod wpływem szybkich zmian temperatury.

8.17.2. Wykładziny ceramiczne

Wykładziny ceramiczne stosuje się zwykle do ochrony ścian i podłóg pomieszczeń produkcyjnych, komór produkcyjnych, laboratoriów itp., narażonych na działanie par i cieczy kwaśnych, alkalicznych albo poddawanych częstym zabiegom dezynfekcyjnym.

Wykładzina powstaje przez nakładanie płytek ceramicznych na specjalnym spoiwie, jakim jest kit ceramiczny lub spoiwo żywiczne — epoksydowe, fenolowo-formaldehydowe itp., napełnionym mielonym materiałem ceramicznym (kwarc mielony, mika mielona, mączka dolomitowa itp.).

8.17.3. Powłoki ceramiczne natryskiwane plazmowo

Powłoki ceramiczne wykonuje się z użyciem palnika plazmowego wytwarzającego bardzo wysoką temperaturę ($6000 \div 20000^\circ C$), w której stapianiu ulegają bardzo trudno topliwe metale, tlenki, węgliki itp. Tak wytworzone powłoki mają wysoką odporność na ścieranie, korozyjne działanie ciekłych metali i gazów agresywnych w wysokich temperaturach. Otrzymuje się także powłoki o specjalnych właściwościach, np. na elementy do elektrod termojonizacyjnych itp.

Metodą natrysku plazmowego uzyskuje się powłoki tlenku glinu, dwutlenku cyrkonu, węglika wolframu itp., na stali, wolfranie, graficie itd. W argonowym pistolecie plazmowym można uzyskać temperaturę od 10000 do $20000^\circ C$, a przy palniku azotowym — odpowiednio od 6000 do $8000^\circ C$. Grubość otrzymywanych powłok wynosi $0,1 \div 1$ mm dla powłok odpornych na ścieranie.

Do głównych wad otrzymywanych tą metodą powłok zalicza się: małą przyczepność do podłoża, porowatość oraz dużą różnicę współczynników rozszerzalności cieplnej podłoża i warstwy tlenków. Aby temu zapobiec stosuje się dodatki stabilizujące oraz międzywarstwy i podkłady z metali i cermetali.

8.17.4. Powłoki cementowe

Stosując zawiesinę cementu portlandzkiego w wodzie, tzw. „mleczko cementowe”, można uzyskać na powierzchni stali zbrojeniowej powłokę podwyższającą odporność na korozyjne działanie wody lub wilgoci atmosferycznej. Zasada ochrony polega na alkalicznym oddziaływaniu cementu i przez to wytworzeniu na powierzchni stali pH bliskiego wartości 12,5. W warunkach takich stal nie koroduje. Metoda ta znalazła zastosowanie do ochrony zbiorników w tlenowniach, szybów, poziomych wyrobisk górniczych, itd.

Powłoki cementowe spełniają swoje zadanie i stal nie koroduje tak długo, dopóki z cementu nie zostało wypłukane $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przez wodę lub zobojętniałe gazy SO_2 i CO_2 i pH nie spadnie poniżej wartości 10. Jednakże kiedy już to nastąpi, może się pojawić korozja wżerowa, która może doprowadzić do awarii urządzeń. Z tego powodu takie powłoki nie mogą być stosowane tam, gdzie bardziej odpowiednie zabezpieczenie stali stwarzałoby skuteczną ochronę przed zniszczeniem chronionego obiektu.

8.18. Powłoki metalowe

Powłoki metalowe wytwarzane są różnymi metodami i nakładane na metale i stopy oraz tworzywa niemetalowe, takie jak materiały drewnopodobne i tworzywa sztuczne. Po nałożeniu metalowej powłoki materiał przypomina wyglądem i pewnymi cechami metal, z którego została wytworzona powłoka.

Powłoki metalowe nakłada się w celu [3, 5-8, 10-12, 18, 21, 22, 25, 26, 30, 31, 33-41, 44-48]:

- ochrony materiału podłoża przed korozją, odizolowania metalu od środowiska korozyjnego szczelną powłoką metalu odpornego na korozję, albo pokrycie metalem mniej szlachetnym, który w wytworzonym ogniwie metal powłoki/podłoża będzie anodą skutecznie chroniącą katodę-podłoża przed zniszczeniem korozyjnym,

- nadania efektów dekoracyjnych, barwy, połysku, struktury krystalicznej itp.,
- nadanie powierzchni materiału pokrywanego cech metalu, np. przewodności elektrycznej, twardości, odporności na ścieranie, odbijania promieni świetlnych itp.

8.18.1. Klasyfikacja powłok

Powłoki metalowe, w zależności od przeznaczenia, dzieli się na następujące grupy:

- (1) powłoki ochronne — mające za zadanie wyłącznie ochronę metalu podłoża przed korozją,
- (2) powłoki dekoracyjne — nakładane dla poprawy wyglądu zewnętrznego powierzchni (barwa, gładkość, połysk),
- (3) powłoki ochronno-dekoracyjne, np. typu Cu-Ni-Cr,
- (4) powłoki techniczne/funkcjonalne — stosowane w celu uzyskania określonych własności fizycznych lub technologicznych powierzchni (zwiększenie odporności na ścieranie, zmiana współczynnika tarcia, poprawa zdolności łączenia przez lutowanie, zmiana wymiarów pokrywanych części, regeneracja zużytych powierzchni, poprawa własności elektrycznych, uzyskiwanie grubych warstw w galwanoplastyce).

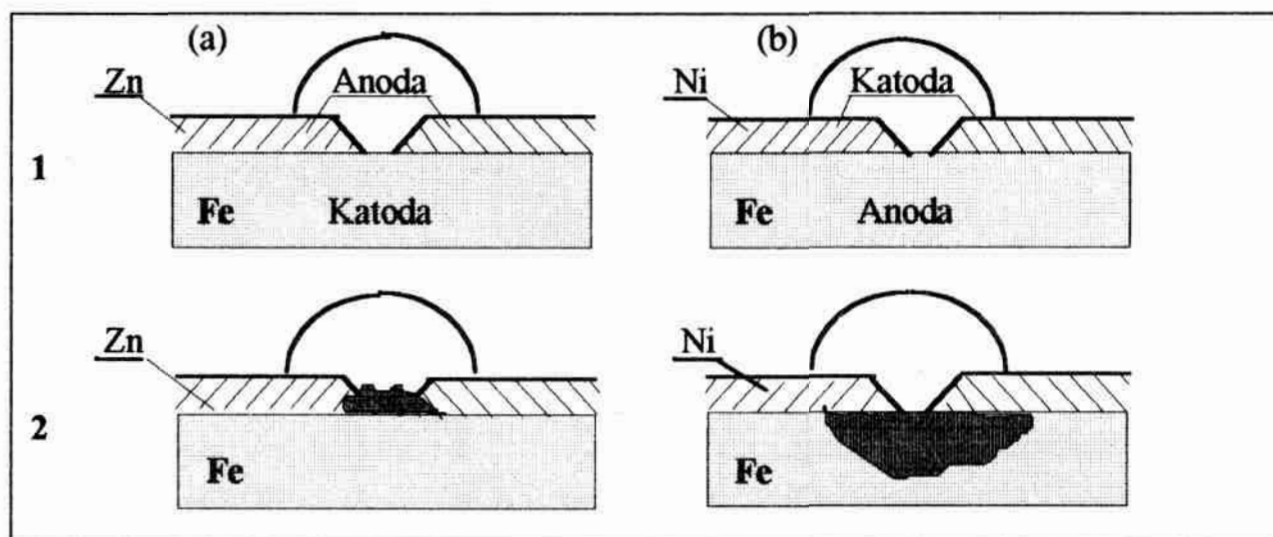
Z punktu widzenia stanu powierzchni i struktury powłoki metalowe dzielą się na:

- (a) powłoki matowe,
- (b) powłoki błyszczące,
- (c) powłoki półbłyszczące,
- (d) powłoki z połyskiem lustrzanym,
- (e) powłoki mikrospekane,
- (f) powłoki mikroporowate,
- (g) powłoki szczelne, bez porów i spękań.

Z punktu widzenia mechanizmu ochrony metalu podłoża, powłoki metalowe dzieli się na:

- (1) powłoki *anodowe* — z metalu, który w określonym środowisku korozyjnym wykazuje potencjał niższy od potencjału metalu podłoża (rys. 8.39a), np. Zn, Cd, Al na stali; w przypadku powstania ogniwa elektrochemicznego (2) korozji ulega metal powłoki,

- (2) powłoki *katodowe* — z metalu, który w określonym środowisku korozyjnym wykazuje potencjał wyższy od potencjału metalu podłoża (rys. 8.39b), np. Sn, Cu, Ag oraz Ni, Cr na stali; w przypadku powstania ogniwa elektrochemicznego (2) korozji ulega metal podłoża.



Rys. 8.39. Schemat procesu korozji powłok: (a) anodowej, (b) katodowej

Można podzielić powłoki metalowe pod względem metody ich otrzymywania na: galwaniczne lub elektrolityczne, zanurzeniowe – czasem spotykane jako ogniowe, natryskiwane, dyfuzyjne, chemiczne, napyłane próżniowo, katodowo, platerowane, nawalcowywane itp. Ze względu na rodzaj metalu, jakim pokrywa się podłoże, wymienia się powłoki cynkowe, kadmowe, chromowe, niklowe, miedziowe itd. Dodaje się poza tym, iż jest to „galwaniczna powłoka cynkowa”, „powłoka cynowa zanurzeniowa”, „powłoka aluminiowa dyfuzyjna” itd.

8.18.2. Czynniki decydujące o wyborze powłoki metalowej

Polskie Normy przewidują oznaczenia powłok, które powinny zawierać w dokumentacji:

- (a) symbol metalu podłoża,
- (b) symbol rodzaju powłoki — sposób nakładania,
- (c) oznaczenie metalu powłoki,
- (d) grubość powłoki lub poszczególnych warstw w powłoce w μm ,
- (e) symbol literowy oznaczający sposób wykończenia powierzchni powłoki,

- (f) oznaczenie rodzaju powłoki konwersyjnej wytworzonej dodatkowo na powłoce metalowej.

Przykład oznaczenia powłoki cynkowej chromianowanej na podłożu stalowym: Fe/Zn15c, lub powłoki galwanicznej trójwarstwowej miedź-nikiel-błyszczący chrom mikroporowaty na stali, o grubości odpowiednio 20, 30 i do 1 μm : Fe/Cu20Ni30b Cr mp.

Przy projektowaniu powłoki należy wyraźnie określić:

- zadanie jakie ma spełnić powłoka — ochronne, dekoracyjne, barwa, gładkość, połysk itd.,
- rodzaj środowiska korozyjnego — klasyfikację środowisk określa Polska Norma,
- czas w jakim powłoka ma chronić skutecznie metal podłoża,
- sposób działania i odpowiedzialność za właściwe funkcjonowanie urządzenia, pojazdu itd.

Biorąc pod uwagę pokrywany przedmiot, konieczne jest uwzględnienie:

- (a) rodzaju metalu podłoża,
- (b) stanu powierzchni metalu podłoża,
- (c) kształtów i wymiarów pokrywanych przedmiotów,
- (d) określenia powierzchni wyrobu istotnie ważnych.

Przy doborze metalu powłoki należy uwzględnić:

- własności fizyczne i chemiczne metalu powłoki,
- odporność korozyjną metalu przewidzianego na powłokę w określonym środowisku,
- możliwość tworzenia się na powierzchni metalu powłoki warstewek pasywnych,
- własności elektrochemiczne układu powłoka/podłoże w danym środowisku korozyjnym,
- rodzaj metali i tworzyw stykających się z układem po złożeniu całego urządzenia,
- grubość i szczelność osadzanych powłok.

8.18.3. Powłoki galwaniczne — parametry procesu

Metale osadzone elektrolitycznie mają strukturę krystaliczną, a postać zewnętrzną otrzymywanych powłok zależy głównie od szybkości wzrostu kryształów i szybkości powstawania nowych zarodków krystalicznych. Jeżeli

warunki zewnętrzne sprzyjają szybkiemu powstawaniu zarodków kryształów, to otrzymuje się osad drobnokrystaliczny, natomiast w przypadku małej liczby zarodków i szybkiego ich wzrostu powstają stosunkowo duże kryształy.

Zasadnicze parametry procesu galwanicznego to:

- (1) katodowa gęstość prądu i_k [A/dm²],
- (2) stężenie roztworu/kąpieli, podawane w jednostkach gęstości [g/dm³] lub w stopniach Beaumé [°Bé],
- (3) rodzaj i skład roztworu/kąpieli,
- (4) temperatura kąpieli,
- (5) obecność substancji powierzchniowo czynnych,
- (6) rodzaj pokrywanego metalu/podłoża i stan powierzchni,
- (7) czas trwania procesu,
- (8) mieszanie kąpieli.

Gęstość prądu jest to stosunek całkowitego natężenia prądu I [A] do całkowitej powierzchni S [dm²]. Przy małych gęstościach prądu i_k wyładowanie jonów następuje powoli i szybkość wzrostu powstałych już zarodków przekracza szybkość powstawania zarodków nowych. Warunki te sprzyjają powstawaniu powłok grubokrystalicznych. Ze wzrostem i_k zwiększa się szybkość powstawania zarodków i powłoka staje się bardziej drobnoziarnista. Zbyt duża i_k powoduje spadek stężenia jonów w okolicy katody i pojawia się tendencja do tworzenia narostów skierowanych w kierunku roztworu, w którym stężenie tych jonów jest większe. Na powłoce powstają narosty (dendryty). Przy zwiększaniu i_k może dojść do wydzielania się wodoru, wskutek czego powłoki mogą być gąbczaste i porowate. Wyładowanie jonów H⁺ prowadzi do spadku ich stężenia przy katodzie/przedmiocie, a więc zubożenia tego obszaru. W konsekwencji — wraz z metalem mogą osadzać się wodorotlenki lub sole zasadowe. Inkludowanie wodorotlenków powoduje rozdrobnienie ziarna i pociemnienie powłoki. Wzrost i_k powoduje zwiększenie się polaryzacji, a więc konieczność przyłożenia wyższych napięć na elektrodach. Poza gęstością prądu, wpływ na proces ma rodzaj prądu, czy jest to prąd stały czy pulsujący. Stosując pulsację, można uzyskać zmniejszenie porowatości powłoki.

Wpływ stężenia roztworu elektrolitu, gęstość prądu i mieszanie w znacznym stopniu uzupełniają się wzajemnie. Zwiększając stężenie, albo mieszając roztwór, można stosować większe gęstości prądu bez obawy tworzenia się struktury grubokrystalicznej lub wydzielania wodoru. Wzrost stężenia roztworu powoduje zwiększenie przewodności kąpieli a więc zmniejszenie spadku napięcia. Wzrost stężenia wpływa także korzystnie na głębokość kąpieli. Stężenie roztworu

elektrolitu podaje się często w stopniach Beaumé i tak np. 0°Bé odpowiada gęstości $1,0000 \text{ g/dm}^3$, $10^{\circ}\text{Bé} \rightarrow 1,0744$, $50^{\circ}\text{Bé} \rightarrow 1,5302$, $70^{\circ}\text{Bé} \rightarrow 1,9421 \dots$

Rodzaj *elektrolitu* wywiera istotny wpływ na powłokę. W skład roztworu wchodzi rozpuszczone:

- sole metalu osadzanego, np. CuSO_4 dla powłok miedzianych,
- sole zwiększające przewodnictwo elektryczne, np. NaCl , Na_2SO_4 ,
- sole ułatwiające roztwarzanie metalu anody, np. NaCl dla anod Ni ,
- różne substancje utrzymujące stałą wartość pH roztworu, tzw. bufony,
- różne dodatki blaskotwórcze wpływające na połysk, strukturę krystaliczną, teksturę powłoki itp.

Dobra kąpiel galwaniczna zapewnia otrzymanie powłok o pożądanych właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych, możliwość pracy przy dużych gęstościach prądu, dobrą wgłębność, łatwą roztwarzalność anod i niewrażliwość na różne zakłócenia, zanieczyszczenia itp. Oto kilka przykładów:

Ołów z roztworu azotanu ołowiawego wydziela się w postaci grubokrystalicznej a z roztworów krzemofluorków i borofluorków — w postaci drobnokrystalicznej. Miedź z roztworu kompleksowych cyjanków wydziela się w postaci drobnokrystalicznej, a z roztworu siarczanów bez dodatków blaskotwórczych — w postaci grubokrystalicznej. Z roztworu cynianów, Sn(IV) , uzyskuje się powłoki dobrej jakości, a z roztworu cyninów, Sn(II) — powłoki złej jakości. W praktyce stosuje się często kąpiele zawierające metal osadzany w postaci kompleksowego cyjanku. Powłoki otrzymane z takich roztworów są zwykle drobnoziarniste.

Wzrost *temperatury* kąpieli ma dwojaki wpływ. Sprzyja on dyfuzji, co z jednej strony zapobiega powstawaniu struktury gruboziarnistej lub powłok gąbczastych przy dużych gęstościach prądu, z drugiej zaś strony zwiększa szybkość wzrostu kryształów, co sprzyja powstawaniu struktury gruboziarnistej. Wzrost temperatury powoduje także spadek nadpotencjału wodoru, co ułatwia wydzielanie wodoru gazowego. Wywołuje to zmniejszenie kwasowości roztworu w otoczeniu katody i wydzielanie się soli zasadowych. Dla uzyskania dobrej jakości powłoki temperatura nie może być zbyt wysoka. Ze wzrostem temperatury spada polaryzacja, co korzystnie wpływa na wydajność prądową procesu.

Mieszanie wpływa na obniżenie grubości warstwy dyfuzyjnej co umożliwia podwyższenie gęstości prądu a tym samym szybkości osadzania metalu.

Mieszanie polepsza odprowadzanie jonów pochodzących z roztwarzalnej anody, co zmniejsza polaryzację anodową i powoduje wzrost wydajności anodowej.

Substancje powierzchniowo czynne dodawane np. podczas ołowiowania z kąpeli octanowych zapobiegają tworzeniu się dużych kryształów. Jednakże nadmierny wzrost stężenia tych substancji może spowodować powstawanie powłok kruchych i źle przyczepnych do podłoża. Dodatki tych substancji powodują obniżenie napięcia powierzchniowego, co ułatwia odrywanie się pęcherzyków wodoru od powierzchni katody, zapobiegając w ten sposób *pitting* 'owi. Substancje te określa się czasem jako antypittingowe.

Metal podłoża wpływa nieraz na orientację kryształów w pierwszych warstwach powłoki i jest przedłużeniem struktury materiału (zob. rys. 7.5 — struktury Fischera).

8.18.4. Własności kąpeli galwanicznych

Podczas elektrolitycznego osadzania powłok metalowych gęstość prądu w różnych punktach na powierzchni katody nie jest jednakowa. Podawana wartość gęstości prądu dotyczy zawsze średniej gęstości obliczeniowej. Wynika to ze specyficznego rozkładu linii sił pola elektrycznego skupiającego się na ostrych krawędziach. Istnieje też tzw. efekt ekranujący wywołany przez elektrody, który powoduje deformację rozkładu gęstości prądu i w rezultacie nierównomierne pokrywanie się przedmiotu-katody. Wyróżnia się trzy rozdziały prądu: *pierwotny* - zależny od geometrii układu, *wtórny* - uwzględniający wpływ polaryzacji, i *efektywny* - zgodny z rozdziałem metalu.

Wgłębność kąpeli zwana czasem *zdolnością rozpraszania TP* jest to tendencja do osadzania na całej powierzchni powłoki o jednakowej grubości, i można ją przedstawić w postaci zależności:

$$TP = f\left(\rho, \frac{dE}{di}, \varepsilon\right)_T \quad (8.11)$$

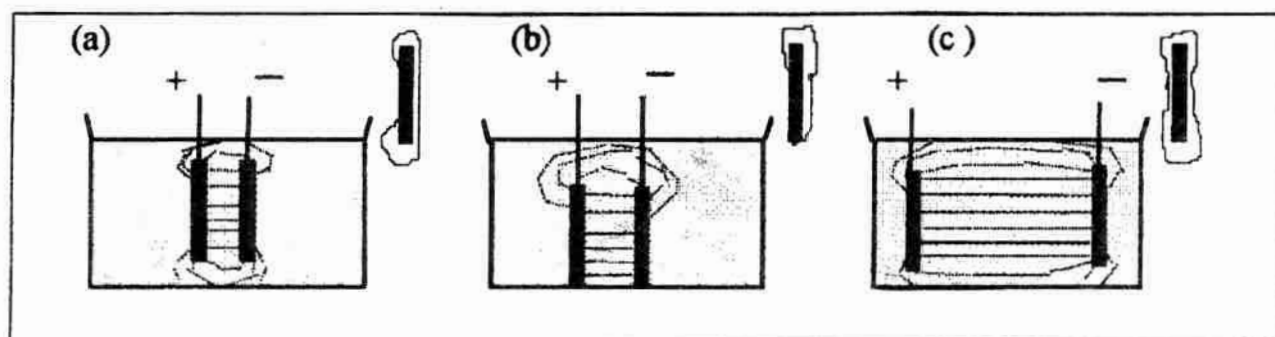
gdzie:

- ρ - opór właściwy roztworu elektrolitu,
- dE/di - nachylenie krzywej polaryzacji,
- ε - wydajność prądowa,
- T - temperatura kąpeli.

Zarówno nachylenie krzywej polaryzacji, jak i wydajność prądowa zależą od gęstości prądu, a zatem dla danej temperatury T wgłębnosc można rozpatrywać jako funkcję gęstości prądu $TP=C.F(i)$.

Dobłą wgłębnosc mają roztwory elektrolitów zawierające sole kompleksowe, koloidy i dodatki pewnych substancji powierzchniowo czynnych, a także dodatki soli metali alkalicznych. W przypadku, kiedy trudno jest dobrać lepiej skład roztworu elektrolitu, gęstość prądu czy temperaturę, aby poprawić zdolność rozpraszania danej kąpieli, gdyż prowadziłyby to do innych niekorzystnych zmian jakości powłoki, stosuje się wówczas pewne zabiegi (rys. 8.40), takie jak:

- nadanie anodom kształtu odpowiadającego kształtowi pokrywanego przedmiotu,
- zwiększenie odległości między anodą i katodą,
- stosowanie dodatkowych anod dla uzyskania bardziej równomiernego rozdziału linii sił pola,
- użycie ekranów nieprzewodzących zanurzonych w kąpieli, przez co zwiększa się w sposób sztuczny drogę od anody do katody itp.



Rys. 8.40. Wpływ odległości i położenia elektrod na grubość osadzanej powłoki

Od gęstości prądu, a także od stężenia jonów metalu osadzanego zależy zdolność krycia. Zdolność krycia kąpieli jest to minimalna gęstość prądu, przy której rozpoczyna się osadzenie powłoki galwanicznej. Własność ta ma szczególne znaczenie przy chromowaniu dekoracyjnym, kiedy w celu całkowitego pokrycia powierzchni powłoką trzeba zastosować tzw. uderzenie prądowe.

8.18.5. Własności powłok galwanicznych

Powłoki galwaniczne charakteryzują się określonymi własnościami fizycznymi, chemicznymi oraz mechanicznymi. Jedną z ważniejszych własności metalowych powłok galwanicznych jest ich *przyczepność* do podłoża, aby obróbka mechaniczna lub cieplna nie prowadziła do odwarstwienia się powłoki. Największą przyczepność można osiągnąć, gdy między powłoką a podłożem jest odstęp tylko międzyatomowy, tj. gdy struktura krystaliczna powłoki jest przedłużeniem struktury podłoża, np. gdy chrom osadza się na niklu. W przypadku doskonałego oczyszczenia powierzchni podłoża można uzyskać przyczepność, np. miedzi na stali około 300÷400 MPa, tj. równą lub wyższą od wytrzymałości miedzi na rozerwanie.

Jedną z najważniejszych cech powłok galwanicznych jest *twardość*. Metale osadzone galwanicznie mają zwykle wyższą twardość od otrzymywanych metodą hutniczą (zob. rys. 6.3). Najniższą twardość mają bardzo czyste monokryształy metali. Twardość ta wzrasta w miarę wzrostu stopnia zdefektowania struktury i ze wzrostem polikrystaliczności. Dodatki powierzchniowo czynne oraz zabiegi technologiczne, które powodują wzrost struktury drobnokrystalicznej, wpływają na zwiększenie twardości.

Naprężenia własne w powłokach galwanicznych są często przyczyną różnych defektów powłok, jak pękanie, odwarstwianie się lub pokrywanie pęcherzami. Znaczny stopień zdefektowania struktury metalu powłoki wiąże się z powstaniem dużych naprężeń wewnętrznych, prowadzących do pękania i odwarstwiania się powłoki. W zwykłych warunkach elektrolizy, bez dodatków blaskotwórczych, Ni, Co, Fe, Rd, Pd, Mn, Cr osadzają się z *naprężeniami rozciągającymi*, natomiast Zn, Cd i Pb — z *naprężeniami ściskającymi*. Duże naprężenia rozciągające są szczególnie niebezpieczne, gdyż mogą poprzez mikrospeknięcia lub nawet odwarstwienia powodować znaczny spadek odporności korozyjnej. W praktyce stosuje się specjalne antynaprężeniowe dodatki organiczne w celu obniżenia naprężeń rozciągających. *Naprężenia ściskające* powstają wówczas, gdy wskutek adsorpcji wbudowują się pewne substancje, co powoduje powiększenie objętości przestrzeni międzykrystalicznych.

Oporność elektryczna powłok — jako ważna cecha w przypadku elementów obwodu elektrycznego — wzrasta, gdy w powłokę wbudują się różne substancje wyblyszczające, rośnie także ze wzrostem niejednorodności struktury. Nawet nieznaczna zawartość substancji obcych może zasadniczo zmienić opór właściwy metalu powłoki.

Ścieralność powłok galwanicznych określana jest często na podstawie pomiarów twardości. Zdarza się jednak, że zbyt twarde powłoki wykazują dużą ścieralność. Istotna jest zawsze metoda oznaczania ścieralności. Stwierdzono w praktyce, że lepsze własności przeciwciernie mają powłoki galwaniczne, np. ze stopów łożyskowych, niż powłoki nanoszone ze stopionego metalu.

Powłoki galwaniczne poddane dodatkowej obróbce cieplnej zmieniają strukturę na mniej zdefektowaną i bardziej odprężoną. Zmniejsza się twardość, znikają naprężenia, a wzrasta przewodność elektryczna i przyczepność do podłoża. Jeśli powłoki miały wbudowane związki organiczne, to w wyższych temperaturach wydzielają się gazy - CO₂, para wodna - a pozostały z tych związków węgiel tworzy z metalem powłoki nowe związki o innych cechach.

8.18.6. Technologia nakładania powłok galwanicznych

Zasadnicze operacje przygotowania powierzchni pod powłoki ochronne i dekoracyjne podano w rozdziale 4. Obróbkę powierzchni podłoża pod powłoki galwaniczne wykonuje się metodami: mechanicznymi, chemicznymi, elektrochemicznymi i fizykochemicznymi.

Obróbka mechaniczna polega na szlifowaniu, polerowaniu, szczotkowaniu, bębnowaniu, piaskowaniu, śrutowaniu itd.

Obróbka chemiczna polega na odtłuszczeniu, trawieniu, dotrawianiu/dekapowaniu, polerowaniu i płukaniu.

Obróbka elektrochemiczna polega na odtłuszczeniu, trawieniu i polerowaniu, natomiast *fizykochemiczna* — głównie na odtłuszczeniu.

Wymagana minimalna liczba operacji przygotowania powierzchni pod powłoki galwaniczne obejmuje:

- odtłuszczenie wstępne,
- trawienie,
- płukanie zimne,
- odtłuszczenie chemiczne,
- płukanie gorące,
- płukanie zimne,
- odtłuszczenie elektrochemiczne,
- płukanie gorące,
- płukanie zimne,
- aktywację/dotrawianie powierzchni,

— płukanie zimne.

Bezpośrednio po przygotowaniu powierzchni następuje zanurzenie do kąpeli galwanicznej w celu położenia jednej lub kilku warstw powłoki metalowej, po czym następuje:

- płukanie zimne,
- pasywacja,
- płukanie zimne,
- płukanie gorące,
- suszenie.

Elektrolityczne osadzanie metali odbywa się w wannach ustawionych zwykle w linii technologicznej, natomiast galwaniczne powlekanie tzw. drobnicy przeprowadza się w kielichach lub bębnach. W wannach przedmioty zawieszają się na przygotowanych do tego celu zawieszakach zamocowanych na szynie katodowej, a roztworzalne anody — zwykle okryte specjalną tkaniną — na szynie anodowej.

8.18.7. Cynkowanie elektrolityczne

Z uwagi na położenie cynku w szeregu elektrochemicznym ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ V/SEW) powłoki cynkowe osadzane elektrolitycznie na żelazie i stali mają charakter powłok anodowych. Standardowy potencjał elektrochemiczny cynku jest bardziej ujemny niż żelaza ($-0,44$ V/SEW), a mimo to Zn wykazuje większą odporność na działanie wilgotnego powietrza, gdyż produkty korozji powstałe na jego powierzchni (tlenki, wodorotlenki i w obecności CO_2 — węglany) tworzą wystarczająco szczelną warstwę izolującą metal od środowiska. Powłoki cynkowe wykazują najlepsze własności ochronne na żelazie i stali pod względem zarówno grubości, jak i kosztu osadzania a wartość ochronna powłok Zn jest proporcjonalna do ich grubości. W porównaniu z powłokami Cd, przy osadzaniu których należy brać pod uwagę około 12-krotnie wyższą cenę oraz silne własności toksyczne, cynk wykazuje gorsze własności ochronne tylko w środowisku typowo morskim lub o dużej wilgotności.

Bardzo duże ilości cynku zużywa się w przemyśle do pokrywania blach, taśm, drutów stalowych i drobnicy. Błyszczące powłoki cynkowe, pokryte dodatkowo niebieskawą warstewką chromianową, mogą w niektórych zastosowaniach, ze względu na podobne zabarwienie, zastępować powłoki

dekoracyjne Cu-Ni-Cr. Nie można jednak stosować cynku do ochrony pojemników na żywność, z uwagi na toksyczność jego soli.

Cynkowanie można przeprowadzać w kąpielach kwaśnych: siarczanowych, chlorkowych, fluoroboranowych i pirofosforanowych — oraz w kąpielach alkalicznych: cyjankowych i cynkanowych. Inną grupą są kąpiele amonowe. Przedmioty o prostych kształtach cynkuje się w kąpielach kwaśnych, wyroby profilowane, wymagające dużej głębokości — w kąpielach cyjankalicznych, a gdy nie można stosować cyjanków — w kąpielach cynkanowych lub amonowych.

Kąpiele kwaśne — dla uzyskania powłok Zn matowych:

ZnSO ₄ •7H ₂ O	300 g/dm ³
Na ₂ SO ₄ •10H ₂ O	50 g/dm ³
KAl(SO ₄) ₂ •12H ₂ O	10 g/dm ³
Dekstryna	8÷10 g/dm ³

Temperatura 18÷25°C, $i_k = 1\div 2$ A/dm² bez mieszania i 3÷4 A/dm² z mieszaniem powietrzem, pH = 3,5÷4,5, wydajność katodowa $\epsilon = 95\div 98$ %.

Kąpiele kwaśne — dla uzyskania powłok Zn z połyskiem:

ZnSO ₄ •7H ₂ O	430 g/dm ³
Na ₂ SO ₄ •10H ₂ O	150 g/dm ³
Al ₂ (SO ₄) ₃ •18H ₂ O	35 g/dm ³
Tiomocznik	2 g/dm ³

Temperatura 18÷25°C, $i_k = 5\div 10$ A/dm², ciągłe mieszanie i filtracja, pH = 3,8÷4,5.

Kąpiel do rozjaśniania i chromianowania powłok cynkowych:

CrO ₃	150 g/dm ³
H ₂ SO ₄ (1,84 g/cm ³)	3÷4 g/dm ³

Temperatura 18÷25°C, czas obróbki 1÷3 s.

Elektrolity kwaśne są bardziej trwałe i nietoksyczne w stosunku do elektrolitów cyjankowych. Można także stosować duże gęstości prądu, ale kąpiele te mają małą głębokość i dają pokrycia bardziej grubokrystaliczne niż kąpiele cyjankowe.

Elektrolity alkaliczne — cyjankowe:

(1) do cynkowania w wannach:

ZnO	40 g/dm ³
NaCN	80 g/dm ³

NaOH	50 g/dm ³
Na ₂ S	0,5÷3 g/dm ³

Temperatura 18÷25°C, $i_k = 2\div3$ A/dm², wydajność katodowa $\varepsilon = 70\div80$ %.

Elektrolity alkaliczne — cyjankowe:

(2) do cynkowania w kielichach lub w bębnoch:

ZnO	10 g/dm ³
NaCN	18 g/dm ³
NaOH	80 g/dm ³
Na ₂ S	0,5÷3 g/dm ³

Temperatura 18÷30°C, $i_k = 2\div4$ A/dm², wydajność katodowa $\varepsilon = 60$ %.

Elektrolity alkaliczne — cyjankowe:

(3) dla powłok błyszczących:

ZnO	40÷45 g/dm ³
NaCN	75÷85 g/dm ³
Na ₂ S	0,5÷3 g/dm ³

Temperatura 18÷25°C, $i_k = 2\div5$ A/dm², wydajność katodowa $\varepsilon = 80\div85$ %.

Dodatek NaOH nie może być zbyt mały ze względu na to, iż może powstać silnie trujący HCN przez reakcję cyjanków z CO₂ z powietrza:



ale także nie może być zbyt dużo NaOH bo powstanie amoniak:



Parametry cynkowania w kąpielach wysokocyjankowych, takie jak gęstość prądu i temperatura, związane są ściśle ze stężeniem poszczególnych składników. W celach praktycznych najdogodniej jest oznaczać nie samo bezwzględne stężenie składników, lecz stosunek ich stężenia względem stężenia cynku. Stosunek ten [g/dm³] określa się jako tzw. *moduł cyjankowy* M_{CN} lub *wodorotlenkowy* M_{OH} :

$$M_{CN} = (\text{NaCN})_{\text{całk}}/(\text{Zn}), M_{OH} = (\text{NaOH})/(\text{Zn})$$

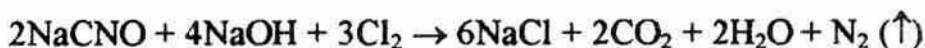
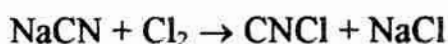
W praktyce M_{CN} może zawierać się w granicach 2,0÷3,0 a M_{OH} najczęściej w zakresie 2,2÷2,4. Wygląd powłoki poprawiają dodatki gliceryny, Na₂S, tiosiarczynu sodu itd. Kąpiel przygotowuje się przez rozpuszczenie ZnO w roztworze cyjanku i NaOH:



W kąpeli znajduje się wolny cyjanek sodu, zapewniający trwałość soli kompleksowej, powodujący zwiększenie polaryzacji katodowej, a także umożliwiający powstawanie powłok drobnokrystalicznych, oraz wolny wodorotlenek sodu NaOH zapewniający trwałość soli cynkowej i zwiększający wydajność prądową ϵ i przewodnictwo kąpeli. Optymalny stosunek



Ostrzeżenie: Zarówno sole cyjankaliczne jak i kąpiele oraz woda z płuczek stanowią silną truciznę dla ludzi i zwierząt. Ścieki cyjankaliczne nie mogą mieszać się ze ściekami kwaśnymi, gdyż powstaje silnie trujący cyjanowodor. Przykładem unieszkodliwiania ścieków są poniższe działania (zob. rozdz. 10):



Elektrolity alkaliczne — cynkowe:

ZnO	18÷20	g/dm ³
NaOH	135÷180	g/dm ³
Na ₂ SnO ₂	0,2÷0,5	g/dm ³

Temperatura 50°C, $i_k = 2 \div 2,5 \text{ A/dm}^2$ bez mieszania i $3 \div 4 \text{ A/dm}^2$ z mieszaniem.

Cynian sodowy Na₂SnO₂ przygotowuje się oddzielnie przez rozpuszczenie w niewielkiej ilości pobranej z wanny kąpeli odważonej soli chlorku cynawego (II) SnCl₂·2H₂O i utlenienie go wodą utlenioną do cynowego (IV).

Elektrolity amonowe:

(1)	ZnO	12÷15	g/dm ³
	NH ₄ Cl	240÷260	g/dm ³
	H ₃ BO ₃	20÷25	g/dm ³
	Klej stolarski	1÷2	g/dm ³

Temperatura 18÷25°C, $i_k = 0,8 \div 1 \text{ A/dm}^2$, wydajność katodowa $\epsilon = 98 \div 99 \%$.

(2)	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	80÷140	g/dm ³
	NH ₄ Cl	180÷200	g/dm ³
	CH ₃ COONa·3H ₂ O	25÷30	g/dm ³

Zelatyna 0,4÷1,0 g/dm³

Temperatura 18÷25°C, $i_k = 2,5$ A/dm², pH = 5,8÷6,2. Świeże kąpiele zaleca się przepracować prądem o gęstości 0,3 A/dm².

Anody do cynkowania powinny być wykonane z cynku elektrolitycznego.

Kąpiel do pasywacji chromianowej powłok cynkowych:

(1) do pasywacji powłok z kąpeli cyjankowych

Na₂CrO₇ 100÷150 g/dm³
H₂SO₄ (1,84 g/dm³) 10 g/dm³

Temperatura 18÷25°C, czas obróbki 5÷10 s.

(2) do pasywacji dowolnych powłok

CrO₃ 150 g/dm³
H₂SO₄ (1,84 g/cm³) 1÷2 cm³/dm³
HNO₃ (1,52 g/cm³) 100÷150 cm³/dm³

Temperatura 18÷25°C, czas obróbki 3÷5 s.

Wadliwe powłoki cynkowe można usuwać w roztworze H₂SO₄ (1,84 g/dm³), 50÷100 g/dm³ o temperaturze 18÷25°C, czas obróbki — do usunięcia powłoki.

8.18.8. Kadmowanie elektrolityczne

Kadm jest pierwiastkiem silnie toksycznym. Zarówno jego pary jak i związki mają działanie trujące. W związkach chemicznych kadm występuje wyłącznie jako kation Cd²⁺ i w odróżnieniu od cynku nie wykazuje praktycznie własności amfoterycznych, dlatego też jest dość odporny na działanie alkaliów. Potencjał standardowy kadmu ($E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,402$ V/SEW) i jest zbliżony do potencjału standardowego żelaza.

Powłoki kadmowe stosuje się głównie w celu zabezpieczenia przed korozją wyrobów stalowych. Estetyczny wygląd powłok kadmowych nadaje im także znaczenie dekoracyjne. Dobra lutowność kadmu umożliwia czasami zastępowanie powłok Ag kadmowymi. Kadm częściej od cynku jest stosowany do ochrony stali wytrzymałościowych, gdyż galwaniczne kadmowanie powoduje mniejsze nawodorowanie stali niż cynkowanie w kąpeli tego samego typu. Decyzję o zastosowaniu powłoki kadmowej w produkcji należy każdorazowo poprzedzić szczegółową analizą techniczno-ekonomiczną.

Dobre powłoki kadmowe otrzymuje się w kąpielach cyjankowych kwaśnych. Kąpiele cyjankowe są bardzo toksyczne ale odznaczają się bardzo dobrą wgłębnością i dają szczelne powłoki o jednakowej grubości. Kąpiele siarczanowe kwaśne dają powłoki grubokrystaliczne i nadają się głównie do pokrywania przedmiotów o prostych kształtach.

Kąpiele cyjankowe do kadmowania:

(1)	CdO	45 g/dm ³
	NaCN	120 g/dm ³
	Na ₂ SO ₄ •10H ₂ O	50 g/dm ³
	NaOH	30 g/dm ³
	NiSO ₄ •7H ₂ O	1,4 g/dm ³

Temperatura 18÷30°C, $i_k = 1\div3$ A/dm², wydajność katodowa $\epsilon = 95$ %.

(2)	Cd(CN) ₂	50 g/dm ³
	NaCN	90 g/dm ³
	Na ₂ CO ₃	10 g/dm ³
	NaOH	20 g/dm ³
	NiSO ₄ •7H ₂ O	1,5 g/dm ³
	Olej turecki	8÷10 g/dm ³

Temperatura 20÷30°C, $i_k = 1\div4$ A/dm², wydajność katodowa $\epsilon = 95$ %.

Ostrzeżenie: Zarówno sole cyjankaliczne jak i kąpiele oraz woda z płuczek są silną trucizną dla ludzi i zwierząt.

Usuwanie wadliwych powłok kadmowych przeprowadza się elektrochemicznie, traktując pokryty przedmiot jako anodę w tej samej kąpielu, w której nastąpiło pokrywanie, albo można usuwać powłokę chemicznie w 10÷15 % roztworze NH₄NO₃ w temperaturze 18÷25°C.

8.18.9. Cynowanie elektrolityczne

Cyna jest nietoksyczna, dlatego stosuje się ją w przemyśle spożywczym (cynowanie puszek). Stosuje się ją także dla zabezpieczenia dóbr i przedmiotów domowego użytku, jako materiał do lutowania oraz dla zabezpieczenia miedzi i jej stopów przeciw działaniu siarki. Potencjał standardowy cyny ($E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,146$ V/SEW, $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = +0,20$ V/SEW, $E_{Sn^{4+}/Sn}^0 = +0,05$ V/SEW). Cynę

stosuje się jako powłokę anodową na miedzi i mosiądzu, a jako katodową — na żelazie/stali.

Zastosowanie przemysłowe znalazły dwa rodzaje kąpiele cynowych: kąpiele alkaliczne, otrzymywane z cynianu sodu lub potasu, oraz kąpiele kwaśne, otrzymywane z siarczanu cynawego (II) lub fluoroboranu cynawego (II).

Kąpiele alkaliczne — cynianowe:

Na_2SnO_3	80÷100 g/dm ³
NaOH	10÷15 g/dm ³
CH_3COONa	15÷30 g/dm ³

Temperatura 65÷70°C, $i_k = 2\div3$ A/dm², wydajność katodowa $\epsilon = 70\div80$ %.

Cynian sodu Na_2SnO_3 przygotowuje się przez rozpuszczenie soli cynawych (II) w roztworze NaOH i utlenienie wodą utlenioną do Sn^{4+} . NaOH w kąpiele cynianowej powoduje tworzenie kompleksu. Jeżeli jony Sn^{2+} redukują się na katodzie bez znacznej polaryzacji wówczas w wyniku uzyskuje się powłokę grubokrystaliczną. Przy wyładowaniu jonów Sn^{4+} (przy znacznym nadpotencjale), uzyskuje się powłokę drobnokrystaliczną.

Kąpiele kwaśne:

(1)	SnSO_4	62 g/dm ³
	H_2SO_4 (1,84 g/cm ³)	70 g/dm ³

Krezol surowy lub fenol sulfonowany w ilości 25 g/dm³

	Żelatyna	2 g/dm ³
	Naftalen	1 g/dm ³

Temperatura 18÷25°C, $i_k = 1,5\div2$ A/dm² bez mieszania i 3÷4 A/dm² z mieszaniem kąpiele, wydajność katodowa $\epsilon = 90\div95$ %.

(2)	SnSO_4	40÷50 g/dm ³
	H_2SO_4 (1,84 g/dm ³)	50÷80 g/dm ³
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40÷50 g/dm ³
	Fenol	2÷10 g/dm ³
	Klej stolarski	2÷3 g/dm ³

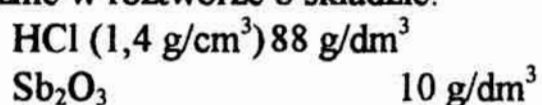
Temperatura 18÷25°C, $i_k = 1,5\div2$ A/dm² bez mieszania i 3÷4 A/dm² z mieszaniem kąpiele.

Anody do cynowania powinny być wykonane z bardzo czystej cyny. Przy prawidłowej pracy anody w kąpielach alkalicznych powinny mieć barwę żółto-zieloną, a w kwaśnych — jasną i błyszczącą powierzchnię. Kształt anod

w kąpielach kwaśnych ma mniejsze znaczenie, natomiast w kąpielach alkalicznych powinno się stosować anody o przekroju eliptycznym.

Powłoki cynowe poddaje się dodatkowej obróbce wykończającej polegającej na szczotkowaniu miękkim włosiem lub przecieraniu flanelą. Stosuje się także obtapianie w piecu w temperaturze 240°C w celu polepszenia struktury i przyczepności powłoki do podłoża.

Usuwanie wadliwych powłok cynowych przeprowadza się elektrochemicznie w kąpeli o składzie: roztwór 10 % NaOH, przy napięciu 6 V. Można je także usuwać chemicznie w roztworze o składzie:



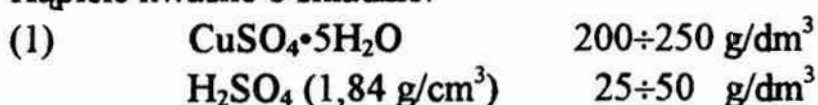
Wydzielony osad antymonu usuwa się w roztworze NaOH.

8.18.10. Miedziowanie elektrolityczne

Elektrolityczne powłoki miedziane osadza się zarówno w celach ochronno-dekoracyjnych, najczęściej jako podwarstwa w powłoce wielowarstwowej Cu-Ni-Cr, jak i w celach technicznych, jako warstwy ochraniające przed nawęglaniem, azotowaniem, przy produkcji obwodów drukowanych, jako pokrycia walców drukarskich, oraz w galwanoplastyce.

Istnieje bardzo wiele rodzajów kąpeli do miedziowania, chociaż stosuje się głównie dwa: (a) kwaśne — siarczanowe i fluoroboranowe, oraz (b) zasadowe — cyjankowe i pirofosforanowe.

Kąpiele kwaśne o składzie:



z dodatkiem dekstryny w ilościach do 2 kg/m³. Temperatura 20÷50°C, $i_k = 2 \div 5$ A/dm², mieszanie powietrzem, anody — miedź elektrolityczna.

Główne wady kąpeli to niewielka głębokość oraz grubokrystaliczna struktura otrzymywanej z tej kąpeli powłoki, jak również niemożność pokrywania bezpośrednio przedmiotów stalowych, żeliwnych, cynkowych i aluminiowych. Dla poprawienia struktury powłoki i uzyskania połysku, stosuje się dodatki jak np. tiomocznik lub dodatki firmowe. Dobre efekty uzyskuje się dodając do kąpeli chlorki w ilości 0,03÷0,08 g/dm³.

Stal, żeliwo, cynk i aluminium można pokryć cienką warstwą miedzi z kąpeli cyjankalicznych lub położyć podkład nikłowy o grubości 3÷5 μm .

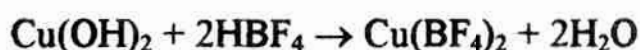
Kąpiel kwaśna fluoroboranowa:

(2)	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	220÷230 g/dm^3
	H_3BO_3	15÷20 g/dm^3
	HBF_4	2÷3 g/dm^3

Temperatura 70÷75°C, $i_k = 20 \text{ A}/\text{dm}^2$, wydajność katodowa $\varepsilon = 99\div 100 \%$, mieszanie sprężonym powietrzem, anody — miedź elektrolityczna. Fluoroboran miedziowy otrzymuje się z kwasu borowego H_3BO_3 i kwasu fluorowodorowego HF w wannie galwanicznej zgodnie z reakcją:



oraz dodając świeżo strącony — roztworem NaOH z CuSO_4 — osad $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Tak powstaje fluoroboran miedziowy (II):



Kąpiel alkaliczna — cyjankaliczna:

(1)	CuCN	40 g/dm^3
	NaCN	55 g/dm^3
	NaOH	15 g/dm^3

Winian sosowo-potasowy 46 g/dm^3 .

Temperatura 20÷25°C, $i_k = 0,5\div 10 \text{ A}/\text{dm}^2$, wydajność katodowa $\varepsilon = 55\div 80 \%$; kąpiel stosować do miedziowania przedmiotów stalowych w wannie galwanicznej.

(2)	CuCN	30 g/dm^3
	NaCN	75 g/dm^3
	NaOH	20 g/dm^3

Winian sosowo-potasowy 40 g/dm^3 .

Temperatura 40÷50°C, $i_k = 1\div 4 \text{ A}/\text{dm}^2$; kąpiel stosować do miedziowania przedmiotów w bębniach lub w kielichach.

Dla uzyskania powłoki miedzianej z połyskiem stosuje się dodatki blaskotwórcze, albo też można zastosować zmianę biegunowości — powłoka jako anoda będzie ulegać roztwarzaniu, głównie na wierzchołkach mikronierówności powierzchni. Zanieczyszczenie kąpeli związkami organicznymi może być przyczyną otrzymywania powłok kruchych i matowych.

Ostrzeżenie: Sole cyjankaliczne jak i kąpiele oraz woda z płuczek są silną trucizną dla ludzi i zwierząt!

Do usuwania wadliwych powłok miedzianych zastosować kąpiel o składzie:

CrO_3	450 g/dm ³
H_2SO_4 (1,84 g/cm ³)	50 g/dm ³

Wadliwe powłoki Cu można także usuwać metodą elektrolityczną podłączając przedmiot jako anodę.

8.18.11. Niklowanie elektrolityczne

Nikiel jest metalem, który nie rozтворя się w alkaliach i w wielu kwasach. W związkach chemicznych występuje zwykle jako Ni^{2+} lub Ni^{3+} . W galwanotechnice mają znaczenie tylko sole nikławe (II). Odporność niklu na działanie wielu kwasów i atmosfery wynika nie z jego własności chemicznych, lecz ze zdolności pokrywania się warstewką tlenków lub uwodnionych tlenków. Powłoka nikłowa — aby spełniała zadanie ochrony stali przed korozją — powinna być pozbawiona porów, spękań, dużych naprężeń własnych i innych wad związanych z własnościami kąpieli lub wadami materiału podłoża. Powłoki nikłowe stosowane są jako warstwy dekoracyjne, dekoracyjno-ochronne, a czasem techniczne. Elektrolityczne osadzanie Ni stosuje się w galwanoplastyce.

Najstarsze kąpiele do niklowania to kąpiele siarczanowe Watts'a. Poza tym stosuje się kąpiele chlorkowe, fluorobromowe i amidosulfonowe, oraz kąpiele specjalne do nakładania tzw. niklu czarnego.

Kąpiele siarczanowe Watts'a:

(1)	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250÷350 g/dm ³
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30÷60 g/dm ³
	H_3BO_3	30÷40 g/dm ³

Temperatura 45÷55°C, $i_k = 1,5\div 5 \text{ A/dm}^2$, pH = 3,5÷4,5; na anody stosować nikiel walcowany o czystości 99%, reszta - tlenek lub karbonyłek niklu, najlepiej z niewielką ilością NiS. Kąpiel filtruje się przynajmniej raz w tygodniu; mieszanie kąpieli — sprężonym powietrzem.

Kąpiel do niklowania z połyskiem:

(2)	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250÷350 g/dm ³
	NaCl	20÷25 g/dm ³
	H_3BO_3	25÷30 g/dm ³

NaF	5÷6 g/dm ³
Sól sodowa kwasu naftalenodwusulfonowego	1,5 g/dm ³
Formalina	1,5 g/dm ³

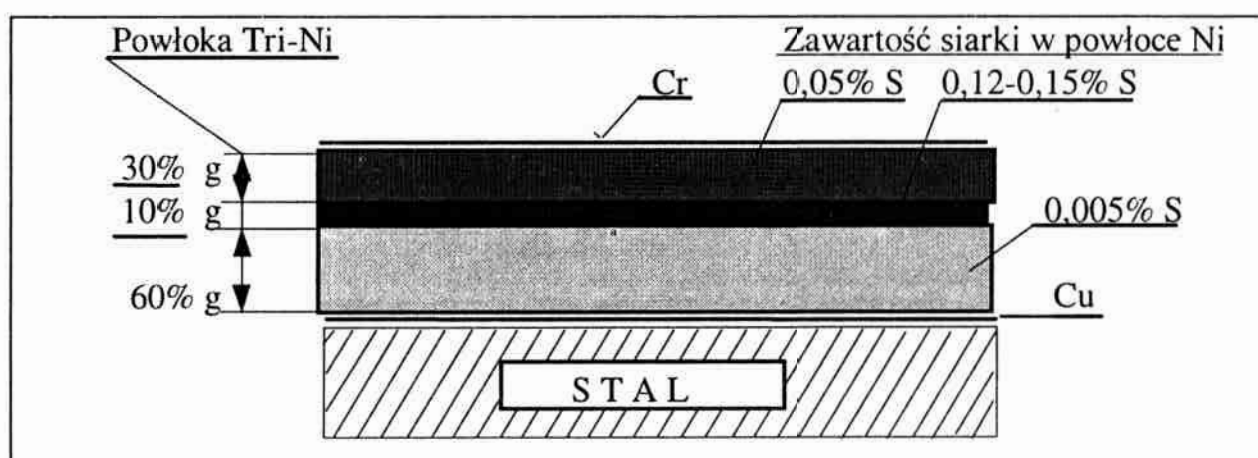
Temperatura 45÷55°C, $i_k = 2,5\div 3$ A/dm². Jako dodatki wyblyszczające można stosować także: siarczan kumaryny, sacharynę, pochodne kwasu naftaleno-sulfonowego.

Dla uzyskania powłok niklowych o wysokiej jakości konieczne jest przestrzeganie składu chemicznego kąpieli, utrzymywania określonej wartości pH i temperatury kąpieli oraz częstego filtrowania. W przypadku wadliwych powłok Ni należy zastosować roztwór:

H ₃ PO ₃ (1,84 g/cm ³)	10 % wag.
H ₂ SO ₄ (1,84 g/cm ³)	90 % wag.

Temperatura 30÷40°C, $i_k = 40$ A/dm², katody ołowiane. Można także roztwarzać powłoki Ni w mieszaninie kwasów: 68 % stęż. H₂SO₄ i 32% stęż. HNO₃.

Konieczność zwiększenia odporności korozyjnej prowadziła do zastosowania dwuwarstwowych powłok niklowych typu Duplex-Ni. Zewnętrzną warstwę stanowi wówczas powłoka niklu błyszczącego zawierająca około 0,05% siarki pochodzącej z dodatków blaskotwórczych kąpieli do niklowania, które wbudowują się w powłokę. Pierwsza warstwa niklu jest półbłyszcząca i odznacza się dużą plastycznością oraz minimalną zawartością siarki, poniżej 0,005%. Grubość pierwszej warstwy wynosi około 2/3 a drugiej ok. 1/3 całkowitej grubości powłoki Ni. Różna zawartość siarki w obydwu warstwach powoduje wytworzenie między nimi różnicy potencjałów, a tym samym ewentualna korozja pokrycia przebiega warstwowo.



Rys. 8.41. Budowa trójwarstwowej powłoki niklowej typu Tri-Ni

Dalsze zwiększenie odporności korozyjnej układów Cu-Ni-Cr i Ni-Cr uzyskano przez wprowadzenie trzeciej warstwy niklu, tzw. Tri-Ni. Ta warstwa o grubości do 10% ogólnej grubości powłoki Ni i zawierająca $0,12 \div 0,15\%$ siarki jest наносzona pomiędzy warstwę półbłyszczącą i błyszczącą (rys. 8.41).

Obecność trzeciej warstwy niklu o dużej zawartości siarki zwiększa różnicę potencjałów między poszczególnymi warstwami niklu. W efekcie, zamiast korozji wżerowej zachodzi korozja warstwowa pokrycia. Skomplikowana technologia wytwarzania Tri-Ni spowodowała, że proces nie znalazł szerokiego zastosowania w przemyśle, a bardziej jako idea zasady konstruowania powłok ochronnych.

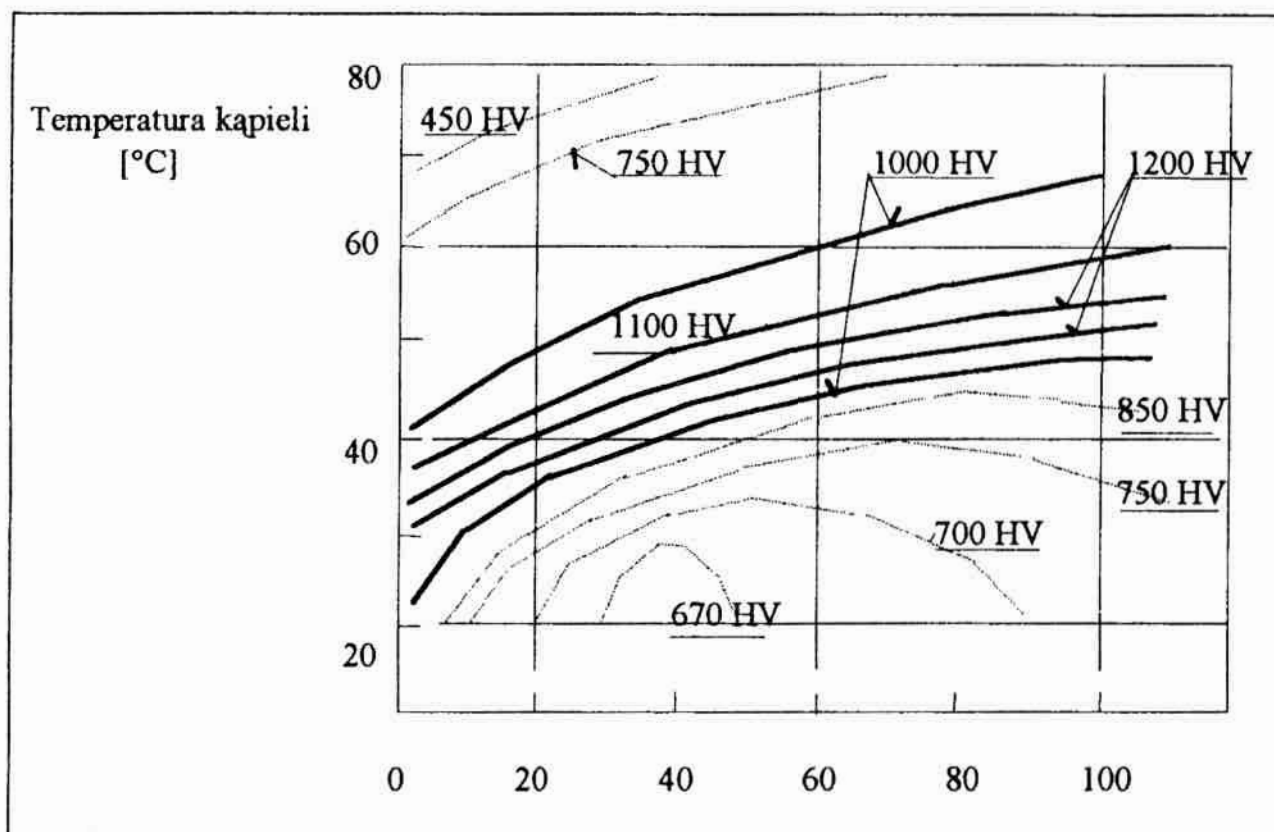
8.18.12. Chromowanie elektrolityczne

Chrom jest metalem barwy srebrzystej z niebieskawym odcieniem. W szeregu elektrochemicznym chrom zajmuje miejsce między cynkiem i żelazem ($E_{Cr^{3+}/Cr}^0 = -0,74$ V/SEW), jednak dzięki dużej zdolności do pasywacji uzyskuje on własności metali szlachetnych. Spasywowany chrom ma potencjał standardowy $+1,19$ V/SEW, a więc wyższy od srebra a nawet platyny.

Obszar pasywacji chromu znajduje się częściowo w szerokim przedziale pH, poniżej obszaru trwałości wody. Metal ten pasywuje się bardzo łatwo, najczęściej samorzutnie, nawet w nieobecności typowych utleniaczy. Chrom może korodować, jak wynika z rys. 3.11, przy wysokich potencjałach elektrodowych. Roztworzenie tego metalu zachodzi jednak tylko w niewielkim stopniu pod działaniem utleniaczy. Podobnie, jak w przypadku większości metali pasywujących się, chrom nie jest odporny na działanie roztworów zawierających chlorki.

Twardość warstw chromu otrzymanych w odpowiednich warunkach jest większa od twardości najtwardszych gatunków stali hartowanych (rys. 8.42). Jest to istotne szczególnie w przypadku chromu technicznego.

Powłoki chromowe w zależności od przeznaczenia można podzielić na dekoracyjne, o grubości zwykle do $1 \mu\text{m}$, i techniczne o grubości większej od kilkudziesięciu nawet do 1000 razy. Powłoki chromowe dekoracyjne nakłada się zazwyczaj na podwarstwę miedzi i niklu lub tylko niklu, a nie bezpośrednio na stali ze względu na to, że w ogniwach galwanicznych, które tworzą się w miejscach odkrytych, żelazo w stosunku do chromu jest anodą. □



Rys. 8.42. Twardość powłok chromowych HV otrzymanych w kąpeli o składzie: CrO_3 250 g/dm^3 , H_2SO_4 $2,5 \text{ g/dm}^3$, w zależności od katodowej gęstości prądu i temperatury [31]

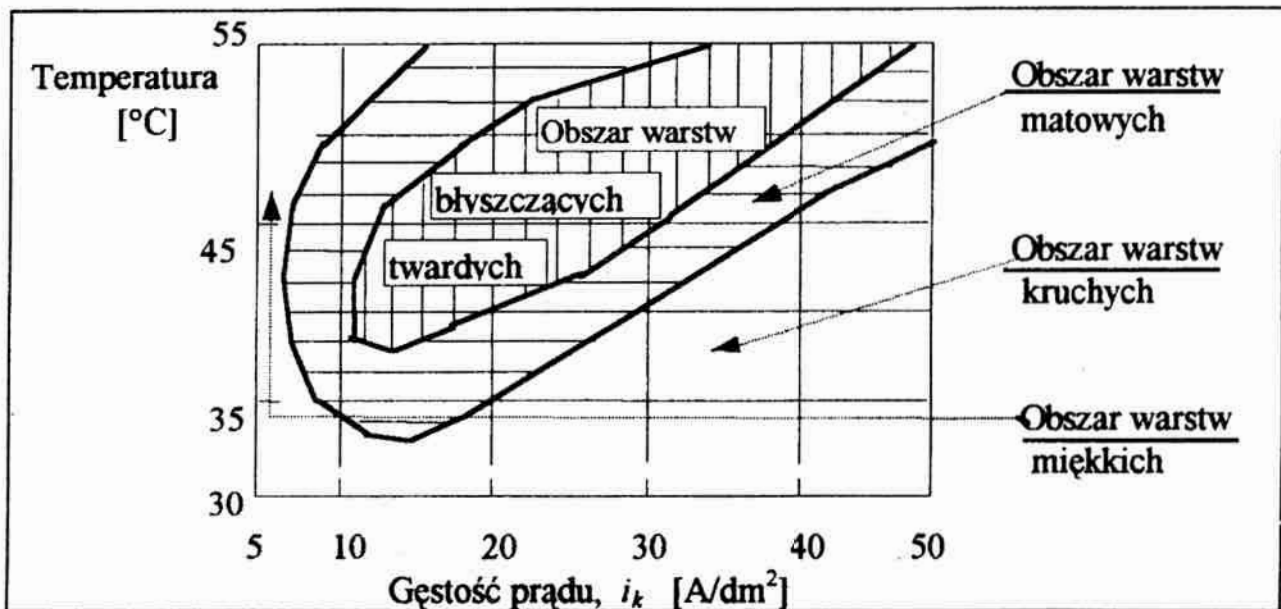
W porównaniu z innymi procesami elektrolitycznego nakładania powłok metalowych, proces chromowania wyróżnia się tym, że w roztworze elektrolitu nie występuje sól chromowa ale kwas chromowy, natomiast anody wykonane są z metalu nieroztworzalnego, zwykle z ołowiu. Inną osobliwością jest to, że ze wzrostem stężenia kwasu chromowego w kąpeli następuje spadek wydajności katodowej, a przy tym wydajność katodowa wydzielania wodoru jest większa od wydajności katodowej metalu co stwarza niebezpieczeństwo znacznego nawodorowania podłoża. Dodatkowo, zdolność rozpraszania kąpeli chromowych jest szczególnie mała co zmusza do przeciwdziałania np. poprzez budowę specjalnie profilowanych anod ołowiowych.

Galwaniczne powłoki chromowe dzieli się na trzy grupy (rys. 8.43):

- powłoki „błyszczące”, które otrzymuje się przy średnich gęstościach prądu i temperaturze kąpeli od 40 do 60°C . Twardość tych powłok mieści się w granicach $7,5 \div 9 \text{ kN/mm}^2$ ($750 \div 900 \text{ HV}$). Grubość powłok

wynosi $0,25 \div 3 \mu\text{m}$ i są one dosyć silnie spękanie. Ten typ powłok stosuje się jako ostatnią warstwę na podkładach Ni, Cu-Ni lub Ni-Cu-Ni w celach dekoracyjnych lub ochronno-dekoracyjnych;

- powłoki „mleczne” otrzymuje się w temperaturze roztworu około 65°C i przy małych gęstościach prądu i stosunkowo niskich temperaturach. Twardość tych powłok wynosi co najwyżej 750 HV, grubość $11 \div 15 \mu\text{m}$, ale nie mają one charakterystycznej siatki spękań, typowej dla powłoki chromowej. Ten rodzaj powłok stosuje się bezpośrednio na stali, do pokrywania powierzchni narzędzi pomiarowych, tulei, pierścieni itp.



Rys. 8.43. Obszary charakterystyczne dla powłok chromowych w zależności od temperatury i katodowej gęstości prądu, otrzymanych w kąpeli o składzie: CrO_3 250 g/dm³, H_2SO_4 2,5 g/dm³ [31]

- powłoki „matowe” otrzymuje się przy znacznych gęstościach prądu i stosunkowo niskich temperaturach. Powłoki te mają bardzo wysoką twardość, wyższą od powłok „mlecznych”, ale są kruche i bardzo mocno spękanie. Stosowane są głównie do pokrywania powierzchni cylindrów silników spalinowych, pierścieni tłokowych, pokrywania powierzchni wałów i innych części wirujących i trących. Są one nakładane bezpośrednio na stal, a silne spękanie sprzyja „nasyceciu” powłoki olejami smarnymi.

Od paru dziesięcioleci, nanoszenie twardych warstw chromowych odbywa się w technologii metodą *hone finishing*. Dotyczy to w szczególności cylindrów i powierzchni walcowych, gdzie w trakcie procesu nakładania powłoki odbywa się cykliczne honowanie. Uzyskuje się w ten sposób nie tylko zwiększenie twardości powłoki chromowej nawet ponad 1200 HV, ale równocześnie wysoką gładkość i dokładność/kołowość.

Do chromowania używa się *kąpieli* siarczanowych, fluorokrzemianowych i innych. Chromowanie dekoracyjne przeprowadza się na podkładzie Ni lub Cu-Ni, przy czym grubość takiej powłoki wynosi $0,25 \div 3 \mu\text{m}$. Można stosować chromowanie dekoracyjne bezpośrednio na miedzi i mosiądzu. Klasyczny roztwór do chromowania to:

CrO_3	400 g/dm ³
H_2SO_4 (1,84 g/cm ³)	4 g/dm ³

Temperatura $45 \div 55^\circ\text{C}$, $i_k = 15 \div 30 \text{ A/dm}^2$, wydajność katodowa $\epsilon = 18 \%$; roztwór szczególnie zalecany do przedmiotów o dużych powierzchniach.

Uniwersalnym roztworem do chromowania dekoracyjnego jest

CrO_3	250 g/dm ³
H_2SO_4 (1,84 g/cm ³)	2,5 g/dm ³

Temperatura $48 \div 58^\circ\text{C}$, $i_k = 15 \div 35 \text{ A/dm}^2$, wydajność katodowa $\epsilon = 13 \div 15 \%$.

Obecnie często korzysta się z *kąpieli* tzw. *samoseterujących*, w których trudno rozpuszczalne sole SrSO_4 i K_2SiF_6 rozpuszczają się w zależności od stężenia CrO_3 na tyle, aby proces przebiegał prawidłowo:

CrO_3	250 g/dm ³
SrSO_4	6 g/dm ³
K_2SiF_6	20 g/dm ³

Temperatura $45 \div 50^\circ\text{C}$, $i_k = 15 \div 20 \text{ A/dm}^2$, wydajność katodowa $\epsilon = 20\%$.

Do chromowania technicznego narzędzi można zastosować roztwór:

CrO_3	150 g/dm ³
H_2SO_4 (1,84 g/cm ³)	1,5 g/dm ³

Temperatura $53 \div 54^\circ\text{C}$, $i_k = 30 \div 45 \text{ A/dm}^2$, grubość powłoki - do $130 \mu\text{m}$, twardość około 800 HV. Chromowane części powinny mieć temperaturę roztworu. Zaleca się obracanie części, stosowanie ekranów izolujących oraz anod profilowanych.

Chromowanie na kolor czarny stosuje się nieraz w celu częściowego zabezpieczenia przed korozją elementów aparatury pomiarowej, precyzyjnej, optycznej, wojskowej itp. Powłoka chromu czarnego jest pokryciem szczelnym

i przy grubości ok. 5 μm wystarcza dla zabezpieczenia podłoża przed działaniem czynników korozyjnych.

Do usuwania wadliwych powłok chromowych stosuje się roztwór:

NaOH	50 g/dm ³
Na ₂ CO ₃	60 g/dm ³

stosować roztwarzanie elektrolityczne $i_k = 5 \text{ A/dm}^2$, katoda — stal węglowa. Po usunięciu chromu z podwarstwy Ni, dotrawiać spasywowaną powłokę niklową w 10÷12% H₂SO₄.

UWAGA: proces chromowania wymaga dobrej wentylacji i stosowania środków ochrony osobistej ze względu na toksyczne działanie związków chromu.

8.18.13. Srebrzenie elektrolityczne

Srebro jest metalem srebrzystobiałym, krystalizuje w układzie regularnym. Zdolność odbijania świeżo wypolerowanego srebra jest najwyższa spośród wszystkich metali i dla światła widzialnego wynosi ok. 99%. Srebro jest metalem stosunkowo szlachetnym i wykazuje dobrą odporność na działanie korozyjne roztworów utleniających i kompleksotwórczych. W obecności związków siarki (H₂S) oraz wilgoci łatwo pokrywa się ciemnym nalotem siarczku srebra Ag₂S.

Powłoka srebrna praktycznie na wszystkich metalach stanowi warstwę katodową a więc chroni podłożę tylko w sposób mechaniczny, a nie elektrochemiczny.

Jedynymi kąpielami, które znalazły szersze zastosowanie w przemyśle, są kąpiele cyjankowe. W grupie tej rozróżnia się kąpiele: (1) do osadzania powłok matowych, (2) do osadzania powłok z połyskiem, oraz (3) do powok o zwiększonej twardości.

W celu zwiększenia przyczepności powłok srebrnych, powierzchnię pokrywaną należy amalgamować. Polega to na zanurzeniu przedmiotu na czas 3÷5 s do następujących kąpielei:

(a)	HgO	5÷10 g/dm ³
	KCN	5÷35 g/dm ³
lub		
(b)	HgCl ₂	7,2 g/dm ³
	NH ₄ Cl	50÷100 g/dm ³

Zamiast amalgamowania można wykonać srebrzenie wstępne w następującej kąpieli:

KAg(CN) ₂	8 g/dm ³
KCN	80 g/dm ³

o temperaturze 20°C, $i_k = 2 \text{ A/dm}^2$, w czasie 2÷10 min.

Roztwory do srebrzenia dekoracyjnego:

(a)	AgCN	30 g/dm ³
	NaCN	60 g/dm ³ , w tym
	wolny cyjanek	30 g/dm ³
	K ₂ CO ₃	30 g/dm ³
	Na ₂ S ₂ O ₃	1 g/dm ³

Temperatura 20°C, $i_k = 0,3\div 0,6 \text{ A/dm}^2$, oraz

(b)	KAgCN	30÷40 g/dm ³
	KCN	15÷45 g/dm ³
	K ₂ CO ₃	25÷60 g/dm ³

Temperatura 20°C, $i_k = 0,3\div 0,6 \text{ A/dm}^2$.

Do srebrzenia technicznego (twarde, na styki elektryczne) stosuje się następujący roztwór:

	AgCN	60 g/dm ³
	KCN	180 g/dm ³ , w tym
	wolny cyjanek	120 g/dm ³
	KOH	80 g/dm ³
	Winian potasowo-antymonowy	3 g/dm ³
	Winian potasowy	70 g/dm ³
	Węglany (Na lub K)	15 g/dm ³

Temperatura 20°C, $i_k = 0,3\div 0,6 \text{ A/dm}^2$.

W procesie srebrzenia stosuje się anody roztwarzalne z blachy srebrnej walcowanej. W wyjątkowych przypadkach można zastosować nieroztwarzalną anodę ze stali niskowęglowej. Wydajności procesów srebrzenia w kąpielach cyjankowych są bliskie 100%.

Dla zwiększenia twardości powłok srebrnych, wprowadza się do roztworu jony metali, takich jak: Cd, Ni, Co, Ni, Pb itd. Dodatki CS₂, Na₂S nadają połysk powłokom srebrnym.

Powłoki srebrne stosuje się do wykończania powierzchni nakryć stołowych, do wytwarzania lusterek, w metaloplastyce, w elektrotechnice, do

pokrywania części radiotechnicznych. Wyroby stalowe przed srebrzeniem pokrywa się warstwą miedzi.

Pokrywanie się powierzchni srebrnych i srebrzonych nalotem o barwie od żółtej do brązowej i ciemnobrunatnej jest spowodowane działaniem związków siarki oraz chlorowców. W celu przeciwdziałania powstawaniu nalotów można:

- (a) powłokę Ag zastąpić powłoką stopową (Ag-Sn) o większej odporności na działanie wymienionych związków,
- (b) na posrebrzony przedmiot nakładać bardziej odporne powłoki niż Ag, np. Rd,
- (c) nakładać warstewki ochronne niemetalowe, nieorganiczne,
- (d) prowadzić obróbkę w roztworach zawierających sole Sn,
- (e) nakładać powłoki ochronne organiczne.

8.18.14. Złocenie elektrolityczne

Złoto jest metalem miękkim, o barwie żółtej. W związkach występuje w postaci Au(I) oraz Au(III). W zwykle stosowanych warunkach użytkowania złoto jest odporne chemicznie na działanie większości czynników chemicznych. Teoretycznie złoto może korodować przy wysokich potencjałach elektrodowych, przy czym roztworzenie tego metalu zachodzi jedynie w niewielkim stopniu pod działaniem silnych utleniaczy.

Powłoki złote osadzać można w kąpielach alkalicznych, obojętnych/neutralnych i słabo kwaśnych. W kąpielach alkalicznych, otrzymywanych z zespolonego związku cyjankowego złota osadzać można powłoki chemiczne czystego złota, oraz stopowe, z Cu, Ag, Ni, Co, Cd, Pd, In.

Najpopularniejsze są kąpiele cyjankowe, wykazują dobrą wgłębnosć, dają powłoki o dobrej przyczepności i wymagają małych stężeń złota. Kąpiel cyjankowa do złocenia:

K(Au)(CN) ₂	4 g/dm ³
KCN	15 g/dm ³
K ₂ CO ₃	10÷15 g/dm ³

Temperatura 60÷70°C, $i_k = 0,2\div 0,3$ A/dm², wydajność katodowa $\epsilon = 80$ %. Na anody stosuje się złoto, platynę, lub grafit.

Dla podwyższenia twardości powłok Au, do roztworu dodaje się soli Cu, Ag, Ni, Sb. Błyszczące powłoki ze złota uzyskuje się przez dodanie do kąpeli

takich substancji jak: nitroguanidyna, tiomocznik, tiosiarczan sodu, cyjanek srebrowo-potasowy.

Technologia osadzania powłok dekoracyjnych na stali, miedzi, mosiądzu itp. wymaga zastosowania podwarstwy niklu. Twarda i błyszcząca powłoka złota jest typową powłoką dekoracyjną a powłoką ochronną jest błyszcząca powłoka niklu. Złocenie dekoracyjne przeprowadza się zgodnie z następującym schematem:

- 1 - odtłuszczenie w rozpuszczalniku organicznym,
- 2 - odtłuszczenie elektrolityczne,
- 3 - płukanie w wodzie gorącej,
- 4 - płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 5 - trawienie chemiczne,
- 6 - płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 7 - niklowanie z połyskiem,
- 8 - płukanie odzyskowe,
- 9 - płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 10 - płukanie w wodzie destylowanej,
- 11 - złocenie dekoracyjne,
- 12 - płukanie odzyskowe I,
- 13 - płukanie odzyskowe II,
- 14 - płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 15 - suszenie.

8.18.15. Galwaniczne powłoki stopowe i kompozytowe

Powłoki stopowe znajdują zastosowanie w przypadku postawienia szczególnych wymagań, których nie mogą spełnić metale pojedyncze. Do wymagań tych można zaliczyć dużą twardość, żaroodporność, mały opór przejścia, specyficzne własności przeciwciernie oraz dużą odporność na ścieranie.

Od wielu lat dla celów przemysłowych uzyskuje się powłoki mosiądzowe Cu-Zn, brązowe Cu-Sn, powłoki typu Zn-Sn, Zn-Cd, Ag-Cd, Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Sn, Sn-Co, Sn-Bi, i inne. W grupie powłok odpornych na korozję są stopy cynku z Ni, Co, Fe a także Sn, Mn, Mo, Cr. Bardzo dobre własności mechaniczne takie jak mikrotwardość i odporność na zużycie uzyskuje się stosując powłoki stopowe niklu z P, B, W, Mo, oraz Cr-Mo, Co-Mo. Zwiększenie odporności na zużycie uzyskuje się stosując powłoki kompozytowe typu Ni-SiC, Ni-P-SiC, Ni-Al₂O₃ lub Ni-CrC.

Mały współczynnik tarcia albo tzw. samosmarowność uzyskuje się poprzez zastosowanie powłok kompozytowych takich metali jak Ni, Cu, Ag z grafitem, PTFE, $(CF)_x$ lub MoS_2 odkładanych metodą elektrolityczną z udziałem prądu lub metodą bezprądową. Warunki te spełniają także powłoki stopowe typu Pb-Tl lub Pb-In.

Specyficzne własności elektryczne i magnetyczne uzyskuje się stosując cienkie lub grube warstwy Ni-Fe, Ni-Co, Co-P, Co-W-P, Co-Mn-P, Co-Cu, Ni-Cu, Co-Pt itd. W urządzeniach elektrycznych i elektronicznych stosuje się stopy złota z Ni/Co/Fe, stopy srebra z Sb, Cd, oraz stopy Pd-Ni. Dobre przewodnictwo i lutowność zapewniają powłoki stopowe cyny z ołowiem lub bizmitem.

Poszukiwane są obecnie powłoki o różnych własnościach fizykochemicznych i to zarówno na bazie stopów jak i kompozytów. Przykładem mogą być powłoki o własnościach elektrokatalitycznych, Ni-Mo, Ni-S, Ni-TiO₂ na nowe elektrody, powłoki o specjalnych własnościach optycznych czy dekoracyjnych, Ag-Sn, Ni-SiO₂, oraz powłoki zwiększające adhezję do gumy lub tworzywa sztucznego, Cu-Sn, Cu-Zn, Zn-SiO₂.

W ciągu ostatnich kilkunastu lat wprowadzono nowe techniki i układy hybrydowe, poprzez łączenie procesów galwanicznych, czyli „mokrych” z procesami „suchymi” takimi jak PVD (*Physical Vapour Deposition*), CVD (*Chemical Vapour Deposition*), czy SGD (*Sol-Gel Deposition*). Metody te wykorzystuje się głównie dla przemysłu półprzewodników, komputerów, urządzeń medycznych, itp. Przykładami tak uzyskiwanych warstw są układy typu Ni-P/TiN, Cu-Sn/TiN/Au, Ni/Pd-Ni/TiN/Au oraz Ni-P/Co-Cr/Rh.

Jednoczesne odkładanie kilku metali jest znacznie bardziej skomplikowane niż odkładanie metali pojedynczych. Potencjały standardowe tych metali powinny mieć zbliżoną wielkość i mały nadpotencjał. W przypadku różnych potencjałów standardowych metali musi istnieć możliwość kompensacji przez wartości nadpotencjałów wydzielania tych metali. Jeżeli są różne potencjały i nadpotencjały odkładanych metali wówczas, zgodnie z równaniem Nernsta, powinna istnieć możliwość zmiany w stężeniu ich soli.

Oto kilka roztworów wraz z warunkami otrzymywania powłok stopowych.

Mosiądzowanie

CuCN	24 g/dm ³
ZnO	9 g/dm ³
NaCN	15 g/dm ³
Na ₂ CO ₃	30 g/dm ³

NH_4OH (25%) 4 g/dm^3
 Temperatura $25 \div 30^\circ\text{C}$, $i_k = 0,5 \div 0,8 \text{ A/dm}^2$. Anody stopowe: mosiądz 80% Cu + 20% Zn

Osadzanie stopu Pb-Sn-Cu

Pb		$135 \div 150 \text{ g/dm}^3$
Sn	jako fluoroborany	$9 \div 11 \text{ g/dm}^3$
Cu		$1,5 \div 2,5 \text{ g/dm}^3$
HBF_4 wolny		$20 \div 40 \text{ g/dm}^3$
H_3BO_3		$25 \div 30 \text{ g/dm}^3$
Hydrochinon		$1,0 \div 1,3 \text{ g/dm}^3$
Żelatyna		do $0,5 \text{ g/dm}^3$

Temperatura $18 \div 25^\circ\text{C}$, pH kąpieli $4,5 \div 9,0$, $i_k = 0,2 \div 0,3 \text{ A/dm}^2$. Anody stopowe: 90% Pb + 10% Sn

Osadzanie stopu W-Co

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28 g/dm^3
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70 g/dm^3
Kwas cytrynowy	125 g/dm^3
Chlorek amonowy	50 g/dm^3
NH_3	do pH 8,2

Temperatura $50 \div 55^\circ\text{C}$, pH kąpieli 8,2, $i_k = 16 \div 20 \text{ A/dm}^2$. Anody: W lub Co. Zawartość wolframu w powłoce — około 65%.

Osadzanie stopu Co-Mo

Molibdenian sodu $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 g/dm^3
Siarczan kobaltu (II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90 g/dm^3
Kwas cytrynowy $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	40 g/dm^3
Glukonian sodu $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$	150 g/dm^3

Temperatura $25 \div 50^\circ\text{C}$, pH kąpieli $4,0 \div 4,5$, $i_k = 1,5 \div 2,5 \text{ A/dm}^2$. Anody: Co.

8.18.16. Bezprądowe osadzanie metali

Metody bezprądowego osadzania metali można podzielić na:

- (1) pokrywanie przez wymianę — cynowanie, miedziowanie, niklowanie, srebrzenie
- (2) pokrywanie kontaktowe — cynowanie, miedziowanie, niklowanie
- (3) pokrywanie przez redukcję chemiczną — srebrzenie, złocenie
- (4) pokrywanie katalityczne — miedziowanie, niklowanie.

Metoda *pokrywania przez wymianę* opiera się na znanym zjawisku, że metale mniej szlachetne o niższym potencjale standardowym wypierają z roztworu metale bardziej szlachetne - o potencjale standardowym przesuniętym w kierunku bardziej dodatnim. Przykładem jest przedmiot stalowy, który zanurzony w roztworze siarczanu miedzi (II) pokrywa się miedzią. Proces trwa tylko do chwili gdy cały przedmiot zostanie pokryty powłoką Cu i nie ma styku z żelazem. Powłoki uzyskane w ten sposób są bardzo cienkie (20 nm do 0,5 μm) i mogą być stosowane głównie do celów dekoracyjnych. Proces pokrywania przez wymianę stosuje się zwykle do metali o niewielkiej różnicy potencjałów (Sn-Fe, Ni-Fe).

Pokrywanie kontaktowe jest procesem galwanicznym, przy czym źródłem prądu nie jest prostownik, czy akumulator, lecz ogniwo powstające w wyniku zanurzenia w roztworze dwu metali stykających się ze sobą. Przedmiot pokrywany jest katodą, natomiast anodą jest odpowiednio dobrany metal, który się roztwarza i przechodzi w stan jonowy. Metodą kontaktową uzyskuje się powłoki o większej grubości (1÷2 μm) niż metodą wymiany, ale proces przebiega powoli. Stosowana jest do pokrywania drobnicy.

Pokrywanie przez redukcję chemiczną odbywa się wskutek przyłączenia do jonu odpowiedniej liczby elektronów. Czynnikiem powodującym zjawisko redukcji pierwiastka metalicznego z jego postaci jonowej do wolnej/metalicznej jest substancja zdolna do oddawania elektronów, zwana *reduktorem*. Jest to zwykle związek organiczny. Niestety redukcja metali z soli prostych odbywa się bardzo szybko, co nie daje prawidłowego pokrycia. Należy zatem zastosować sole kompleksowe metalu. Jest to metoda mało ekonomiczna, dlatego stosuje się ją tylko tam, gdzie inne sposoby zawodzą, np. srebrzenie nie-przewodników takich jak szkło, tworzywa sztuczne.

Pokrywanie katalityczne jest szczególną odmianą pokrywania przez redukcję. Rodzaj i stężenie związku metalu dobiera się w ten sposób aby reakcja redukcji rozpoczęła dopiero w momencie, gdy kąpiel zetknie się z katalizatorem, przy czym redukcja zachodzi tylko na jego powierzchni. Katalizatorem może być metal przedmiotu. Warunkiem koniecznym jest, aby reakcję redukcji katalizował metal osadzany, gdyż dzięki temu po pokryciu podłoża reakcja redukcji będzie dalej dzięki autokatalizie i odbywa się osadzanie powłoki aż do żądanej grubości. W metodzie tej unika się znacznych strat materiałowych, co jest wadą pokrywania przez redukcję chemiczną.

W podsumowaniu, metodą metalizacji chemicznej [3] nanosić można następujące 3 grupy metali:

- miedziowce (Cu, Ag, Au)
- palladowce (Pd, Pt, Rh)
- żelazowce (Fe, Co, Ni).

8.18.17. Galwaniczne pokrywanie tworzyw sztucznych

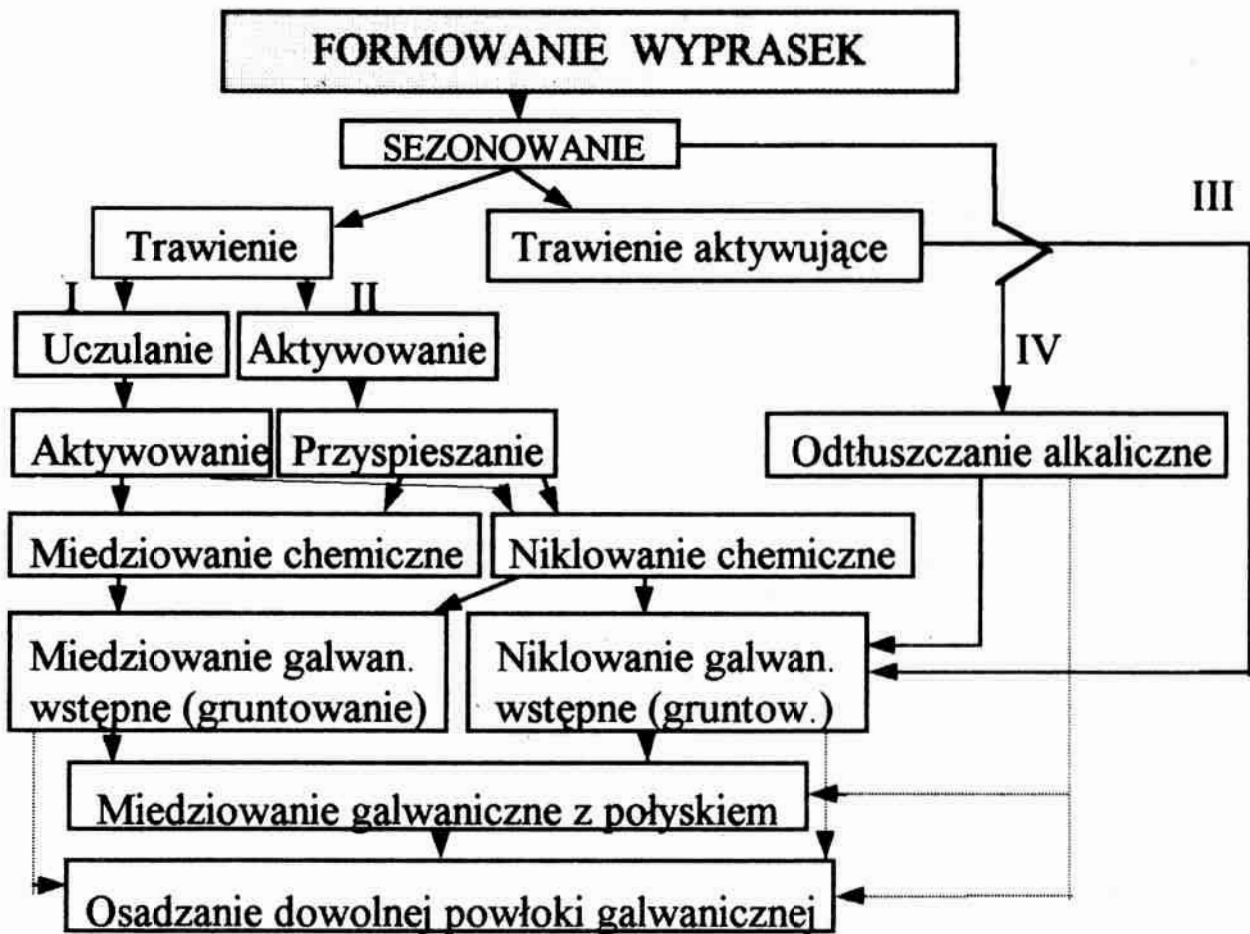
Powłoki galwaniczne na tworzywa sztuczne nakłada się głównie w celu nadania powierzchni tworzywa efektów dekoracyjnych lub imitacji metalu. W ten sposób uzyskać można także warstwy przewodzące prąd elektryczny, stanowiące ekran elektryczny albo lustro odbijające promienie świetlne itp. Problem pokrywania galwanicznego tworzyw sztucznych został rozwiązany w latach 1950-tych wraz z wprowadzeniem na rynek światowy odpowiedniego tworzywa, tj. kopolimeru akrylonitrylu butadienu i styrenu (ABS), przydatnego do pokrywania powłokami metalowymi. Przykładowe nazwy handlowe tego tworzywa to: Cycolac EP 3510 i EP 3540, Terluran 122-G, Novodur PM2C i PM3C, itd. Próby użycia polipropylenu, mimo 2÷3-krotnego zwiększenia przyczepności metalu, nie dały pozytywnych rezultatów ze względu na bardzo uciążliwą obróbkę chemiczną tego tworzywa.

Procesy pokrywania metalami tworzyw sztucznych obejmują operacje przygotowania powierzchni, aktywację, wytwarzania powłoki chemicznej oraz wytwarzania powłoki galwanicznej (rys. 8.44).

7.18.18. Procesy galwanoplastyczne

Galwanotechnika obejmuje dwie grupy procesów: galwanostegię i galwanoplastykę. *Galwanostegia* — to pokrywanie powłoką metalową przedmiotów, zwykle wykonanych z metalu, w celu nadania im bardziej atrakcyjnego wyglądu, zwiększenia ich odporności na korozję, lub nadania innych pożądanych cech. *Galwanoplastyka* — to elektrolityczne osadzanie metali na powierzchni przedmiotów metalowych lub niemetalowych w celu otrzymania dokładnych kopii metalowych. Przedmiot pokrywany jest w tym przypadku jedynie narzędziem do ukształtowania powłoki galwanicznej, która staje się wyrobem.

Galwanoplastyka ma zarówno zalety jak i wady. Do zalet galwanoplastyki można zaliczyć:



Rys. 8.44. Schemat procesu technologicznego galwanicznego pokrywania tworzyw sztucznych typu ABS [31]

- (1) Dość znaczną łatwość doboru własności fizycznych materiału. Metale osadzone galwanicznie mają szersze zakresy twardości, wytrzymałości na rozciąganie itd. niż metale formowane innymi metodami;
- (2) Możliwość dotrzymania małych tolerancji wymiarowych (dokładność do $\pm 0,0025$ mm);
- (3) Wysoki poziom wykończenia powierzchni, z dokładnością do 50 nm;
- (4) Możliwość wykonania elementów o bardzo małych wymiarach, np. folii metalowej o grubości 0,0025 mm;
- (5) Możliwość wykonania elementów dowolnego kształtu;
- (6) Możliwość bardzo precyzyjnej reprodukcji rzeźby powierzchni;
- (7) Brak ograniczeń co do wielkości w automatach i produkcji. Można stosować w automatach o dużej wydajności.

Do wad galwanoplastyki można zaliczyć:

- (1) Względnie długi czas produkcji, w porównaniu z innymi metodami;
- (2) Konieczność indywidualnego doświadczalnego dobrania odpowiedniej techniki do każdego modelu;
- (3) Trudność reprodukcji ostrych naroży i zagłębień o głębokości większej niż szerokość;
- (4) Powtarzalne reprodukowanie wszystkich niepożądanych zarysowań, spękań i innych wad modelu przez cały czas produkcji;
- (5) Względnie wysoki koszt produkcji z uwagi na pracochłonność obróbki przygotowawczej i wykończeniowej.

Galwanoplastyka znalazła zastosowanie w wielu gałęziach produkcji, np.:

- (a) w drukarstwie — wyrób klisz,
- (b) w papiernictwie — wytwarzanie znaków wodnych,
- (c) w produkcji sit metalowych,
- (d) w przemyśle radio- i teletechnicznym — układy połączeń, obwody scalone, falowody, czy
- (e) w przemyśle szklarskim — formy do odlewów szklanych. Ogólnie rzecz ujmując, cykl produkcyjny w galwanoplastyce obejmuje następujące etapy:
 - (1) sporządzenie modelu,
 - (2) obróbkę powierzchniową modelu i kontaktowanie,
 - (3) osadzanie powłoki galwanicznej,
 - (4) rozdzielanie uformowanego przedmiotu - powłoki galwanicznej od modelu, oraz
 - (5) obróbkę wykończeniową.

8.19. Metalowe powłoki zanurzeniowe

Nakładanie powłok metalowych metodą zanurzeniową [21, 22, 31, 48] poprzez zanurzenie przedmiotu w roztopionym metalu należy do najstarszych metod wytwarzania metalowych powłok ochronnych. Metodę tę stosuje się do nakładania powłok Sn, Zn, Pb, Al na stali i/lub miedzi. Na proces technologiczny składają się takie operacje jak: przygotowanie wstępne powierzchni podłoża, pokrywanie topnikiem, wytwarzanie powłoki metalicznej i obróbka końcowa. Obróbka wstępna polega na usunięciu zanieczyszczeń, odtłuszczeniu, trawieniu i płukaniu przedmiotu. Obróbka w topniku ma na celu naniesienie na powierzchnię cienkiej warstwy soli z ich stopu lub z kąpieli wodnej. Topnik

usuwa resztki tlenków i ułatwia zwilżenie pokrywanej powierzchni przez stopiony metal.

Wytwarzanie powłoki polega na zanurzeniu pokrywanego przedmiotu w stopionym metalu i zwilżeniu jego powierzchni stopionym metalem. Po wytworzeniu styku obu metali i przez dyfuzję atomów metalu stopionego do metalu podłoża, wytwarza się warstwa stopowa. Po zestaleniu uzyskuje się dobrze przyczepną, zwartą powłokę ochronną. Obróbka końcowa stosowana jest w celu wyrównania grubości powłoki, głównie przez dodatkowe wygrzewanie przedmiotu powyżej temperatury topnienia metalu powłoki.

Od kilkunastu lat, polskie technologie zanurzeniowe obejmują procesy pod nazwą ALUZAN [21], uzyskiwania powłok stopowych Al-Zn na stali i żeliwie. Jedną z nich, ALUZAN 55 pozwala na uzyskanie powłoki stopowej 55% Al, 43,5% Zn, 1,5% Si, i jest zalecana w szczególności do pokrywania rur, kształtowników, konstrukcji spawanych, odlewów i innych wyrobów, nawet o złożonym kształcie. Wytworzone powłoki są związane dyfuzyjnie z podłożem i wykazują wiele korzystnych właściwości.

8.19.1. Cynkowanie zanurzeniowe

Powierzchnie podlegające cynkowaniu poddaje się obróbce strumieniowości, następnie trawieniu i płukaniu, po którym następuje topnikowanie. W wyniku topnikowania usuwa się pozostałości tlenków z powierzchni, które przechodzą w lotne chlorki a cienka warstewka soli zabezpiecza powierzchnię przed dalszym utlenianiem. Topnikowanie odbywa się dwoma sposobami:

- (1) „na sucho” tj. przez przetrzymywanie przez kilka minut obrabianych przedmiotów w wodnym 30% roztworze $ZnCl_2$, lub w mieszaninie chlorków: $ZnCl_2$ i NH_4Cl o temperaturze 25-70°C i wysuszeniu w suszarce, albo
- (2) metodą „na mokro”. W tej metodzie stężony roztwór topnika umieszcza się bezpośrednio na powierzchni roztopionego metalu w wannie. Przedmioty przed zanurzeniem w metalu przechodzą przez warstwę topnika, który spełnia tę samą funkcję jak w metodzie „na sucho”.

Związki międzymetaliczne tworzące się na granicy obu metali są twarde i kruche. W przypadku otrzymywania powłoki elastycznej, przedmiot wyjmuje się z wanny i chłodzi. Jeśli zadanie polega na otrzymaniu grubej powłoki cynku,

lepiej przyczepnego i bardziej odpornego na wysoką temperaturę, to gotową powłokę Zn poddaje się jeszcze dodatkowej obróbce cieplnej.

8.19.2. Aluminowanie zanurzeniowe

Zanurzeniowa powłoka aluminiowa na stali składa się z bardzo cienkiej warstwy Al_2O_3 na powierzchni, następnie warstwy metalicznego Al oraz warstwy połączeń międzykrystalicznych Al-Fe o różnym składzie. Powłoki aluminiowe na stali są żaroodporne (do $950^{\circ}C$), odporne na ścieranie i działanie czynników erozyjnych, dobrze odbijają światło i promieniowanie cieplne. Proces aluminowania na gorąco jest jednak bardziej złożony niż procesy cynkowania czy cynowania zanurzeniowego.

Temperatura ciekłego metalu Al w czasie pokrywania wynosi $700-800^{\circ}C$. Ze względu na dużą skłonność do dyfuzji atomów Al w tych temperaturach bardzo szybko tworzy się krucha warstwa stopowa. Poza tym kąpiel ciekłego Al bardzo szybko się zanieczyszcza, co bardzo niekorzystnie wpływa na jakość powłoki stwarzając problemy produkcyjne.

8.19.3. Cynowanie na gorąco

Cynowanie zanurzeniowe wyrobów stalowych znane jest od starożytności. W metodzie tej jako topnika używa się wrzącego roztworu chlorku cynku z dodatkiem chlorku antymonu. Cynę ogrzewa się do temperatury około $300^{\circ}C$ a na powierzchnię cyny wylewa się warstwę oleju. W trakcie cynowania powstaje związek $FeSn_2$ na styku metali.

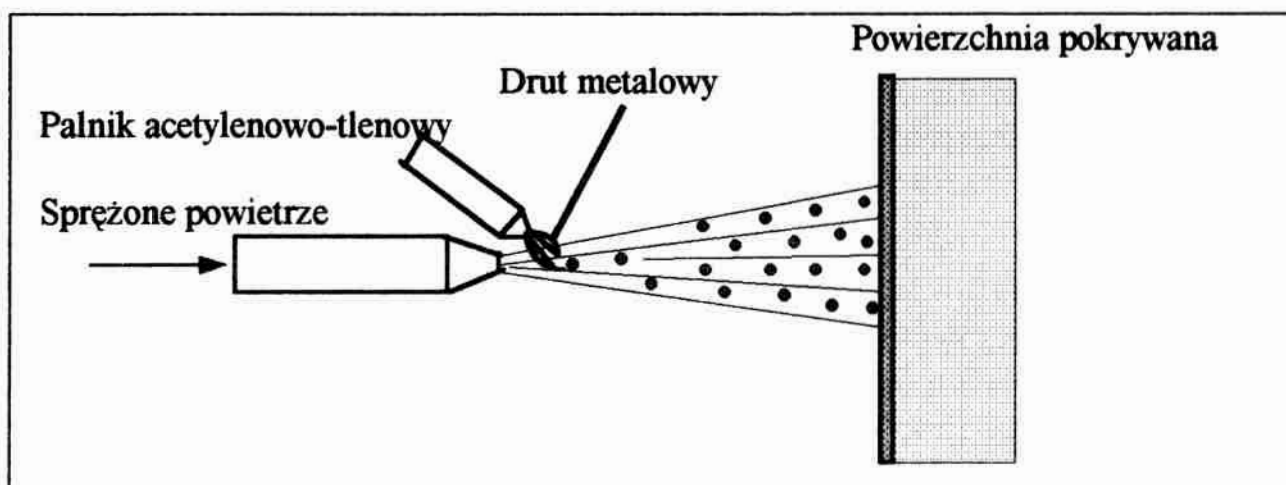
Przez wiele lat cynowaniu na gorąco podlegały wyroby z blachy na puszki do konserw, miedz na styki elektryczne i naczynia kuchenne - w środowisku beztlenowym cyna jest anodą w stosunku do żelaza. Jednakże duże straty cyny w tym procesie (do 50%) spowodowały, że wszystkie kraje rozwinięte zastąpiły cynowanie zanurzeniowe (ogniowe) przez cynowanie elektrolityczne.

8.20. Metalizacja natryskowa

W metodzie metalizacji natryskowej [24, 35] powłokę metalową nanosi się za pomocą sprężonego gazu rozpylającego stopiony metal, którego

cząstki/kropelki niesione w strumieniu tego gazu uderzają o pokrywaną powierzchnię i wbijają się w jej nierówności.

Proces metalizacji przeprowadza się przy pomocy specjalnych pistoletów do metalizacji metalem w postaci proszku lub drutu. Metal w pistolecie topi się w płomieniu palnika acetylenowo-tlenowego, a następnie ulega rozpyleniu (rys. 8.45). Można także stosować pistolety elektryczne, w których do stopienia metalu wykorzystuje się temperaturę łuku elektrycznego.



Rys. 8.45. Zasada procesu metalizacji natryskowej

Procesy zachodzące podczas metalizacji natryskowej dzieli się na trzy grupy:

- (1) procesy zachodzące w pistolecie natryskowym,
- (2) procesy w strumieniu natryskującym, oraz
- (3) procesy występujące podczas tworzenia się warstwy metalicznej na podłożu. W pistolecie (rys. 8.45) metal jest doprowadzany do strefy topnienia i następnie jest stapiany. W pistolecie gazowym płomień jest taki sam jak przy spawaniu gazowym a metal przechodzi przez wszystkie trzy strefy płomienia.

Stopiony metal tworzy cienką nitkę, która na skutek działania gazów i napięcia powierzchniowego jest rozrywana na małe kuleczki. Stwierdzono, że kuleczki te wewnątrz są wypełnione gazami powstałymi z utleniania węgla znajdującego się w natryskiwany metalu. Często kuleczki te zostają rozerwane i powstaje rdzeń metaliczny otoczony warstwą tlenków metalu.

Metalizacja natryskowa jest stosunkowo prostą metodą uzyskiwania powłoki metalowej przy użyciu dość prostych urządzeń. Powłoka taka jest

twardsza niż z litego metalu, jednak bardzo porowata i krucha. Metodą tą można uzyskiwać powłoki takich metali jak: cynk, aluminium, miedź, ołów (na wykładziny kwasoodporne), cyna, oraz stopów jak np. Ni-Cr, mosiądz, brąz itp., na podłożu metalowym, na drewnie, na powierzchni tworzyw sztucznych, ceramiki itp.

8.21. Powłoki dyfuzyjne

Metalizowanie dyfuzyjne [30, 35, 39] polega na nasyceniu powierzchniowym warstw przedmiotów metalowych, głównie stalowych, różnymi metalami, jak np. Al, Cr, W, Ti itp. Uzyskuje się w ten sposób warstwę metalu o bardzo cennych właściwościach. Są to: wysoka odporność na ścieranie, wysoka twardość (chromowanie dyfuzyjne), podwyższona odporność na korozję (chromowanie i aluminiowanie), a także wysoka żaroodporność (aluminiowanie dyfuzyjne). Operacje metalizowania wykonuje się zanurzając obrabiane przedmioty w kąpielach, zasypując proszkiem metalu lub działając parami metalu.

Metalizowanie *kąpielowe* przeprowadza się zanurzając przedmioty w stopionym metalu nasycającym — podobnie jak podczas wytwarzania powłok zanurzeniowych metodą ogniową.

Metalizowanie *w środowisku stałym* polega na umieszczeniu przedmiotów w sproszkowanym stopie, np. Fe-Al czy Fe-Cr zmieszanym z chlorkiem amonu NH_4Cl . W wysokiej temperaturze metal nasycający reaguje z chlorkiem amonu tworząc odpowiedni chlorek metalu, który rozkłada się przy zetknięciu z metaliczną powierzchnią metalu nasycanego. Powstałe w wyniku reakcji wolne atomy metalu nasycającego dyfundują w głąb sieci krystalicznej metalu podłoża, tworząc stały roztwór metalu w metalu.

Metalizacja *w środowisku gazowym* polega na wykorzystaniu własności lotnych chlorków metali nasycających, które w zetknięciu z metalem, jak w przypadku metalizowania w środowisku stałym, rozkładają się i uwolnione atomy dyfundują w głąb podłoża.

Wiadomo, że dyfuzja metali w metalach jest procesem bardzo powolnym, zatem uzyskanie pożądanej grubości i nasycenie pożądanej powłoki wymaga metalicznie czystej powierzchni podłoża, odpowiednio dużego stężenia atomów metalu dyfundującego oraz długotrwałego ogrzewania w wysokich temperaturach. Struktury w ten sposób otrzymanych powłok są bardzo różne

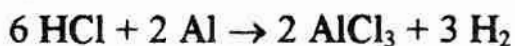
w zależności od miejsca w analizowanej warstwie. Przykładem może być warstwa aluminium na powierzchni stali. Wyróżnia się tutaj następujące warstwy:

- (1) warstwę czystego Al na powierzchni, a pod nią
- (2) warstewkę kruchych połączeń pośrednich i fazy α będącej roztworem stałym aluminium w żelazie.

Aluminiowanie dyfuzyjne stali jest przykładem wytwarzania powłoki dyfuzyjnej metodą obróbki cieplno-chemicznej, mającej na celu wprowadzenie do warstwy wierzchniej około 10-50% Al. W tym celu umieszcza się w żaroodpornych pojemnikach stalowych przedmioty posiadające błyszczącą metaliczną powierzchnię i zasypuje mieszaniną składającą się z 49% proszku aluminiowego, 49% Al_2O_3 lub kaolinu i 2% chlorku amonowego. Można też stosować 99,5% sproszkowanego żelazo-glinu i 0,5% chlorku amonowego. Po zamknięciu wypełnionych pojemników, całość nagrzewa się do temperatury 960-1050°C. W czasie ogrzewania chlorek amonu ulega rozpadowi:



oraz następuje reakcja wytworzonego chlorowodoru z aluminium:



a wytworzony chlorek glinu reaguje z żelazem:



a powstałe aluminium wnika w głąb warstwy żelaza.

Im dłuższy jest czas wygrzewania i wyższa temperatura, tym warstwa dyfuzyjna jest grubsza. W celu obniżenia kruchości otrzymanej warstwy stosuje się dodatkowe wyżarzanie dyfuzyjne w temperaturze 900-1050°C przez czas 3-5 godzin.

Wszystkie pierwiastki stopowe zawarte w stali wpływają na zmniejszenie grubości uzyskiwanych warstw dyfuzyjnych. Szczególnie silnie wpływają: W, Mo, Ni oraz Cr, Mn, Si.

8.22. Powłoki metalowe naporowywane próżniowo

Metodą naporowania próżniowego uzyskuje się bardzo cienkie, około 10-500 nm, powłoki metalowe z metali szlachetnych Au, Ag, platynowców i powłoki o grubości do 75 μm z Cr, Al, Cu, Zn, Cd itp. Główne zastosowanie tego rodzaju powłok to: (1) przemysł motoryzacyjny, (2) elektroniczny (wytwarzanie podzespołów), (3) produkcja aparatury kontrolno-pomiarowej, (4) przemysł precyzyjny.

Napylanie wykonuje się w specjalnych napyłarkach próżniowych, w których uzyskuje się wysoką próżnię rzędu 10^{-2} - 10^{-4} Pa. Ze względu na ograniczone rozmiary komory próżniowej napyłarki, metodę tę można stosować do przedmiotów o niewielkich wymiarach.

Powłoki chromowe lub aluminiowe naniesione metodą naporowania próżniowego na tworzywa sztuczne, takie jak poliwęglany czy polimetakrylan metylu dają piękne lustrzane efekty, wykorzystywane właśnie do celów dekoracyjnych, między innymi w samochodach osobowych. Przedmioty, które mają być poddane tej obróbce, wymagają bardzo starannego oczyszczenia i odtłuszczenia powierzchni. Zawieszony nad wyparnikiem z trudno topliwego metalu (W, Ta, Mo) przedmioty stanowią miejsce kondensacji pokrywającego metalu. Wyparnik zawierający stosowany metal jest ogrzewany elektrycznie. W komorze wytwarza się podciśnienie rzędu 10^{-3} - 10^{-4} Pa, metal topi się, zaczyna parować i pary osadzają się na zimnej powierzchni przedmiotu pokrywanego. Na dobrze przygotowanym podłożu uzyskuje się w ten sposób bardzo cienką, dobrze przyczepną zwartą powłokę. Dla celów dekoracyjnych napyłoną powłokę zabezpiecza się dodatkowo warstwami lakierów ochronnych.

8.23. Powłoki nawalcowywane/platerowane

Platerowanie jest metodą łączenia warstwy metalu szlachetnego, stanowiącego powłokę ochronną lub dekoracyjną, z metalem podłoża z użyciem nacisku. Technologia ta nadaje się wyłącznie do materiałów w postaci blach. Dobrze wykonane platerki posiadają wysoką wytrzymałość mechaniczną złącza, można je wyginać, skręcać i obrabiać mechanicznie bez obawy rozwarstwienia. Dają się one też obrabiać na gorąco, ciąć i spawać.

Plateruje się stale węglowe stalami stopowymi w celu uzyskania materiału do produkcji urządzeń dla przemysłu chemicznego i spożywczego. Dla celów

dekoracyjnych można stal platerować złotem, srebrem, miedzią, mosiądzem, stopami przypominającymi złoto itp. Powłoka platerowana ma zwykle grubość 0,3-3 mm.

8.24. Powłoki otrzymywane metodą detonacyjną

W metodzie detonacyjnej [35] wykorzystuje się dużą energię kinetyczną wytwarzaną przez eksplozję gazów. Metodę tę stosuje do materiałów nieorganicznych w formie proszku, w celu uzyskania powłoki ochronnej. Stalowa rura wraz z systemem zaworów, służąca jako działko, wypełniona jest mieszaniną gazów wybuchowych takich jak: tlen z acetylenem, albo tlen lub powietrze z propanem. Mieszanina proszku do pokrycia znajduje się w oddzielnym zbiorniku i doprowadzana jest poprzez inny gaz-nośnik, zwykle azot, do zamkniętego końca działka w celu wykonania detonacji.

Proces powlekania detonacyjnego obejmuje następujące etapy:

- obróbka przygotowawcza, obejmująca odłuszczenie i piaskowanie,
- proces detonacji proszku,
- obróbka podetonacyjna obejmująca piaskowanie lub szlifowanie dla poprawienia jakości powierzchni lub zachowania odpowiednich tolerancji.

Przykładowe warunki procesu detonacyjnego otrzymywania powłok, w przypadku użycia proszku Ni na podłoże stalowe, są następujące:

- dane konstrukcyjne wyposażenia do detonacji: długość działka 1750 mm, średnica 16 mm,
- skład i zawartość mieszaniny gazów detonacyjnych warunkujących temperaturę eksplozji, szybkość detonacji i ciśnienie (zob. Tabl. 8.18),
- ilość i rodzaj użytego proszku (Ni),
- ilość proszku dla pojedynczej detonacji (0,07÷0,1 g),
- ziarnistość/wielkość ziarna proszku (325),
- stan i materiał podłoża (stal 45),
- odległość od czoła działka do podłoża (700÷2000 mm).

Na pokrycia stosowane są sproszkowane materiały nieorganiczne takie jak: metale (Ti, V, Cr, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Th, Al), Si, stopy, cermetale, ceramika, oraz ich mieszaniny. Materiały te muszą być stabilne w temperaturach eksplozji i tworzyć zwartą przylegającą powłokę.

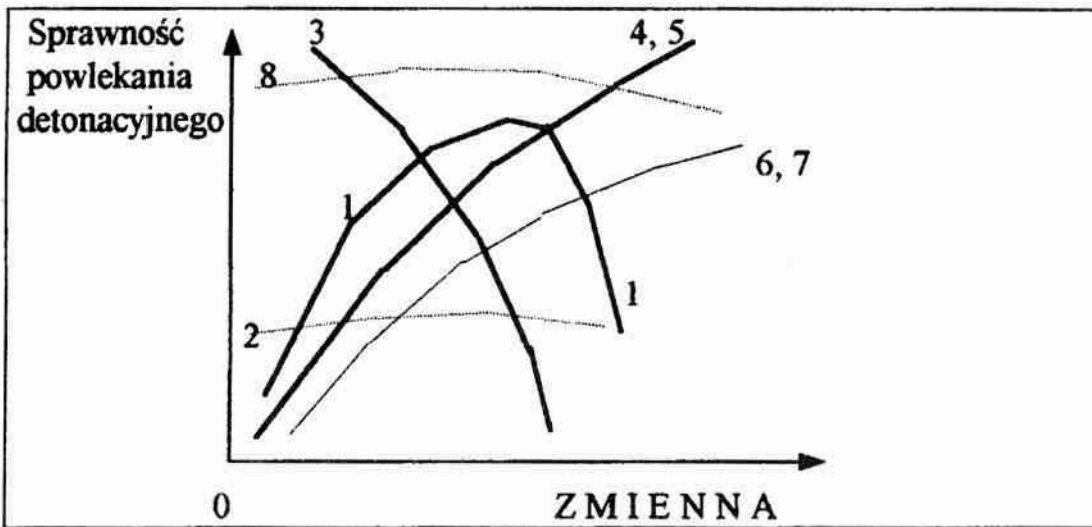
Tablica 8.18. Warunki detonacji w zależności od składu gazów eksplodujących [35]

Lp.	Mieszanka gazów	Temperatura [°C]	Szybkość detonacji [m/s]	Ciśnienie [MPa]
1	$C_2H_2 + O_2$	5550	2560	4,3
2	$CH_4 + 2O_2$	4080	2300	2,7
3	$CH_4 + 3O_2$	3570	2150	2,3
4	$C_2O_2 + 10O_2$	3550	1850	2,2
5	$H_2 + 0,5O_2$	3450	2800	1,8
6	$H_2 + O_2$	3200	2300	1,7
7	$H_2 + 0,5O_2 + 2N_2$	2700	2050	1,6
8	$H_2 + 3O_2$	2300	1700	1,4
9	$CH_4 + 2O_2 + 8N_2$	2170	1720	1,8

Czynnikami ograniczającymi stosowanie metody detonacyjnej uzyskiwania powłok są:

- (1) twardość podłoża, która nie może być większa niż 50÷60 HRC,
- (2) niemożność pokrycia podłoża niemetalowego (ze względu na erozję), chyba że inną metodą naniesiona zostanie metalowa warstwa pośrednia,
- (3) możliwość powlekania przy pojedynczej detonacji: grubość około 6÷8 μm przy wielkości powierzchni o średnicy 25 mm, 2÷10 detonacji na sekundę (rys. 8.46),
- (4) grubość uzyskiwanej powłoki wynosi 0,1÷0,5 mm, czasami sięgać może 0,8 mm,
- (5) wytrzymałość wiązania powłoki z podłożem sięga 200 MPa,
- (6) wielkość powlekaney części nie może przekraczać zwykle długości 10 m i średnicy 2,5 m,
- (7) hałas towarzyszący detonacji, po przekroczeniu bariery dźwięku, dlatego wymagane są specjalne dźwiękochłonne pomieszczenia.

Powłoki uzyskiwane metodą detonacyjną mają liczne zalety w porównaniu z natryskiem plazmowym, szczególnie w przypadku gdy mają pracować w podwyższonej temperaturze przy przepływających agresywnych gazach. Można otrzymywać powłoki jedno- lub wielowarstwowe o założonych właściwościach.



Rys. 8.46. Sprawność powlekania detonacyjnego w funkcji różnych zmiennych: 1- głębokość osadzania proszków, 2- odległość między wylotem proszku a podłożem, 3- wielkość stosowanego proszku, 4- długość urządzenia/działka, 5- średnica działka, 6- twardość powłoki, 7- twardość podłoża, 8- grubość uzyskiwanej powłoki [35]

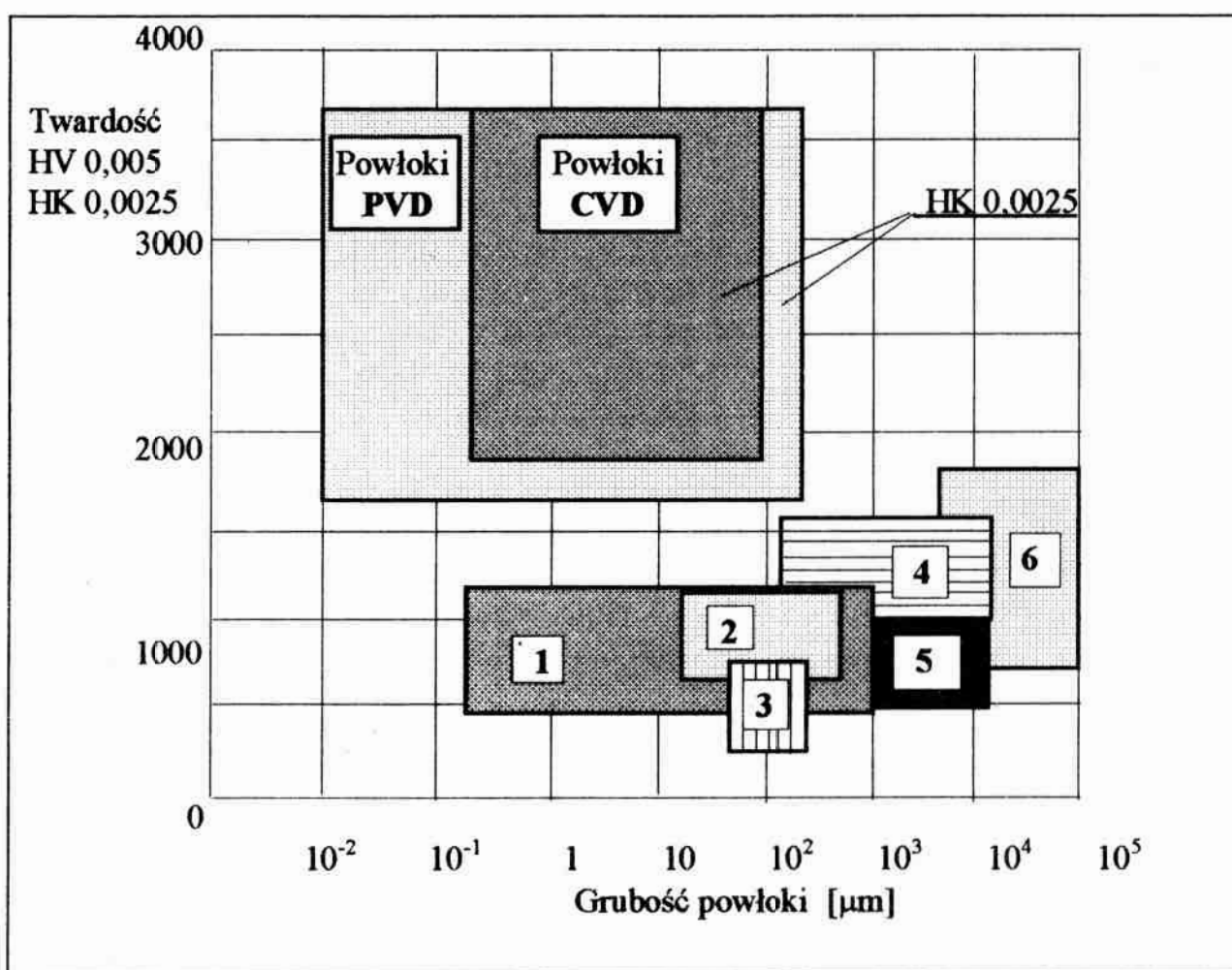
Prowadzone badania i rozwój powłok uzyskiwanych metodami detonacyjnymi dają podstawę do rozszerzenia wielkości i rodzaju zastosowań tych powłok, głównie jako powłoki twarde, odporne na zużycie, przeciwcierne, stosowane w podwyższonych temperaturach i antykorozyjne. Istnieje możliwość zastosowania metody detonacyjnej do otrzymywania powłok:

- o specjalnych właściwościach elektrycznych i magnetycznych,
- o szczególnych własnościach komutacyjnych (złącza nieporównanie lepsze niż uzyskane metodami spawania, lutowania czy dyfuzji),
- elastycznych łatwo usuwalnych powłok, np. typu Cu-Ni-Sn,
- jako oszczelnienia między szczotkami w silniku,
- na nieroztwarzalne anody i katody (np. Ti) lub warstwy pośrednie (np. MnO_2) w układach elektrochemicznych przez zastosowanie niskoporowego styku pomiędzy częściami elektrody.

8.25. Powłoki wytwarzane metodami CVD i PVD

Powłoki wytwarzane metodami CVD (*Chemical Vapour Deposition*) i PVD (*Physical Vapour Deposition*) należą do technologii rozwijanych głównie dla celów inżynierii powierzchni [2, 5, 6, 35], a ich zastosowanie jest wielorakie, przy czym ich odporność na korozję jest tylko jedną z wielu cech tych warstw.

Są to warstwy bardzo cienkie i twarde, mające na celu głównie poprawę trwałości eksploatacyjnej narzędzi, zwłaszcza skrawających i części maszyn. Powłoki typu CVD i PVD charakteryzują się szczególnie korzystnymi walorami dekoracyjnymi i stosowane są na zegarki, nożyczki, narzędzia lekarskie — warstwy odporne na korozję atmosferyczną, w płynach ustrojowych i w niektórych cieczach technologicznych. Na rys. 8.47 pokazano przybliżone zakresy grubości i twardości powłok CVD i PVD w zestawieniu z zakresami innych rodzajów powłok.



Rys. 8.47. Przybliżone zakresy grubości i twardości niektórych powłok (na tle powłok PVD i CVD): 1- powłoki nakładane elektrolitycznie, 2- powłoki nakładane chemicznie, 3- powłoki utleniane anodowo, 4 - powłoki natryskiwane ceramiczne, 6 - powłoki napawane [5]

Technologie CVD i PVD wytwarzania cienkich warstw rozwinęły się szczególnie w ostatnich dwu dziesięcioleciach a ich burzliwy rozwój trwa nadal [5, 35]. Przewiduje się wzrost zastosowań tych warstw zarówno jako pojedynczych (węgliki, azotki, borki lub tlenki: Fe, Cr, Ti, Ta, Al, B), jak i złożonych, np. azotki tytanu + węgliki tytanu lub TiAlN.

9. BADANIA POWŁOK OCHRONNYCH

Badania jakości powłok ochronnych należy rozpatrywać w dwóch grupach [31, 32]:

- (1) badania dotyczące powłok malarskich, oraz
- (2) badania dotyczące powłok metalowych/galwanicznych.

Na podstawie wyników badań jakości powłok można sądzić o ich zachowaniu się w różnych środowiskach oraz prognozować zachowanie się powłok w rzeczywistych warunkach eksploatacji. Metodyka badań powłok ochronnych i dekoracyjnych ujęta jest w odpowiednich normach państwowych, branżowych i międzynarodowych i dlatego w skrypcie tym zostanie jedynie podana w ogólnym zarysie. Jakość powłok zależy zarówno od użytych materiałów, technologii przygotowania powierzchni, jak i zastosowanych metod aplikacyjnych nakładania oraz utrwalania powłoki.

9.1. Badania jakości pokryć malarskich

Aktualne normy dotyczące powłok malarskich obejmują następujące badania, takie jak:

- (1) odporność na uderzenie - wg próby Du Ponta,
- (2) twardość względna,
- (3) odporność na zarysowanie,
- (4) przyczepność do podłoża i przyczepność międzywarstwowa — określana metodą nacięć nożem krążkowym,
- (5) elastyczność — przez zginanie na sworzniach o odpowiedniej średnicy,
- (6) tłoczność powłok - przy użyciu przyrządu Erichsena,
- (7) wytrzymałość na zginanie kitów i szpachlówek,
- (8) ścieralność powłok - w aparacie Gardnera,
- (9) porowatość — oznaczana metodą elektrolityczną z wyliczeniem ilości porów przypadających na 1 cm² powierzchni,
- (10) barwa powłok.

9.1.1. Badania grubości powłok malarskich

Własności mechaniczne, dekoracyjne i ochronne pokrycia zależą w znacznym stopniu od jego grubości. Przybliżoną grubość $g[\mu\text{m}]$ powłoki malarskiej można określić ze wzoru:

$$g = \frac{1000V(1 - \frac{d_1 p}{100d_2})}{S} \quad (9.1)$$

gdzie:

$V[\text{dm}^3]$ - zużycie materiału malarskiego,

$d_1[\text{g/cm}^3]$ - gęstość materiału,

$d_2[\text{g/cm}^3]$ - gęstość rozpuszczalnika,

$p[\%]$ - zawartość rozpuszczalnika w materiale malarskim,

$S[\text{m}^2]$ - wielkość malowanej powierzchni; wymalowanie powinno być wykonane na powierzchni 1-2 m^2 pędzlem zważonym razem z materiałem malarskim.

Grubość powłoki mokrej oznacza się aparatem rolkowym (wg ASTM-D 1212-70 i PN-69/C81545) lub za pomocą grzebienia probierczego. Metodę z użyciem aparatu rolkowego stosuje się do pomiaru grubości warstw wyrobów lakierowych o lepkości nie przekraczającej 25 s wg kubka Forda nr 4 o czasie schnięcia powyżej 30 min. Przyrząd typu grzebieniowego ma na dwóch przeciwległych dłuższych brzegach wyskalowane zęby o wzrastającej ściśle znormalizowanej długości. Pomiar polega na pionowym ustawieniu grzebienia na badanej powłoce i przesunięciu go w płaszczyźnie poziomej. Grubość mierzonej powłoki odczytuje się na skali jako wielkość odpowiadająca pierwszemu zwilżonemu zębowi.

Grubość powłoki malarskiej po wyschnięciu bada się następującymi metodami:

(a) mikroskopowej, poprzez

(1) pomiar na szlifie poprzecznym,

(2) głębokości rysy lub ubytku na szlifie skośnym, i

(3) pomiar mikroskopowy przekroju świetlnego,

(b) magnetyczną i elektromagnetyczną — warstwowierze elektromagnetyczne/ ultrametry.

9.1.2. Badanie odporności na chemikalia

Wyróżnia się cztery podstawowe grupy odczynników chemicznych, dla których przeprowadza się badania odporności powłok malarskich i lakierniczych:

(a) oleje i smary, wraz z badaniami odporności powłok na:

- (1) działanie olejów mineralnych i silnikowych,
- (2) działanie oleju przekładniowego,
- (3) długotrwałe działanie oleju przekładniowego,
- (4) działanie emulsji,
- (5) działanie smarów,
- (6) długookresowe działanie emulsji oleju maszynowego,

(b) rozpuszczalniki organiczne, wraz z badaniami odporności na działanie:

- (1) nafty,
- (2) kropli lotnych rozpuszczalników,
- (3) mniej lotnych cieczy,
- (4) rozmięczające rozpuszczalniki,

(c) wodne roztwory kwasów i alkaliów oraz substancji barwiących i utleniających, wraz z badaniami na odporność:

- (1) organiczną, krótkookresową,
- (2) długookresową,
- (3) na działanie detergentów,
- (4) badania odporności metodą kroplową,

(d) guma i tworzywa sztuczne, np. uszczelki w zetknięciu z powłoką w warunkach „suchego ciepła”, czy badania odporności powłoki na działanie materiału uszczelki w warunkach dużej wilgotności.

9.1.3. Badania korozyjne i środowiskowe

Zastosowanie danego materiału w określonych warunkach powinno być przeprowadzone badaniami korozyjnymi w celu uzyskania informacji o odporności, jaką wykazuje ten materiał w okresie długiego czasu eksploatacji. Często jednak nie można czekać przez wiele lat do chwili powstania zniszczeń w warunkach eksploatacji, dlatego oprócz doraźnej kontroli wyrobów, partii, czy podzespołów wykonuje się także badanie odporności korozyjnej w systemie przyspieszonym. Badania przyspieszone przeprowadza się w warunkach laboratoryjnych, a uzyskane wyniki zwykle można ekstrapolować na odpowiednio długie czasy eksploatacji w warunkach rzeczywistych.

Do głównych badań korozyjnych i środowiskowych zalicza się:

- (a) badanie wodoodporności powłok lakierowych i zestawów wyrobów lakierowych w komorze wilgotności na pęcherzenie (PN-76/C-81521), stabilność przyczepności, nasiąkliwość, korozję (PN-78/H-04610) itp.
- (b) badania korozyjne w mgie solnej wg PN-76/H-04633 lub PN-77/H-04634 (rozpylanie roztworu chlorku sodu w warunkach ustalonych w PN-78/C-81523),
- (c) badanie korozyjne w wodach naturalnych (w wodzie morskiej lub w wodzie słodkiej) o temperaturze otoczenia lub podwyższonej, bądź w warunkach polowych/terenowych,
- (d) badanie korozyjne w dwutlenku siarki, wg PN-76/H-04602 lub PN-76/H-04604,
- (e) badania w aparatach przyspieszonego starzenia (*weatherometrach*) wg PN-76/C-81548 i PN-71/C89038 (badania porównawcze),
- (f) badania odporności powłok na działania czynników klimatycznych — realizowane w stacjach ekspozycji naturalnej,
- (g) badanie oddziaływania zmian temperatury, stosuje zwykle w następującym cyklu:
 - 1 h — temperatura +50°C
 - 1 h — temperatura -20°C, powtarzając cykl do momentu zaobserwowania widocznych zmian powłoki w postaci pęknięć; poza tym zmiany temperatury i szok termiczny mogą występować przy równoczesnym oddziaływaniu dużej wilgotności, wody oraz substancji korozyjnych.

9.2. Badania jakości kąpiel i powłok galwanicznych

Przy rozpatrywaniu procesów galwanicznych istnieje ścisła współzależność między jakością powłok a składem kąpeli i parametrami jej pracy. Dla prawidłowego przeprowadzenia procesu galwanicznego wykonuje się następujące badania:

- (1) wydajności elektrodowych,
- (2) naprężeń własnych w powłokach galwanicznych,
- (3) własności kąpeli związanych z rozdziałem prądu i metalu, takich jak: pierwotny rozdział gęstości prądu, wtórny rozdział gęstości prądu,

- rozdział efektywny albo rozdział metalu, wgłębność kąpielii — zdolność rozpraszania, mikrowygładzanie i mikrowgłębność, zdolność krycia,
- (4) badania niektórych własności fizycznych kąpielii, takich jak: gęstość kąpielii, zakres pH, oraz klarowność kąpielii.

Badania jakości powłok galwanicznych, poza kontrolą statystyczną, obejmują takie zagadnienia jak:

- (a) wady powłok (Tablica 9.1) i metody ich oceny,
- (b) badanie grubości powłok,
- (c) badanie szczelności powłok,
- (d) badanie przyczepności powłok, oraz
- (e) badanie własności fizycznych powłok.

Tablica 9.1. Wady występujące najczęściej na powierzchniach pokrywanych galwanicznie [8, 31]

Lp.	Rodzaj wady	Opis i przyczyna powstawania wad
1	Przypalenia	Chropowate lub matowe powierzchnie powłoki powstałe wskutek zlokalizowania dużej gęstości prądu
2	Pasma, smugi	Miejscowe zmatowienia powierzchni w postaci wąskich równoległych linii lub podłużnych plam
3	Prążki	Wypukłe linie, układające się we wzory, pochodzące ze zmiennej grubości powłok
4	Wżery/ <i>pitting</i>	Widoczne na powierzchni drobne otwory w powłoce, stanowiące w przekroju poprzecznym powłoki wąskie kanaliki sięgające do metalu podłoża lub do pewnej grubości powłoki
5	Zgrubienie powłoki	Powierzchnie o grubszej powłoce otoczone powierzchniami o cieńszej powłoce
6	Zamglenia	Bardzo drobne, niewidoczne gołym okiem narosty powodujące bardzo lekkie zmatowienie błyszczących powierzchni
7	Chropowatość	Większe narosty lub powierzchniowa inkluzja zanieczyszczeń

c.d. Tablicy 9.1.

8	Plamy i zacieki	Obecność obcych roztworów wyciekających z miejsc niecałkowicie pokrytych lub z powierzchni pokrytych porami i <i>pittingiem</i> ; niedokładne opłukanie oraz niewłaściwe suszenie
9	Pęknięcia powłoki lub siatka drobnych spękań	Powstała siatka spękań może być widoczna gołym okiem lub pod mikroskopem (mikrospękania); najczęstszą przyczyną powstania spękań powłok jest występowanie naprężeń własnych powłok i naprężeń zewnętrznych
10	Odwarstwienie lub łuszczenie	Odrywanie się całej powłoki lub poszczególnych jej warstw, występujące miejscowo lub na całej powierzchni wyrobów, spowodowane najczęściej niewłaściwym przygotowaniem powierzchni przed pokrywaniem
11	Powłoki mleczone i nadmiernie matowe	Brak pełnego połysku uwidoczniający się ponadto zamgleniem powierzchni o barwie niebieskiej
12	Niedokrycia	Niecałkowite pokrywanie powierzchni (np. przy chromowaniu)
13	Odbarwienia	Zmiany barwy powierzchni powłoki, np. w przypadku powłok cynkowych chromianowanych
14	Odbliski przy polerowaniu	Kierunkowa mglistość spowodowana bardzo małymi rysami pochodzącymi z tarczy polerskiej
15	Widoczne zgrubienia powłoki na krawędziach	Duża grubość lub narosty na ostrych krawędziach
16	Pęcherze	Wzniesienie powłoki zazwyczaj w kształcie półkuli, powodujące odwarstwienia i łuszczenie się powłok

Jedną z ważniejszych cech powłok jest ich grubość. Rozróżnia się grubość powłoki:

- punktową, mierzoną jednorazową w jednym punkcie,
- miejscową, mierzoną (zwykle jako średnia z kilku pomiarów) w miejscu o niewielkim obszarze,
- średnią, będącą średnią arytmetyczną wyników pomiarów punktowych lub miejscowych (wyrażaną w μm lub mm) albo wynikającą z podzielenia całej masy powłoki nałożonej na przedmiot przez powierzchnię przedmiotu (jest to tzw. gramatura wyrażana w mg/cm^2),
- minimalną, mierzoną bądź w miejscu pomiaru, gdzie spodziewana jest najmniejsza grubość powłoki, bądź będąca najmniejszą wartością z serii pomiarów.

Tablica 9.2. Podział metod badania grubości powłok [8, 31]

Metody niszczące		Metody nieniszczące
powłokę	powłokę i podłoże	
Badanie średniej grubości powłoki <i>metody wagowe</i> - roztwarzanie chemiczne - roztwarzanie elektrochemiczne <i>metody chemiczne</i> <i>metody chemiczno-analityczne</i> <i>metody kulometryczne</i>		wagowa izotopowa ciągłe rentgenowskie
Badanie miejscowej grubości powłok <i>metody chemiczne</i> - kropłowa - strumieniowa <i>metody chemiczno-mechaniczne</i> - roztwarzanie i pomiar - optymetryczne <i>metody kulometryczne</i>	mikroskopowe szlif poprzeczny szlif ukośny zaszlifowanie	optymetryczne izotopowe magnetyczne el-magnetyczne elektryczne rentgenowskie

Grubość powłoki zawiera się w bardzo szerokim przedziale — od setnych części mikrometra do kilku milimetrów. Wygląd powierzchni ocenia się poprzez oględziny w celu ujawnienia obecności: porów, fałd, rys, spękań, pęcherzy, odwarstwień powłoki, zacieków, plam i nalotów dyskwalifikujących lub obciążających jakość badanej powłoki.

Przy badaniach jakości powłok grubość jest podstawowym i decydującym czynnikiem ich oceny. Opracowano wiele metod *pomiaru grubości powłok* galwanicznych. Dobór metody pomiaru grubości powłoki metalowej (Tablica 9.2) zależy od:

- rodzaju materiałów powłoki i podłoża,
- wymaganej dokładności pomiaru,
- dostępnego wyposażenia.

Jak wynika z przytoczonej Tablicy 9.2, można wyróżnić kilka metod pomiaru grubości powłok metalowych: mikroskopowa, całkowitego roztwarzania, strumieniowa, kropłowa, wagowa, magnetyczna i elektromagnetyczna.

Miarą *szczelności powłok* jest liczba porów przenikających przez powłokę do metalu podłoża, przypadająca na jednostkę powierzchni (1 cm^2). W przypadku powłok wielowarstwowych określa się również liczbę porów sięgających do poszczególnych warstw pośrednich. Stosowane obecnie metody badań szczelności powłok można podzielić na: chemiczne, elektrochemiczne i fizyczne (Tablica 9.3).

Przyczepność, czyli stopień związania powłoki z podłożem decyduje o wartości ochronnej powłok. Szczególnie duże wymagania dotyczące przyczepności stawiane są powłokom osadzonym na sprężynach, cienkich blachach, żelazkach, tłumikach, rurach wydechowych, czyli elementach narażonych w czasie pracy na silne odkształcenia mechaniczne lub duże i szybkie zmiany temperatury. Przyczepność określa się siłą mierzoną w (N/cm^2) potrzebną do oderwania badanej powłoki od podłoża. Ogólny podział metod badania przyczepności powłok, przedstawia się następująco:

- (a) metody jakościowe (gięcia, nawijania, nawodorowania, piłowania, rys, śrutowania, szlifowania, tarcia, tłoczenia, zmian temperatury),
- (b) metody półilościowe (przebieg podwójnych, walca z kołnierzem), oraz stosunkowo trudne ...
- (c) metody ilościowe (grzybka kobaltowego, odrywania pręta).

W badaniach *własności fizycznych* powłok najczęściej określa się ich połysk, rzadziej chropowatość, a następnie w zależności od potrzeb takie własności jak: twardość/mikrotwardość, plastyczność (wg PN-74/H-04629 lub metodą Rolfa), ścieralność, własności elektryczne (pomiar oporu przejścia), oraz lutowność.

Tablica 9.3. Klasyfikacja metod badań szczelności powłok [31]

Metody chemiczne	zanurzeniowe	<ul style="list-style-type: none"> - metoda ferroksylowa - zanurzenie w gorącej wodzie destylowanej (95°C) - zanurzenie w roztworze substancji organicznych - zanurzenie w kwaśnym roztworze CuSO_4 - zanurzenie w roztworze CdSO_4 - zanurzenie w wodzie utlenionej - zanurzenie w wodzie utlenionej z dodatkiem chlorku sodu - zanurzenie w roztworze wielosiarczku sodu - zanurzenie w gotującym się HNO_3
	powlekanie roztworem	metoda ferroksylowa
	nakładanie bibuły	metoda ferroksylowa
	mgły roztworów	mgła solna (5% NaCl)
	atmosfery gazowe	NH_3 , SO_2 , H_2S , HNO_3 , pary siarki
Metody elektrochemiczne	anodowa obróbka w roztworze	metoda ferroksylowa
	metoda elektrograficzna	<ul style="list-style-type: none"> - wykonywanie odbitek na papierze - oznaczenie analityczne
Metody fizyczne	<ul style="list-style-type: none"> - optyczne - przepływu gazów - autoradiograficzne i izotopowe - przy zastosowaniu wysokiego napięcia lub wielkiej częstotliwości - przy zastosowaniu ultradźwięków 	

9.3. Badania korozyjne powłok metalowych

Odporność korozyjna jest własnością, która decyduje o przydatności powłok do ochrony przed korozją w przewidywanych dla nich warunkach użytkowania. Czynniki korozyjne występujące zarówno w naturalnych jak i sztucznych środowiskach korozyjnych, decydujące o przebiegu i szybkości korozji, można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- (1) czynniki wynikające z własności charakterystycznych metali niepokrytych lub metali pokrytych powłokami ochronnymi, oraz
- (2) czynniki wynikające z własności środowiska korozyjnego.

Ogólną klasyfikację metod badań korozyjnych powłok metalowych podano w Tabelicy 9.4.

Wyniki otrzymywane w badaniach przyspieszonych, są przydatne wówczas, jeżeli można odnieść je do naturalnych warunków użytkowania, tzn. jeśli na ich podstawie można przewidzieć trwałość danej powłoki w określonych warunkach atmosferycznych. Korzysta się wtedy ze *współczynników przyspieszenia* lub *współczynnika relacji*. Współczynniki te podają jaka liczba dni badań w określonej naturalnej atmosferze odpowiada jednemu dniu badań w przyspieszonej próbie laboratoryjnej.

Tablica 9.4. Podział metod badania korozji powłok metalowych [8, 31, 32]

Badania laboratoryjne przyspieszone	w atmosferach kontrolowanych	- przyspieszone klimatyczne (w stałej lub zmiennej temperaturze, wilgotności) - w wilgotnej atmosferze zawierającej gazy agresywne (SO ₂ , H ₂ S) - w parach kwasów - w komorze tlenowej
	w mgłach roztworów	- w obojętnej mgle solnej - w kwaśnej mgle solnej - w kwaśnej mgle solnej z dod. chlorku miedzi (II) - metoda CASS - w mgłach innych roztworów

c.d. Tablicy 9.4

	<p>polegające na zanurzeniu w roztworach</p> <p>metodą Corrodokote</p> <p>elektrochemiczne</p>	
Badania w naturalnych środowiskach atmosferycznych - polowe	w warunkach całkowitego odsłonięcia (pod gołym niebem)	
	w warunkach częściowego osłonięcia (wiaty, zadaszenia)	
	w warunkach całkowitego osłonięcia (budka Stevensona)	
Badania w warunkach magazynowania	bez opakowań lub w opakowaniach	
Badania w warunkach użytkowania/ eksploatacji		

10. PROBLEMY EKOLOGII I RECYKLINGU

10.1. Uwagi ogólne

Technologie obróbki powierzchniowej i powłok, w tym procesów oczyszczania i zabezpieczania przed korozją, związane są z powstawaniem znacznej ilości różnych odpadów, w tym odpadów niebezpiecznych. Tymczasem minimalizacja odpadów staje się coraz ważniejszym elementem ochrony środowiska. W procesach mycia, odtłuszczenia, oczyszczania, fosforanowania, chromianowania, inhibitorowej pasywacji, usuwania osadów kamienia kotłowego oraz usuwania starych powłok malarskich wytwarzane są odpady stałe, ciekłe i gazowe, które zanieczyszczają wody, glebę i powietrze [9, 13, 14, 16, 17, 28, 29, 31].

Zarządzanie odpadami jest jedną z wielu form prewencyjnego działania na rzecz przetrwania przyrody. Ustalona strategia działania przedstawia się następująco:

- zapobieganie powstawania odpadów u źródła,
- redukcja ilości lub zmniejszenie toksyczności odpadów,
- ponowne użycie odpadów w procesach produkcyjnych w zakładzie lub na zewnątrz zakładu,
- spalanie/spopielanie, w tym spalanie pirolityczne (bez dostępu powietrza), z wykorzystaniem energii cieplnej podczas spalania odpadów [28, 29],
- bezpieczniejsze składowanie odpadów na lądzie przy zastosowaniu redukcji objętościowej, hermetyzacji, monitoringu, kontrolowanego odprowadzania odpadów do środowiska, powietrza i wody, jak i na ziemi lub pod powierzchnią ziemi.

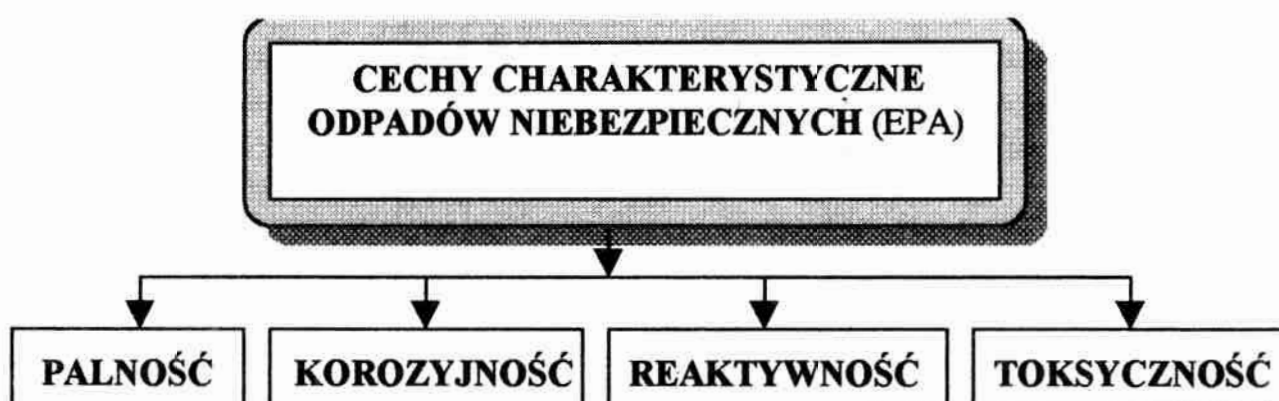
10.2. Zanieczyszczenie powietrza

Zanieczyszczenia powietrza w obróbce powierzchniowej metali pochodzą głównie z procesów mycia i oczyszczania opartych na rozpuszczalnikach organicznych. Zaletą tych procesów jest wyeliminowanie operacji płukania, a przez to również ścieków. Odpadami w technologiach opartych na rozpuszczalnikach organicznych są usuwane zanieczyszczenia: oleje, tłuszcze, środki konserwujące, zanieczyszczenia stałe oraz emitowane pary

rozpuszczalników. O szkodliwości tych odpadów w dużym stopniu decydują same rozpuszczalniki. W połowie lat 1980-tych uznano za najbardziej szkodliwe dla środowiska te rozpuszczalniki, które niszczą warstwę ozonu w stratosferze. Należą do nich głównie chlorofluorowęglowodory CFC-113 oraz 1,1,1-trójchloroetan, jako składniki wielu znanych preparatów do mycia i oczyszczenia. W wielu krajach Zachodu jak również w Polsce wprowadzono ograniczenie produkcji i stosowania tych związków. Problemy zanieczyszczenia powietrza muszą być regulowane poprzez ustalanie opłat za gospodarcze korzystanie ze środowiska, jak np. opłaty za emisję węglowodorów alifatycznych.

10.3. Zanieczyszczenie wód i gleby

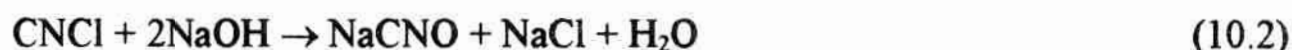
Odpady niebezpieczne spotykane w przemyśle obróbek wykończających, przygotowania powierzchni i nakładania powłok charakteryzują cechy przedstawione schematycznie na rys. 10.1.

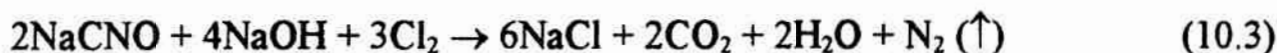


Rys. 10.1. Charakterystyka odpadów niebezpiecznych w technologiach powierzchni i powłok; EPA (Environmental Protection Agency – Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska) [13]

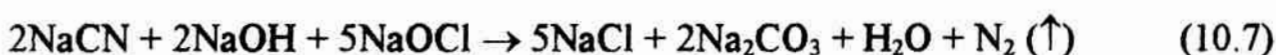
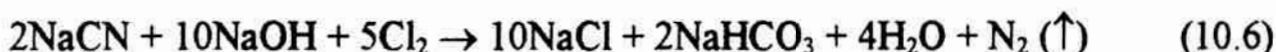
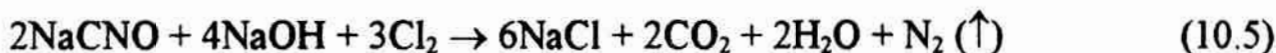
Największe zagrożenie dla środowiska stanowią cyjanki oraz ścieki zawierające jony metali ciężkich, chromu (Cr^{3+} , Cr^{6+}), cynku, ołowiu, jak również fosforany. Trójetapowy proces unieszkodliwiania cyjanków chlorem przedstawiono poniżej [13]:

(a) utlenianie ścieków cyjankowych





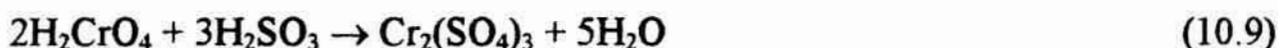
lub — (b) zgodnie z reakcjami



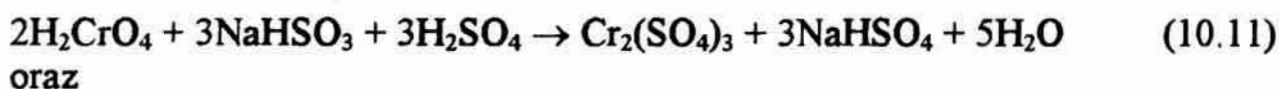
Unieszkodliwianie ścieków zawierających chrom polega na:

- pierwszy stopień — redukcja odpadów chromowych

(a) z użyciem tlenku siarki



(b) z użyciem pirosiarczynu sodu



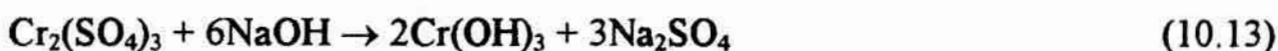
oraz

- drugi stopień — neutralizacja

(a) z użyciem gaszonego wapna



(b) z użyciem sody kaustycznej



(c) z użyciem węgla sodu



10.4. Czyste technologie galwaniczne

Ostatnie dziesięciolecie to okres powszechnego wprowadzania w Polsce „czystych” technologii galwanicznych (*cleaner technologies* - z j.ang. „czystsze” technologie). Cechy charakterystyczne tych technologii to:

- stosowanie procesów technologicznych mniej uciążliwych dla środowiska,
- zmniejszenie strat chemikaliów — składników kąpieli technologicznych,
- oszczędność surowców, przede wszystkim wody,
- optymalizacja zużywanej energii.

Przy zastosowaniu automatycznych lub półautomatycznych linii galwanicznych, przeciętne stężenia niklu i chromu w poszczególnych płuczkach odzyskowych wynoszą [13, 16]:

- po niklowaniu
 - I stopień - 6.6 g/dm³,
 - II stopień - 0.08 g/dm³,
- po chromowaniu
 - I stopień - 9.5 g/dm³,
 - II stopień - 1.3 g/dm³,
 - III stopień - 0.4 g/dm³,
 - płuczka recykulowana - poniżej 1 mg/dm³,

Tablica 10.1. Typowe stężenia metali w ściekach, oczyszczonych w zakładzie obróbki galwanicznej, odprowadzanych do kanalizacji miejskiej wg [13, 16]

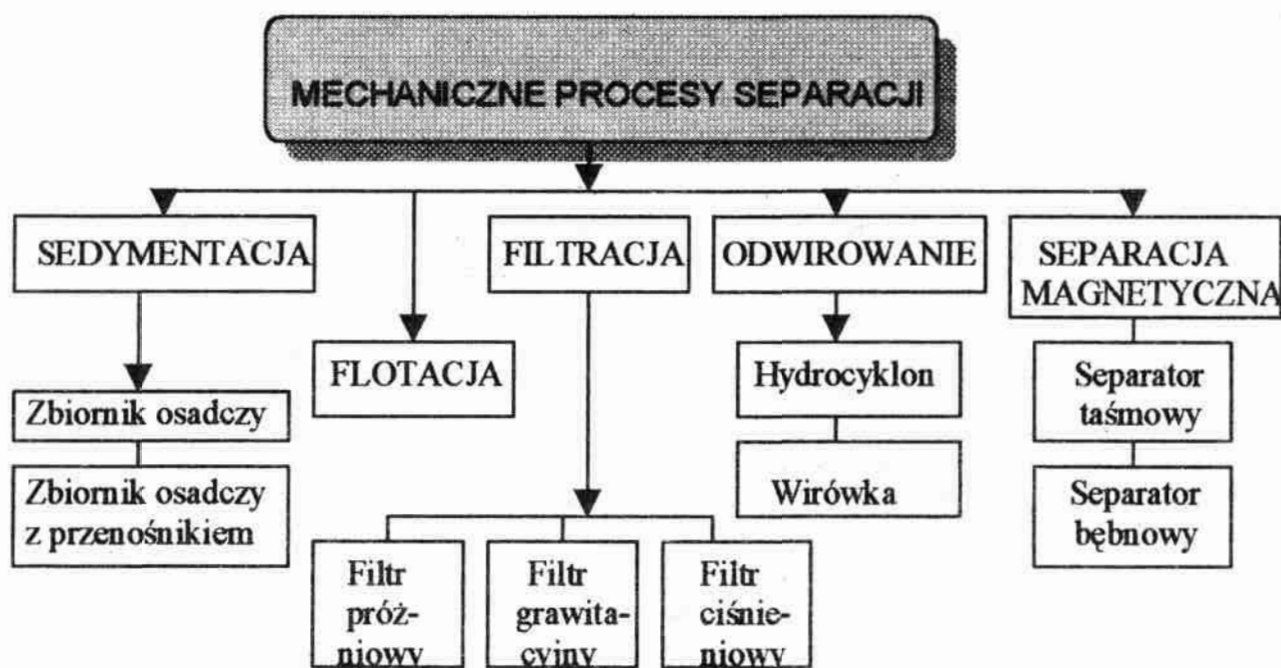
Lp.	Metal lub związek	Stężenie [mg/dm ³]
1	Zn	1,73
2	Ni	0,76÷1,2
3	Cr	0,03÷0,06
4	Cu	0,13÷0,3
5	Cyjanki	0,27

Tablica 9.2. Typowe stężenia metali w osadzie i ich ilości tracone wraz z osadem [13, 16]

Lp.	Metal	Stężenie	Masa metalu traconego wraz z osadem* [kg/rok]
1	Zn	253÷290	13700
2	Ni	22÷120	1040
3	Cr	5,5÷15	260
4	Sn	13	614
5	Cu	0,56	26
6	Fe	43÷107	2030

przy czym typowe stężenia metali [mg/dm^3] odprowadzanych do sieci ścieków miejskich podano w Tablicy 10.1, a stężenia metali [g/kg] i ilości odprowadzanych metali [kg/rok] wraz z osadem, podano w Tablicy 10.2. Dane liczbowe w Tablicy 10.2 podano dla oczyszczalni, w której powstaje 170,000 kg/rok osadu* poneutralizacyjnego.

Technologie zmniejszające zanieczyszczenia obejmują zwykle ultrafiltrację, mikrofiltrację, odwróconą osmozę, separację magnetyczną, oraz stosowanie kul plastikowych dla zmniejszenia parowania roztworów. Typowa galwaniczna linia technologiczna, automatyczna lub półautomatyczna, daje możliwość produkcji powłok Ni-Cr o powierzchni $50000 \text{ m}^2/\text{rok}$, powłok Sn o powierzchni $90000 \text{ m}^2/\text{rok}$, lub powłok Zn o powierzchni $1,2 \text{ mln m}^2/\text{rok}$, przy zużyciu wody wynoszącym od 80 do 48 dm^3 na metr kwadratowy obrabianej powierzchni metalu. W najbardziej nowoczesnych liniach galwanicznych zużycie czystej wody wynosi zaledwie 7 do $17 \text{ dm}^3/\text{m}^2$ powierzchni, podczas gdy przy starej technologii zużycie wody wynosiło od 150 nawet do $500 \text{ dm}^3/\text{m}^2$.



Rys. 10. 2. Typowe mechaniczne procesy separacji osadów [13]

W Niemczech kosztem 50 milionów marek zbudowano ostatnio składowisko odpadów pogalwanicznych, którego roczny koszt eksploatacji wynosi 2 miliony marek. Składowisko jest obecnie wypełnione w 1/3 swojej pojemności i przewiduje się, że nawet po jego zamknięciu niezbędny będzie nadzór i kontrola tego składowiska przez około 50 lat.

10.4. Proekologiczne kierunki działań w malarni i przemyśle farb i lakierów

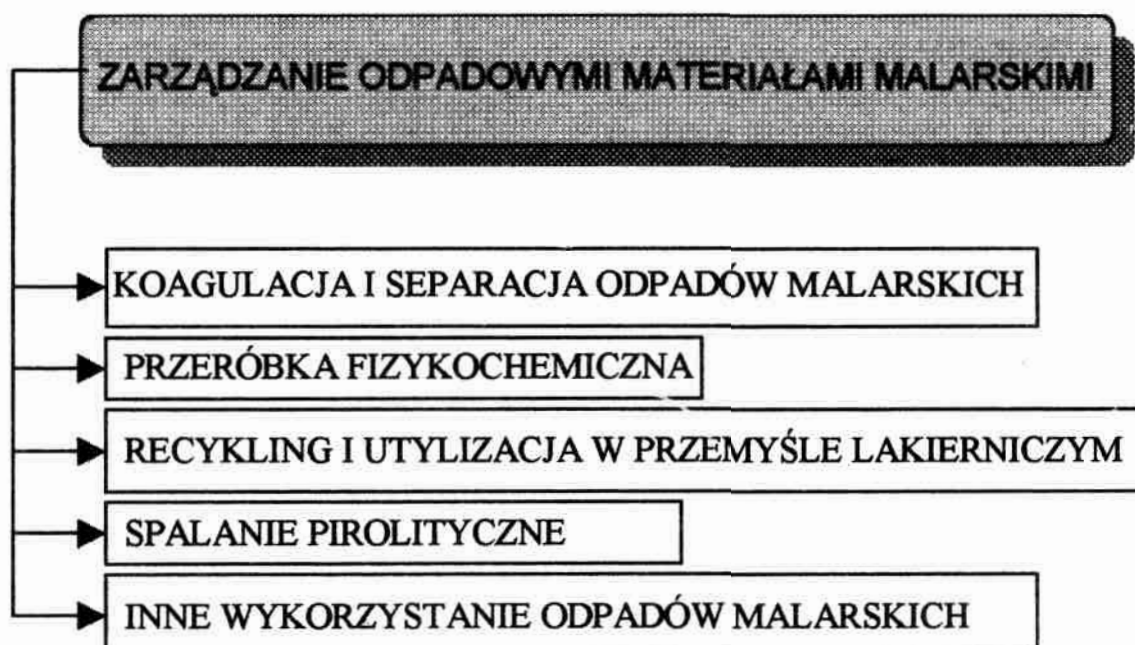
Jednym z zasadniczych kierunków proekologicznego działania w malarni i przemyśle farb i lakierów było wprowadzenie farb wodorozcieńczalnych w miejsce tych opartych głównie o rozpuszczalniki organiczne. Znacznie zmniejszyło to zagrożenia wybuchowe jak również zanieczyszczanie powietrza w miejscu i wokół malarni. Drugim etapem zmniejszania zanieczyszczeń środowiska było wprowadzenie na szeroką skalę farb proszkowych w miejsce dotychczasowych farb płynnych. Wraz z wprowadzeniem technologii proszkowych, poza zmniejszeniem zanieczyszczenia powietrza, wzrosło także efektywne wykorzystanie samego materiału malarskiego. Z różnych jednak względów przemysł nie może zrezygnować z użycia farb ciekłych, szczególnie ze względu na wysoką jakość powłok dekoracyjno-ochronnych.

Przy powszechnym stosowaniu w przemyśle malowaniu natryskowym w tzw. mokrych kabinach lakierniczych, znaczna część materiału malarskiego jest tracona i trafia do obiegu wodnego, tworząc kleisty, trudny do usunięcia kłopotliwy odpad. Ocenia się [17], że straty materiału malarskiego przy stosowaniu techniki klasycznego malowania natryskowego wynoszą średnio około 30%. Zakładając, że 60÷70% wyrobów lakierowych nakłada się w polskim przemyśle metodami natryskowymi, straty materiałowe i jednocześnie obciążenie środowiska przez powstające odpady szacuje się na około 400 tysięcy ton w ciągu roku.

Zarządzanie odpadami materiałów malarskich obejmuje (rys. 10.3):

- koagulację i separację materiałów odpadowych,
- przeróbkę fizykochemiczną odpadów,
- możliwości wykorzystania odpadów malarskich w przemyśle farb i lakierów,
- spalanie pirolityczne odpadów [13, 28, 29],
- inne wykorzystanie odpadów, np. w przemyśle gumowym (odpady jako wypełniacze), lub w materiałach bitumicznych.

Badania nad przeróbką odpadów malarskich prowadzono przy użyciu koagulantu K-93 [17] i miały one na celu uformowanie flotującego odpadu w postaci spulchnioną, gąbczastą, lekką, nie klejącą. Możliwość i łatwość przeróbki fizykochemicznej uzależniona jest nie tylko od składu jakościowego i ilościowego preparatów koagulujących. Cechy fizykochemiczne formowanego



Rys. 10.3. Schemat zarządzania odpadami malarskimi [13]

materiału odpadowego zależą w znacznym stopniu od parametrów fizycznych układu obiegu wodnego.

W wyniku przeróbki fizykochemicznej odpadu uzyskuje się produkt do wtórnego wykorzystania, umożliwiającą wprowadzenie go do materiałów malarskich podkładowych, kitów szpachlowych, mas uszczelniających, środków ochrony czasowej, wyrobów gumowych, asfaltów, klejów i innych materiałów — jako wypełniacz hydrofobizujący.

Stare i zużyte farby i lakiery oraz ich odpady mogą być obecnie spalane pirolitycznie, bez dostępu tlenu, natomiast sucha pozostałość po takim spalaniu może być dodawana, w ilości 2 do 6% wagowych do kostek brukowych, lub wykorzystywana przy budowie dróg i autostrad [29].

LITERATURA

1. Baszkiewicz J., Kamiński M.: *Podstawy korozji materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
2. Betiuk M., *Technologia PVD-Arc*, Mater. 28 Seminarium „Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni — Technologie przyszłości”, IMP Warszawa, 25-26.10.1994, s.31-42.
3. Bieliński J., *Recent Trends in Electroplating and Electroless Plating*, Proc. of the 4th Intl. Symposium, Chemistry Forum '98, ed. by M. Jarosz, 27-29 April, 1998, Warsaw, pp. 162-165; *Metody kontroli procesów metalizacji chemicznej*, referat wygł. na semin. PTG 4 grudnia, 1998.
4. Bockris J.O'M and Khan S.U.M., *Surface Electrochemistry - A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York & London, 1993.
5. Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa, 1995.
6. Burakowski T., *Kierunki rozwoju inżynierii powierzchni*, Mater. 28 Seminarium „Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni — Technologie przyszłości”, IMP Warszawa, 25-26.10.1994, s.5-12.
7. Dobosz K, Matysiak A., *Powłoki ochronne w pojazdach samochodowych*, WKŁ Warszawa 1986.
8. Durney L.J. (ed.), *Electroplating Engineering Handbook*, 4th edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1984.
9. Ferguson W.J., *Water waste management in the paint industry*, JOCCA, 1991, vol. 7, 254-256.
10. Hryniewicz T., *Elektrochemia powierzchni w zarysie*, manuskrypt (w przygotowaniu) Politechniki Koszalińskiej, 1997.
11. Hryniewicz T., Nykiel T., *Katastroficzne zużycie technicznej powłoki chromowej*, Mater.Konfer.N-T „Nowe Materiały - Nowe Technologie Materiałowe w Przemysle Okrętowym i Maszynowym”, Szczecin-Świnoujście'98, 10-13.09.1998, t. II, s.505-510.
12. Hryniewicz T., Skubała W., *Technologia Powłok Ochronnych*, WSI Koszalin, 1992.

13. Hryniewicz T., *Surface finishing industries hazardous waste management in pollution prevention*, Proc. The Kriton Curi International Symposium on Environmental Management in the Mediterranean Region, June 18-20, 1998, Antalya, Turkey, Bogazici University, Istanbul 1988 (ed. G. Kocasoy), vol. 1, p.337-345.
14. Hryniewicz T., *Toxic Waste Management - Regulations and Action*, Rep.deliv. at the 3rd Intl. Summer School for Environment Protection, TUK, Koszalin, Poland
15. Juraszek J., Hajduga M., *Powłoki polimerowe i kompozytowe w systemie Thermoactive*, Mater. Konfer. N-T „Nowe Materiały - Nowe Technologie Materiałowe w Przemysle Okrętowym i Maszynowym”, Szczecin-Świnoujście'98, 10-13.09.1998, t.II, s.329-334.
16. Kieszkowski M., *Czyste technologie galwaniczne. Usprawnienie gospodarki wodno-ściekowej. Przykłady duńskie*, Mater. 28 Seminarium „Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni — Powłoki metalowe i niemetalowe”, IMP Warszawa, 25-26.10.1994, s.81-90.
17. Kozłowski M., Kieszkowski M., *Odpadowe materiały malarskie — usuwanie i możliwości wykorzystywania*, Mater. 28 Seminarium „Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni — Powłoki metalowe i niemetalowe”, IMP Warszawa, 25-26.10.1994, s.91-94
18. Kozłowski A., Tymowski J., Żak T., *Techniki Wytwarzania - Powłoki Ochronne*, PWN, Warszawa, 1978.
19. Królikowski A., *Nowoczesne metody badania odporności korozyjnej powłok ochronnych*, Powłoki Ochronne, 1987, nr 5/6, 2.
20. Kwiatkowski L., *Proces fosforanowania — stan aktualny i perspektywy*, Mater. 28 Seminarium „Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni — Powłoki metalowe i niemetalowe”, IMP Warszawa, 25-26.10.1994, s.54-69.
21. Kwiecień J., Szustakiewicz T., *Aluminiowanie zanurzeniowe ALUZAN*, Mater. 28 Seminarium „Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni — Ochrona przed korozją”, IMP Warszawa, 25-26.10.1994, s.50-66.
22. Liberski P., Podolski P., Mendala J., Kania H., *Powłoki ochronne na stopach żelaza otrzymywane w kąpielach Al i Al-Zn przeznaczone do pracy w środowisku morskim*, Mater. Konfer.N-T „Nowe Materiały - Nowe Technologie Materiałowe w Przemysle Okrętowym i Maszynowym”, Szczecin-Świnoujście'98, 10-13.09.1998, t.II, s.363-368.

23. Milewski W., *Nowoczesne powłoki antykorozyjnej o wieloletniej trwałości*, Materiały 28 Seminarium „Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni — Ochrona przed korozją”, IMP Warszawa, 25-26.10.1994, s.5-12.
24. Morel S., *Natryskiwanie cieplne powłok w celu zwiększenia trwałości maszyn i urządzeń*, Przegląd Mechaniczny, 1989, 14, 29-31.
25. Nawrocka A., *Podstawy technik galwanicznych i ochrony przed korozją*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1979.
26. Ochrona przed Korozją, Poradnik. Praca zbiorowa, WKŁ Warszawa, 1986.
27. Patil P.G., *Partnership for a New Generation of Vehicles*, Proc. of the 27th Intern. Symposium on Automotive Technology and Automation ISATA, Aachen, Germany, Oct. 31-Nov. 4, 1994.
28. Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T., and Żuchowicki W., *Polish-Made Pyrolytic Convective Waste Utilizer of Type WPS. Part 1. Structure, Principle of Operation and Evaluation*, Proc. of the 14th Intern.Confer. on Solid Waste Technology and Management, ed. by Widener University, Philadelphia PA, USA, November 1-4, 1998, pp.689-696; also Presentation Abstracts, p.104.
29. Piecuch T., Dąbrowski T., Żuchowicki W., and Hryniewicz T., *Utilization and Neutralization Studies of Secondary Wastes from the Polish-Made Pyrolytic Convective WPS-Type Utilizer*, Proc. of the 14th Intern.Confer. on Solid Waste Technology and Management, ed. by Widener University, Philadelphia PA, USA, November 1-4, 1998, pp.783-790; also Presentation Abstracts, p.117..
30. 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).
31. Poradnik galwanotechnika. Praca zbiorowa, wyd. drugie zmienione, WNT Warszawa, 1985.
32. Powłoki malarsko-lakiernicze, Poradnik. Praca zbiorowa, wyd. trzecie całkowicie zmienione, WNT Warszawa 1983.
33. Pourbaix M., *Wykłady z korozji elektrochemicznej*, PWN, Warszawa, 1978.
34. Proceedings of the 5th Intern. Confer. „Problems of Surface Treatments and Corrosion” INTERANTICOR’96, 21-24.10.1996, Košice, Slovak Republic, 1996.

35. Rudzki George J., *Surface Finishing Systems. Metal and Non-Metal Finishing Handbook — Guide*, American Society for Metals, Materials Park Ohio, Finishing Publishers Ltd., Teddington Middlesex, England, 1997 (past 1983).
 36. Sato N., *Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes*, *Corrosion - The Journal of Science and Engineering*, 1989, 45(5), 354-368.
 37. Schlenker B.R., *Introduction to Materials Science*, John Wiley & Sons, Australasia Pty Ltd., Sydney-New York-London-Toronto, 1974.
 38. Sedriks A.J., *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd edition, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore, 1996.
 39. Skubała W., *Powłoki ochronne i dekoracyjne*, skrypt Wydziału Mechanicznego WSI Koszalin, 1985.
 40. Szklarska-Śmiałowska Z., *Inhibitory korozji metali*, WNT, Warszawa, 1971.
 41. Tkaczyk S., *Powłoki ochronne*, Politechnika Śląska, wyd. II, 1997.
 42. Tomassi P., *Warstwy kompozytowe tlenek glinu-metal, otrzymywane metodą elektrochemiczną*, Mater. 28 Seminarium „Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni — Technologie przyszłości”, IMP Warszawa, 25-26.10.1994, s.21-30.
 43. Townsend H.E., Jr., *Potential-pH Diagrams at Elevated Temperature for the System Fe-H₂O*, *Corrosion Science*, 1970, 10, 343-358.
 44. Uhlig H.H., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons Inc., New York/London/Sydney/Toronto, 2nd ed., 1971; Uhlig H.H., *Korozja i jej zapobieganie*, WNT, Warszawa, 1976; Uhlig H.H., and Revie R.W., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley, New York, 1985.
 45. Wranglén G., *Podstawy korozji i ochrony metali*, WNT, Warszawa, 1985.
 46. Zawadzki J.M., *Lakierowanie samochodów*, WNT Warszawa, 1988.
 47. Zawadzki J.M., *Korozja tłumików samochodowych*, *Powłoki Ochronne*, 1990, 18, 205-209.
 48. Zawadzki J.M., *Ochrona czasowa metali*, WNT Warszawa, 1981.
- Metal Finishing. Guidebook and Directory — Annals 1975... to 1998.*

Wykaz norm podstawowych

Polskie Normy z dziedziny badań korozyjnych oraz powłok ochronnych i dekoracyjnych

- 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. Oznaczanie 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 ołowiowe 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 przeciwporostowych
- 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 powłok 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