

Szanowni Państwo!



W kolejnym 25(40) numerze Biuletynu Galwanotechnika prezentujemy referaty wygłoszone w dniu 05.10.2012 r. na XI Międzynarodowej Konferencji Galwanotechnicznej towarzyszącej targom „Złoto, Srebro, Czas”, które odbyły się w Warszawie.

W ostatnim dniu lutego zmarł nagle Dyrektor Instytutu Mechaniki Precyzyjnej prof. dr hab. inż. Aleksander Nakonieczny dr.h.c. Był bardzo przychylny powstaniu Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego i wspierał naszą działalność w szerokim zakresie. Wspomnienie o nim znajdują Państwo w bieżącym zeszycie.

Kapituła Nagrody im. prof. Żaka przyznała w tym roku cztery nagrody: dwie w kategorii rozpraw doktorskich: i dwie w kategorii prac dyplomowych. Szersze informacje znajdują Państwo w Aktualnościach.

Recenzja monografii Andrzeja Posmyka „Warstwy powierzchniowe aluminiowych tworzyw konstrukcyjnych” oraz streszczenia artykułów z zakresu galwanotechniki opublikowanych w czasopiśmie „Inżynieria Powierzchni” w latach 2011/2012 to kolejne publikacje w tym numerze Biuletynu.

Zachęcamy naszych Czytelników do udziału w kolejnym kursie dla galwanotechników oraz w seminarium IMP „Galwanotechnika dziś i jutro” na Targach SURFPROTECT 2013 w Sosnowcu.

Benigna Szeptycka

Spis treści

Prof. dr hab. inż. Aleksander Nakonieczny	2
<i>Z. Buczko</i>	
Aktualności	3
<i>E. Rubel</i>	
Najlepsza Dostępna Technika a innowacje ekologiczne w Galwanotechnice	4
<i>K. Szmigielska</i>	
Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) w galwanotechnice na przykładzie kadmu i PFOS	6
<i>Z. Buczko</i>	
REACH – zezwolenia na stosowanie substancji SVHC	7
<i>J. Łabędź</i>	
Anody w procesach cynkowania galwanicznego	9
<i>P. Tomassi</i>	
Nowoczesne rozwiązania w obróbce powierzchniowej aluminium	13
<i>G. Cieślak</i>	
Wczesne stadium wzrostu pasywnej powłoki nanoporowatego Al_2O_3 na stopie Ni_3Al (Zr, B)	16
<i>P. Tomassi</i>	
Recenzja książki Andrzeja Posmyka „Warstwy powierzchniowe aluminiowych tworzyw konstrukcyjnych”	21
<i>B. Szeptycka</i>	
Streszczenia artykułów z zakresu galwanotechniki opublikowanych w czasopiśmie „Inżynieria Powierzchni” (2011/2012)	22

ISSN 2084-1078

Redaktor Naczelny dr hab. inż. Benigna Szeptycka
Instytut Mechaniki Precyzyjnej
01-796 Warszawa, ul. Duchnicka 3
tel. 22 560 28 85, fax: 22 663 43 32
e-mail: szept@imp.edu.pl

Rada Programowa
prof. dr hab. inż. Jerzy Bieliński – przewodniczący
dr inż. Andrzej Królikowski
dr inż. Sławomir Safarzyński
dr inż. Piotr Tomassi

Opracowanie graficzne Maria T. Gurowska
Oficyna Wydawnicza „Polski Jubiler”

Skład i łamanie Nadia Iwaniec

Druk: Sowa – Druk na życzenie
www.sowadruk.pl, tel. 22 431 81 40

Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne
01-796 Warszawa, ul. Duchnicka 3
tel. 22 560 26 20

Prezes PTG
prof. dr hab. inż. Maria Trzaska
Instytut Mechaniki Precyzyjnej
01-796 Warszawa, ul. Duchnicka 3
tel. 22 560 29 02, fax: 22 663 43 32
e-mail: maria.trzaska@imp.edu.pl

Sekretarz Generalny PTG
mgr inż. Anna Gajewska-Midziałek
Instytut Mechaniki Precyzyjnej
01-796 Warszawa, ul. Duchnicka 3
tel. 22 560 26 20, fax: 22 663 43 32
e-mail: gajewska@imp.edu.pl

Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne
Credit Agricole nr 40 1940 1076 3025 1429 0000 0000

Prof. dr hab. inż. Aleksander Nakonieczny (1945 – 2013)

Profesor Aleksander Nakonieczny był Dyrektorem Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, Instytutu któremu poświęcił całe swoje życie zawodowe, Instytutu w którym rozpoczął karierę bezpośrednio po studiach na Politechnice Warszawskiej od stanowiska asystenta, w którym powoływano Go kolejno na stanowiska kierownika Pracowni, kierownika Zakładu, aby prawie 20 lat temu Minister Gospodarki wręczył Mu nominację na stanowisko dyrektora Instytutu, stanowisko które sprawował do Swoich ostatnich dni.



Aleksander Nakonieczny pracując w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej uzyskał wszystkie możliwe tytuły i stopnie naukowe: w roku 1978 – doktora nauk technicznych, w roku 1991 – doktora habilitowanego, w roku 2002 – profesora oraz w roku 2009 – godność Doktora Honoris Causa Kaliningradzkiego Państwowego Instytutu Technologicznego.

Profesor Aleksander Nakonieczny był wybitnym specjalistą z zakresu inżynierii materiałowej i powierzchniowej obróbki plastycznej, autorem wielu opracowań naukowych z tych dziedzin, których wyniki zaprezentował w około 150 publikacjach w czasopismach krajowych i zagranicznych oraz 15 książkach, autorem 24 patentów, członkiem licznych międzynarodowych i krajowych stowarzyszeń naukowych, m.in. International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, The Baltic Association of the Mechanical Engineering, Heat Treatment of Metals Chińskiego Stowarzyszenia Obróbki Ciepłej, Akademii Inżynierskiej w Polsce oraz Rady Głównej Instytutów Badawczych.

Aleksander Nakonieczny był również laureatem 34 złotych i 29 srebrnych medali na Międzynarodowych Targach Wynalazczości, m.in. w Brukseli, Paryżu, Londynie i w Moskwie, laureatem wielu nagród Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Złotego Inżyniera Pięciolecia „Przeglądu Technicznego”, Kawalera Medalu Sendzimira.

Profesor Aleksander Nakonieczny został wyróżniony za Swoją pracę m.in. Krzyżem Kawalerskim

Orderu Odrodzenia Polski, Krzyżem Komandorskim i Krzyżem Oficerskim Orderu Wynalazczości nadanymi przez Komisję Odznaczeń Królestwa Belgii, Złotymi Medalami „Za Zasługi dla Obronności Kraju” i „Za Długoletnią Służbę” oraz Odznakami „Za Zasługi dla Energetyki”, Naczelnej Organizacji Technicznej, Stowarzyszenia Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów oraz „Za Zasługi dla Instytutu Mechaniki Precyzyjnej”.

Gdy w roku 1995 środowisko galwanotechniczne powzięło decyzję o powołaniu Polskiego Towarzystwa Gal-

wanotechnicznego Dyrektor Aleksander Nakonieczny z całą życzliwością udostępnił pomieszczenia IMP dla działalności naszego Towarzystwa i zgłosił akces Instytutu na członka wspierającego PTG. W ramach pomocy IMP jako członka wspierającego, od tego momentu do dziś na terenie Instytutu funkcjonuje sekretariat PTG, odbywają się Walne Zgromadzenia PTG oraz seminaria i konferencje galwanotechniczne. IMP pod kierunkiem Dyrektora w ramach wspierania działalności PTG fundował coroczne Nagrody im. Prof. Żaka, które przyznawała Kapituła wyróżnionym autorom prac doktorskich i dyplomowych dygitalizacjaz dziedziny galwanotechniki.

Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne w roku 2011 przyznało prof. Nakoniecznemu Dyplom i Złotą Odznakę PTG za nieustanne wspieranie Towarzystwa.

Aleksander Nakonieczny zmarł 28 lutego 2013 roku i został pochowany w Warszawie na Cmentarzu Wojskowym na Powązkach. Pozostanie w naszej pamięci nie tylko jako wybitny specjalista z dziedziny inżynierii materiałowej, ale także jako Dyrektor życzliwie wspierający inicjatywy społeczno – naukowe środowisk zawodowych.

Część Jego Pamięci

Redakcja

Aktualności

Zofia Buczko *

Ostatni numer Biuletynu Galwanotechnika ukazał się w zeszłym roku, a więc minęło sporo czasu i wiele się wydarzyło. Na jesieni 2012 r. 5 października w Warszawskim Centrum Wystawienniczo-Konferencyjnym EXPO XXI odbyła się XI Międzynarodowa Konferencja Galwanotechniczna. Dzięki bardzo dobrej współpracy z Dyrekcją Targów, za co niniejszym wyrażamy wdzięczność, Nasze Towarzystwo tradycyjnie już było Partnerem bardzo atrakcyjnych, kolorowych i artystycznych Targów „Złoto Srebro Czas” (www.zlotosrebroczas.com). Jak co roku, wszyscy członkowie i sympatycy PTG mieli okazję spotkać się i uczestniczyć w tym wydarzeniu. Na Konferencję PTG wstęp był wolny. Hasło przewodnie Konferencji brzmiało:

„Przykłady najlepszych dostępnych technik (BAT) w galwanotechnice”.

Wystąpienia prelegentów budziły duże zainteresowanie i żywą dyskusję związaną z ekologicznymi rozwiązaniami technologicznymi oraz wyzwaniem jakie

stoją przed naszą branżą w związku z coraz bardziej restrykcyjnymi przepisami administracyjnymi. Autorzy poszczególnych referatów, wystąpień i prezentacji zamieścili streszczenia lub artykuły w niniejszym numerze naszego pisma. Prezentowana była także praca doktorska pani Anny Laszczyńskiej nagrodzona w poprzednim konkursie im. prof. T.Żaka, promotorem był prof. Bogdan Szczygieł. Poniżej dołączone są zdjęcia z tego spotkania.

PTG uczestniczyło również w ubiegłorocznej edycji **Międzynarodowych Targów Zabezpieczeń Powierzchni SURFPROTECT 2012**, które odbyły się 6-7 listopada 2012 r. Nasze stoisko wystawowe cieszyło się zainteresowaniem zwiedzających. Dziękujemy organizatorom za zaproszenie i umożliwienie nam uczestnictwa w tym wydarzeniu.

Tegoroczne seminarium wiosenne oraz Zgromadzenie Ogólne PTG odbędzie się **7.06.2013 r.** w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa ul. Duchnicka 3. Ha-



sło przewodnie planowanego spotkania jest następująca:

„Oczekiwania przemysłu galwanotechnicznego w Polsce”.

W trakcie Seminarium wręczone zostaną Nagrody im. prof. Tadeusza Żaka. Poniżej wymienieni są laureaci, tytuły prac, promotorzy i uczelnie, na których były one prowadzone:

- prace doktorskie:
 - dr inż. Juliusz Winiarski „Bezchromowe powłoki konwersyjne na podłożu cynkowym”; promotor: prof. dr hab. inż. Bogdan Szczygieł, Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych;
 - dr inż. Piotr Moszczyński „Kształtowanie warstwy powierzchniowej aluminium i jego stopów metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego” promotor: prof. nzw. dr hab. inż. Maria Trzaska, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej.
- prace magisterskie
 - mgr inż. Barbara Rabij „Wpływ systemu zarządzania jakością na doskonalenie realizacji procesu anodowania korpusów pomp hamulcowych w kwasie

siarkowym” kierujący pracą dr inż. Lesław Gajda, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii,

- mgr inż. Grzegorz Cieślak „Wczesne stadium wzrostu nanoporowatego Al_2O_3 na stopie Ni_3Al (Zr, B)” kierujący pracą prof. dr hab inż. Zbigniew Bojar, Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii.

PTG kontynuuje swoją działalność szkoleniową, w kwietniu i maju odbyły się dwa kursy:

- „Chromowanie ochronno-dekoracyjne i techniczne”
- „Galwaniczne powłoki ochronno-dekoracyjne i funkcjonalne”.

Wprowadziliśmy również nową formę kursów indywidualnych z poszczególnych technologii połączonych z ćwiczeniami praktycznymi. Informacje bardziej szczegółowe o szkoleniach podawane są na stronie internetowej Towarzystwa www.galwanotechnika.org.pl. Jednocześnie zachęcamy do odwiedzania tej strony, jest ona stale aktualizowana.

Nasze Towarzystwo liczy obecnie: 21 członków wspierających, 145 członków zwyczajnych oraz 1 członka zagranicznego.

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej

Najlepsza Dostępna Technika a innowacje ekologiczne w Galwanotechnice

Elżbieta Rubel*

Najlepsza Dostępna Technika, zwana w skrócie BAT (Best Available Techniques) została wprowadzona Dyrektywą IPPC w celu zapewnienia większej równowagi pomiędzy działalnością człowieka i rozwojem społeczno-ekonomicznym z jednej strony, a zasobami i zdolnością przyrody do regeneracji z drugiej strony. Dyrektywa IPPC w sprawie zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli, to Dyrektywa 96/61/WE z 1996 roku po zmianach, znana również w wersji skodyfikowanej 2008/1/WE z 15 stycznia 2008 roku.



W Prawie Ochrony Środowiska Najlepsze Dostępne Techniki zostały zdefiniowane jako „najbardziej efektywne i zaawansowany poziom rozwoju i metod prowadzenia danej działalności, który wskazuje możliwe wykorzystanie poszczególnych technik jako podstawy przy ustalaniu dopuszczalnych wielkości emisji i innych warunków pozwolenia”. Wszystko w celu zapobiegania powstawaniu zanieczyszczeń, a tam, gdzie nie jest to możliwe – w celu ograniczania emisji i oddziaływania instalacji przemysłowych na środowisko jako całość.

Słowo „**technika**” oznacza zarówno technologię, jak i sposób, w jaki dana instalacja jest projektowana, wykonywana, eksploatowana oraz likwidowana.

„**Dostępne techniki**” to techniki osiągalne technicznie i ekonomicznie dla prowadzącego instalację – techniki o takim stopniu rozwoju, który umożliwia ich praktyczne zastosowanie w danej dziedzinie przemysłu, z uwzględnieniem warunków ekonomicznych i technicznych oraz rachunku kosztów inwestycyjnych i korzyści dla środowiska.

„**Najlepsza**” bo najbardziej efektywna w osiągnięciu wysokiego ogólnego poziomu ochrony środowiska jako całości.

Instalacja, która podlega Dyrektywie IPPC, czyli pozwoleniu zintegrowanemu, musi spełniać minimalne

wymagania wynikające z BAT. Określając te wymagania należy wziąć pod uwagę m.in. materiałochłonność i energochłonność instalacji, rodzaj wyposażenia i przyjętych rozwiązań technicznych, rachunek kosztów i korzyści, czas niezbędny do wprowadzenia modyfikacji oraz zapobieganie zagrożeniom dla środowiska i awariom przemysłowym. Najlepsza Dostępna Technika z założenia sama się doskonali dzięki monitorowaniu postępu technicznego w danej dziedzinie i dostosowywaniu warunków pozwolenia do aktualnego stanu wiedzy i techniki. Dla prowadzących instalacje BAT może stanowić źródło eko-innowacji.

Innowacja to wdrożenie w praktyce gospodarczej nowego albo znacząco udoskonalonego produktu, usługi lub procesu, a eko-innowacja to taka innowacja, która poprawia efektywność wykorzystania zasobów naturalnych w gospodarce, zmniejsza negatywny wpływ działalności człowieka na środowisko lub wzmacnia odporność gospodarki na presje środowiskowe (definicja wg OECD – Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju). Inaczej: innowacyjność to nowe użycie istniejących już technik lub urządzeń w nowym celu, w nowej sytuacji lub w nowy sposób. Dzisiaj rynek stymulowany jest do zachowań ekologicznych i wdrażania eko-innowacji przez realizację założeń Strategii Lizbońskiej i Planu działania na rzecz Technologii Środowiskowych (ETAP).

Eko-innowacyjność zorientowana na proces dotyczy oszczędności surowców i energii, eliminacji materiałów toksycznych, redukcji ilości i toksyczności odpadów stałych, ciekłych i gazowych. Eko-innowacyjność zorientowana na produkt bierze pod uwagę minimalizację szkodliwego oddziaływania w całym „cyklu życia produktu”.

W galwanizerniach zastosowanie Najlepszej Dostępnej Techniki i wdrożenie eko-innowacji prowadzi do obniżenia zużycia wody, chemikaliów, energii elektrycznej i ciepłej; zmniejsza emisję ścieków zanieczyszczonych substancjami chemicznymi, zmniejsza emisję do powietrza i ogranicza ilość szlamów poneutralizacyjnych. Może prowadzić do obniżenia kosztów produkcji, poprawy jakości produkowanych wyrobów, poprawy konkurencyjności i wiarygodności.

Zmniejszenie wielkości emisji i ilości powstających odpadów zapewni właściwa modyfikacja procesów i operacji technologicznych, regeneracja kąpieli, minimalizacja wielkości wynoszenia z wanien oraz bezpośredni odzysk kąpieli.

Powszechnie znane operacje regeneracji kąpieli technologicznych, które spełniają wymagania BAT i dają miejsce innowacjom to:

- usuwanie olejów i tłuszczów z alkalicznych kąpieli do odtłuszczenia
- oczyszczanie kąpieli na jonitach
- oczyszczanie kąpieli na węglu aktywnym
- usuwanie węglanów i siarczanów przez krystalizację

- oczyszczanie elektrochemiczne przy niskich gęstościach prądu
- oczyszczanie kąpieli metodą elektrodializy
- regeneracja kąpieli przez utlenianie produktów rozkładu
- elektrochemiczny odzysk metali szlachetnych ze ścieków
- odzysk metali szlachetnych ze ścieków na jonitach.

Źródłem wiedzy na temat Najlepszej Dostępnej Techniki w galwanotechnice jest tzw. BREF STM pt. „Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, August 2006”, dostępny w języku angielskim, na stronie internetowej biura IPPC w Sewilli <http://eippcb.jrc.es>, lub poradnik branżowy pt. „Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) – Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych. Aktualizacja styczeń 2009” zamieszczony na stronie internetowej Ministerstwa Środowiska i Instytutu Mechaniki Precyzyjnej – w zakładce Zakładu Ochrony Środowiska. Dostępne jest już na stronie Ministerstwa Środowiska tłumaczenie BREF STM zatwierdzone przez Komisję Europejską, jednak trudno miejscami zrozumieć tekst ze względu na niefachowe określenia użyte przez tłumacza.

Źródłem innowacji mogą być badania własne, bazy wiedzy o innowacyjnych technologiach Ministerstwa Gospodarki, portal innowacji dostępny na stronach: www.opi.org.pl/portal innowacji i www.pi.gov.pl oraz Krajowy System Usług dla MŚP <http://ksu.parp.gov.pl>.

W Polsce wszystkie wydatki publiczne na sferę B+R w 2010 roku wyniosły 1 475 milionów euro, podczas gdy duże prywatne korporacje wydają ok. 7 razy więcej każda, na prowadzenie swoich badań. W Unii Europejskiej liderami eko-innowacyjności są Finowie i Szwedzi, gdzie na badania wydaje się sporo. Poszukiwanie eko-innowacji sprzyja także lepszemu dostosowaniu sposobu produkcji do obowiązujących przepisów prawnych.

Wciąż trwają prace nad transpozycją „nowej dyrektywy IPPC” – Dyrektywy IED – 2010/75/WE w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola). Harmonogram jej wdrażania przesuwają się w czasie. Brak ustawy zmieniającej ustawę Prawo Ochrony Środowiska (POŚ) i brak opublikowanych Konkluzji BAT dla naszej branży. Istniejące instalacje będą miały 4 lata, od momentu opublikowania branżowych Konkluzji BAT, na dostosowanie pracy instalacji do wymagań Dyrektywy IED.

Nowe instalacje będą musiały spełniać nowe wymagania z chwilą oficjalnej publikacji Konkluzji BAT dla danej branży, oczywiście jeśli Dyrektywa zostanie wcześniej przetransponowana do POŚ, co według pierwotnych założeń miało nastąpić w lipcu 2012.

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) w galwanotechnice na przykładzie kadmu i PFOS

Katarzyna Szmigielska*



Obowiązujące w Unii Europejskiej mechanizmy prawne wymuszają na państwach członkowskich zapobieganie emisjom substancji do środowiska oraz ograniczanie oddziaływania instalacji przemysłowych na środowisko, w tym instalacji galwanicznych. Jedną z takich regulacji jest dyrektywa IPPC (2008/1/WE) dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli. Jej celem jest uzyskanie możliwie maksymalnej ochrony środowiska naturalnego przy optymalnym zaangażowaniu środków. Dyrektywa ta wprowadziła pojęcie Najlepszej Dostępnej Techniki (ang. BAT). Najlepsza Dostępna Technika nie jest obowiązującym wymogiem wprowadzenia konkretnego rozwiązania technologicznego, jednak warto wprowadzać nowoczesne rozwiązania w galwanizerniach.

W galwanotechnice stosowane są różnego rodzaju substancje chemiczne, w tym te niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego. Przykładem jest tutaj kadm i jego związki. Historycznie, związki kadmu były od dawna wykorzystywane do nakładania dekoracyjnych i ochronnych powłok na wyroby stalowe. Proces kadmowania zazwyczaj prowadzono z kąpieli cyjanokowych, fluoroboranowych, siarczanowych oraz chlorokowych. Na ogół, powłoki te poddawano dodatkowo procesowi pasywacji. Jednakże, ze względu na bardzo toksyczne właściwości zarówno związków kadmu, jak i samego metalu, wprowadzono ograniczenia prawne co do możliwości jego stosowania. Przykładem jest rozporządzenie REACH (rozp. WE nr 1907/2006). W załączniku XVII do tego rozporządzenia wyszczególnione są ograniczenia dotyczące produkcji, wprowadzania i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji, mieszanin i wyrobów. W pozycji 23 tego załącznika zawarte są ograniczenia dotyczące stosowania kadmu i jego związków, m.in. w galwanotechnice. Na mocy tego rozporządzenia, powłoki kadmowe nie mogą już być stosowane

do pokrywania wyrobów metalowych lub części składowych tych wyrobów:

- w urządzeniach i maszynach mających kontakt z żywnością,
- do użytku w gospodarstwie domowym,
- w urządzeniach przemysłowych i maszynach transportu bliskiego, pojazdów drogowych i rolniczych, pojazdów szynowych oraz statków.

Dopuszcza się jedynie stosowanie galwanicznych powłok kadmowych:

- do wyrobów i części składowych wyrobów stosowanych w sektorach lotniczym, kosmicznym, górniczym, morskim i jądrowym, których zastosowanie wymaga spełnienia wysokich norm bezpieczeństwa oraz w urządzeniach zabezpieczających w pojazdach drogowych i rolniczych, szynowych oraz statkach,
- do styków elektrycznych zapewniających wymaganą niezawodność urządzeń, w których są instalowane bez względu na zastosowanie.

W związku z tym zalecane jest stosowanie Najlepszych Dostępnych Techniki dla procesu kadmowania. Przykłady zastosowanych Najlepszych Dostępnych Techniki (BAT):

- zamienniki powłok kadmowych – proces kadmowania zastępowany jest z powodzeniem cynkowaniem lub nakładaniem powłok stopowych cynku np. Zn-Ni, Zn-Fe i Zn-Co (przemysł samochodowy),
- zamienniki lutów srebrnych z kadmem, o przeznaczeniu przemysłowym np. luty zawierające zamiast kadmu krzem, cynę lub nikiel z manganem.

W przypadku, gdy niemożliwe jest wyeliminowanie powłok Cd, konieczne jest stosowanie wentylacji wyciągowej nad wannami do kadmowania oraz odpowiedniej obróbki ścieków pogalwanicznych.

Kolejną substancją wzbudzającą szczególnie duże obawy jest kwas perfluorooctanosulfonowy i jego pochodne, np. PFOS. W galwanotechnice jest on stosowany głównie w procesie chromowania w celu ograniczenia tworzenia się aerozolu zawierającego szkodliwe związki chromu(VI). Pomimo wielu zalet, PFOS i jego pochodne, wykazują właściwości budzące szczególnie duże obawy, w tym wysoką trwałość, toksyczność oraz zdolność do bioakumulacji w organizmach ludzi i zwierząt. W 2002 roku Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD) wraz z Komitetem Naukowym ds. Zagrożeń dla Zdrowia i Środowiska (SCHER) przeprowadziła konsultację, która wskazała na potrzebę ograniczenia stosowania PFOS w przemyśle, w tym galwanotechnicznym. W wyniku podjętych działań wprowadzono ograniczenia prawne co do produkcji, wprowadzania i stosowa-

nia PFOS na terenie Unii Europejskiej w postaci zapisu w zał. XVII do rozporządzenia REACH. Jednak później, na mocy rozporządzeń Komisji Europejskiej (UE), w tym rozporządzenia nr 757/2010 z dnia 24 sierpnia 2010 r. oraz 207/2011 z dnia 2 marca 2011 r., ograniczenia te zostały jeszcze bardziej zaostrzone i obecnie wchodzi w zakres osobnego rozporządzenia Wspólnoty Europejskiej (WE) nr 850/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. (z późniejszymi zmianami) dotyczącego trwałych zanieczyszczeń organicznych. Obecnie przepisy te mają zastosowanie do substancji i preparatów, w których poziom stężenia PFOS jest równy lub większy od 10 mg/kg (0,001% wagowy).

Jeżeli ilość uwalniana do środowiska jest ograniczona do minimum, zezwala się na jego produkcję i wprowadzanie do obrotu dla następujących zastosowań galwanotechnicznych:

- jako środki zwilżające wykorzystywane w kontrolowanych systemach galwanizacji – do 26 sierpnia 2015 r.
- do filtrów mgły olejowej stosowanych w funkcjonalnym twardym chromowaniu(VI) galwanicznym w układach zamkniętych.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi oraz środowiska naturalnego jakie wiążą się ze stosowaniem PFOS i jego pochodnych, zalecane jest stosowanie Najlepszych Dostępnych Technik. Przykładowe rozwiązania typu BAT dla PFOSu:

- substytucja PFOS związkiem bezpieczniejszym dla środowiska – w którym cztery atomy fluoru są zastąpione atomami wodoru (w skrócie: H_4PFOS) lub stosowanie innych środków powierzchniowo czynnych wolnych od PFOS,
- stosowanie technologii z obiegiem zamkniętym tego związku oraz monitorowanie i kontrola jego emisji do atmosfery, np. dla procesów prowadzonych w kąpielach do chromowania oraz anodowania i trawienia w roztworach chromu(VI) (ang. CCP – Closed Chromium Plating Technology),

- technologie obniżające ładunek fluorowych środków powierzchniowo czynnych w ściekach z produkcji galwanicznej, takie jak filtracja na węglu aktywnym poszczególnych lub połączonych strumieni ścieków, obróbka elektrochemiczna oraz technologie próżniowe i wyparkowe.

Przykładem wdrożenia tego typu rozwiązań może być firma Hans Grohe S.A. w Schiltach (Niemcy).

Do rozwiązań typu BAT należą również zamienniki procesów galwanicznych, w tym przypadku chromowania z roztworów zawierających chrom sześciowartościowy. Opracowano szereg procesów otrzymywania powłok o właściwościach zbliżonych do chromowych i całkowicie zastępujących dotychczasową technologię chromowania technicznego wykorzystującego PFOS. Również w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej opracowano tego typu technologie, np.:

- powłoki stopowe niklu lub kobaltu z wolframem o zróżnicowanej zawartości wolframu,
- powłoki bezprądowe niklu z fosforem,
- galwaniczne powłoki kompozytowe z osnową niklową,
- galwaniczne powłoki stopowe niklu lub kobaltu z fosforem.

Podsumowując, zastosowanie Najlepszych Dostępnych Technik BAT w galwanotechnice pozwala na minimalizację zagrożeń płynących ze stosowania niebezpiecznych substancji w przemyśle, takich jak kadm i PFOS stosowanych m.in. w galwanotechnice. Dodatkowo, umożliwia maksymalną ochronę środowiska przy zaangażowaniu optymalnych środków takich jak ograniczenie emisji do atmosfery lub wód powierzchniowych. Równie ważne jest stopniowe wycofywanie substancji niebezpiecznych z użycia, gdy tylko stosowanie bezpieczniejszych rozwiązań alternatywnych staje się możliwe do wykonania z technicznego i ekonomicznego punktu widzenia.

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej



REACH – zezwolenia na stosowanie substancji SVHC

Zofia Buczko *

REACH obowiązuje od 1 czerwca 2007, a zatem już sześć lat. Jest to Rozporządzenie 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z 18 grudnia 2006 roku w sprawie Rejestracji, Oceny, Udzielania Zezwoleń i Stosowanych Ograniczeń w zakresie Chemikaliów oraz utworzenia instytucji odpowiedzialnej za to działanie czyli **Europejskiej Agencji Chemikaliów**. Cele wprowadzenia tego rozporządzenia wiążą się z ochroną zdrowia i środowiska, w skrócie są następujące:

- zapewnienie wysokiego poziomu ochrony zdrowia i środowiska,
- ustanowienie przepisów dotyczących substancji

i preparatów (produkcja, wprowadzanie do obrotu, stosowanie),

- wprowadzenie zasady ostrożności – przemysł odpowiedzialny za bezpieczne zarządzanie produktami dla ludzi i środowiska

Chemikalia wytwarzane lub importowane w ilościach ≥ 1 tony/rok podlegają rejestracji (niektóre substancje są wyłączone z tego obowiązku). Przedsiębiorstwa ponoszą ciężar kosztów rejestracji, a ponieważ jest on wysoki, mają prawo wspólnie rejestrować substancje i w tym celu łączyć się w tzw. Konsorcja. Wymagany zakres informacji gromadzony w celu rejestracji jest wprost proporcjonalny do po-

ziomu obrotu tonażowego i ryzyka, jakie dana substancja stwarza dla zdrowia lub środowiska. Prosta dokumentacja techniczna opracowywana jest dla niskiego tonażu. Od poziomu obrotu >10 ton/rok wymagane są raporty bezpieczeństwa chemicznego, wiążące się z przeprowadzeniem szczegółowych badań i zawierające opis środków zarządzania ryzykiem. Informacja na temat bezpieczeństwa produktu jest przekazywana dalej wzdłuż łańcucha dostaw do dalszych użytkowników, wyłączając z tego systemu jedynie konsumentów. Ci ostatni jedynie dostają informacje w handlowych opisach produktów rynkowych. Bazą danych zarządza Europejska Agencja Chemikaliów.

Rejestracja wstępna odbyła się od 1.06 do 1.12.2008 r. Importerzy i producenci, którzy z niej skorzystali mogli liczyć na okresy przejściowe, które podane są w Tablicy 1. Od 1.12.2008 r. obowiązuje rejestracja pełna substancji chemicznych.

Tablica 1. Obowiązujące terminy rejestracji w zależności od tonażu i ryzyka związanego z daną substancją.

≥ 1 000 t rocznie lub CMR > 1 t, lub (PBTs/vPvBs) >100 t	2007–2010 r.
100 – 1 000 t rocznie	2010–2013 r.
10 – 100 ton rocznie	2013–2018 r.
1 – 10 ton rocznie	2013–2018 r.

Substancje szkodliwe SVHC (Substances of Very High Concern), budzące szczególną troskę, będą podlegały ograniczeniom lub będą wymagały zezwoleń wydawanych przez Komisję Europejską na wprowadzenie do obrotu w wybranych kierunkach wykorzystania. W szczególności są to następujące substancje:

- **CMR (rakotwórcze, mutagenne i o szkodliwym działaniu na rozrodczość)**
- **PBTs (trwałe, zdolne do bioakumulacji i toksyczne)**
- **vPvBs (o bardzo dużej trwałości i bardzo dużej zdolności do bioakumulacji)**
- **inne o porównywalnej szkodliwości dla człowieka lub środowiska**

Procedura udzielania zezwoleń następuje po przeanalizowaniu przez ECHA dokumentacji rejestracyjnej i obejmuje identyfikację substancji SVHC i włączenie ich do tzw. **listy kandydackiej**, a następnie proces określania substancji **priorytetowych** spośród substancji z listy kandydackiej do ewentualnego włączenia do załącznika XIV REACH. **Jeżeli substancja zostanie ostatecznie wymieniona w załączniku XIV rozporządzenia REACH, wówczas każdy producent lub importer chcący wprowadzać ją do obrotu, musi złożyć do Agencji w ustalonym terminie wniosek o udzielenie zezwolenia dla określonych zastosowań takiej substancji. Dalszy użytkownik, którego zastosowanie substancji nie zostało objęte zezwoleniem jego dostawcy, musi sam ubiegać się o zezwolenie.**

Wniosek o udzielenie zezwolenia będzie zawierał następujące dokumenty:

- **raport bezpieczeństwa chemicznego**, obejmujący zagrożenia związane z tymi właściwościami, które spowodowały włączenie substancji do załącznika XIV, chyba że został on dostarczony wcześniej jako część dokumentów rejestracyjnych,
- **analizę dostępności substancji alternatywnych**, zawierającą informacje o wszelkich właściwych działaniach badawczo-rozwojowych podejmowanych przez wnioskodawcę, związanych z zastąpieniem substancji,
- **analizę społeczno-ekonomiczną** w przypadku, gdy wnioskodawca nie może przedstawić odpowiedniej kontroli zagrożeń oraz, gdy nie istnieje odpowiednia substancja alternatywna.
- Agencja pobiera **opłatę** za każdy wniosek (od 50 tys. euro do 4 tys. euro)

REACH w przemyśle metalowym, mimo że początkowo rozporządzenie to miało obejmować tylko substancje organiczne, wpływa na ten sektor w bardzo istotny sposób. Należy wziąć pod uwagę zarówno wysoki tonaż substancji produkowanych i importowanych oraz ryzyko związane ze szkodliwością niektórych metali i ich związków. Z drugiej strony jest to przemysł o ogromnym znaczeniu dla gospodarki Unii obejmujący szeroki wachlarz branżowy, m.in. konstrukcje budowlane, drogowe, mostowe, energetyczne, przemysł samochodowy, elektroniczny, lotnictwo itd.

Podsumowanie 5 lat po wprowadzeniu REACH wykazało następujące działania w obrębie przemysłu metalowego:

- **Powstało ok. 20 Konsorcjów Metalowych :**
Al, As, Au + Ag + PGM+Re, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se + Te, Sn, V, W, Zn itd.
- **Przemysł metalowy przygotował dokumentację rejestracyjną dla ok. 340 substancji i półproduktów:**
– 25 metali
– 80 półproduktów
– 230 (organicznych i nieorganicznych) związków metali.

Obowiązują różne terminy rejestracyjne tzw. „deadlines” dla metali, półproduktów, związków. Większość (podstawowych) metali miała obowiązek rejestracji w 2010. Metale szlachetne, ziem rzadkich i niektóre związki metali będą rejestrowane w 2013 i 2018 r. (oprócz Ag, które zarejestrowano w 2010 r.). Liczba uczestników konsorcjów jest różna, od kilku do ponad 90. Jest duża liczba rejestracji w przygotowaniu, równocześnie dokumentacja złożona podlega procedurze oceny i wymaganiom uzupełnień – ciężar dźwigają Konsorcja. **Ocena oraz określenie kryteriów „priorytetyzacji” jest niekorzystne w tym obszarze produkcji.** Metale ze względu na kryteria m.in. szerokich zastosowań, dużego tonażu, znajdują się w pierwszej kolejności do załatwienia formalności rejestracyjnych. Jest zatem istotne by ocena również uwzględniała zalety substancji, korzyści wynikające z jej stosowania.

Zezwolenia będą dotyczyć substancji SVHC, których lista kandydacka składa się z 76 % substancji CMR, tylko 11 % to PBT/vPvB, ale 50 % to związki metali. Między innymi na liście tej znajdują się następujące związki chemiczne:

- **Trichloroetylen** (rakotwórczy) – stosowany m.in. do przygotowania powierzchni
- **Tritlenek chromu** (rakotwórczy, mutageny) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu
- **Kwasy tworzone z tritlenku chromu** oraz ich **oligomery** (kwas chromowy, dichromowy, oligomery kwasu chromowego i dichromowego) (rakotwórcze).
- **Dichromian sodu** (rakotwórczy, mutageny, toksyczny dla reprodukcji) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu
- **Dichromian potasu** (rakotwórczy, mutageny, toksyczny dla reprodukcji) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu
- **Dichromian amonu** (rakotwórczy, mutageny, toksyczny dla reprodukcji).
- **Chromian potasu** (rakotwórczy, mutageny) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu
- **Chromian sodu** (rakotwórczy, mutageny, toksyczny dla reprodukcji) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu
- **Siarczan kobaltu(II)** (rakotwórczy, toksyczny dla reprodukcji) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu do oczyszczania ścieków, inhibitor korozji
- **Chlorek kobaltu(II)** (rakotwórczy, toksyczny dla reprodukcji) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu do oczyszczania ścieków, inhibitor korozji.
- **Azotan kobaltu(II)** (rakotwórczy, toksyczny dla reprodukcji) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu do oczyszczania ścieków, inhibitor korozji.
- **Węglan kobaltu(II)** (rakotwórczy, toksyczny dla reprodukcji) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej metalu oraz w nawozach
- **Octan kobaltu(II)** (rakotwórczy, toksyczny dla reprodukcji) – stosowany głównie do obróbki powierzchniowej oraz w katalizie

Ostateczna decyzja włączenia substancji do Załącznika XIV Rozp. REACH będzie podjęta przez Komisję Europejską po zastosowaniu odpowiedniej procedury postępowania. **Następnie przyjęta będzie konkretna data (zwana „sunset date”), po której substancje na Liście Kandydackiej będą mogły być stosowane na terenie UE jedynie przez tych użytkowników, którzy mają zezwolenia.**

Ponad 100 związków niklu zostało zaklasyfikowanych jako rakotwórcze (kat. 1b przez wdychanie) oraz rozpuszczalne jako toksyczne dla reprodukcji (kat. 1a, klasyfikacja w systemie CLP). Zostaną włączone do załącznika XVII (ograniczenia). Około 21 z tych związków jest stosowanych przez przemysł UE. Konsorcja oraz Nickel Institute z uwagi na postęp techniczny w produkcji i znaczenie Ni i jego związków dla gospodarki doraźnie zapobiegły ich włączeniom do Załącznika XIV.

Nasuwa się wniosek, iż użytkownicy substancji SVHC znajdują się często w trudnej sytuacji niepewności. Z jednej strony negatywna ocena i klasyfikacja danej substancji, z drugiej – brak zamienników nieszkodliwych. Konsorcja rejestrujące starają się prowadzić dialog z władzami administracyjnymi, by zachować stosowanie substancji o szczególnym znaczeniu technologicznym jednocześnie minimalizując ryzyko. Dalsi użytkownicy substancji powinni śledzić postęp procedur rejestracyjnych dotyczących zezwoleń, by upewnić się, czy ich zastosowania będą zgłoszone i zatwierdzone w pozwoleniach.

Można tego typu informacje znaleźć na następujących stronach internetowych:

- Krajowych
 - Ministerstwo Gospodarki
www.mg.gov.pl/REACH,
 - Punkt konsultacyjny ds. REACH
www.reach-info.pl,
 - Biuro ds. Substancji i Preparatów Chemicznych
www.chemikalia.gov.pl,
- Europejskich
 - www.reach-gateway.eu,
 - www.nickelinstitute.org
 - www.reach-gateway.eu (REACH Metals Gateway)

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej



Anody w procesach cynkowania galwanicznego

Janusz Łabędź*

1. Wstęp

Można powiedzieć, że w galwanotechnice zarabia się na katodzie, dlatego galwanotechnicy znacznie mniej interesują się anodami. Anodami zajmują się zwykle księgowi, dla których są one tylko kosztem. Jednak w procesie elektrochemicznym anoda pełni równie ważną rolę jak katoda, dlatego warto poświęcić anodom nieco więcej uwagi. Cynkowanie galwaniczne korzysta z wszystkich

typów anod stosowanych w galwanotechnice. Wydaje się, że cynkowanie jest dobrą perspektywą do pokazania roli anod w procesach metalizacji galwanicznej.

2. Funkcje anod w procesach galwanicznych

W procesie galwanicznym anoda spełnia trzy podstawowe funkcje:

- elektryczną polegającą na zamknięciu obwodu elek-



trycznego, co warunkuje przepływ prądu elektrycznego przez kąpiel,

- geometryczną polegającą na takim ukształtowaniu pola elektrycznego w wannie, aby przepływ prądu wywoływał wydzielanie się metali w określony sposób,
- elektrochemiczną polegającą w głównej mierze na uzupełnianiu kąpeli w jony metali osadzanych na katodzie jako powłoka. Funkcja elektrochemiczna nie sprowadza się wyłącznie do rozpuszczania, na anodach zachodzą zawsze jakieś procesy uboczne, w tym niepożądane, wynika to z praw elektrochemii.

Funkcja elektryczna jest bezdyskusyjnie najważniejsza. Jest warunkiem koniecznym zachodzenia procesu galwanicznego i nie sposób o tym zapomnieć. Świadomość funkcji geometrycznej w przemysłowej galwanotechnice jest już na ogół niewielka. Sprowadza się najczęściej do prostego rozmieszczenia anod w wannie, „bo tak się zwykle robi”. Tymczasem to funkcja geometryczna może decydować o istotnych użytkowych aspektach powłok, np. równomiernej grubości albo nawet wydajności produkcji. Funkcja elektrochemiczna rozumiana jako uzupełnianie elektrolitu w jony metalu jest dla odmiany zdecydowanie przeceniana. W wielu procesach galwanicznych, również w cynkowaniu, spotkamy anody, które nie uzupełniają elektrolitu w metal. Niekiedy, mimo istnienia takiej możliwości, z funkcji elektrochemicznej musimy zrezygnować. Przykładem jest złączenie, w którym operowanie anodami z czystego złota byłoby bardzo kłopotliwe.

3. Anody rozpuszczalne i nierozpuszczalne

Ze względu na elektrochemiczne zachowanie się anod podczas elektrolizy możemy je podzielić na dwa typy: anody rozpuszczalne i nierozpuszczalne.

Anody rozpuszczalne (synonimy: czynne, rozpuszczalne, zmiennie-wymiarowe) w trakcie elektrolizy uwalniają jony osadzanego metalu/metali. Zmieniając swoje wymiary i masę pozwalają na utrzymanie stężenia jonów metalu/metali w kąpeli na potrzebnym poziomie. Warto zauważyć, że nie zawsze jest to uzupełnianie dokładnie proporcjonalne do ubytku w wyniku elektrolizy. Zwykle nieco odbiega od optymalnej wartości zarówno w dół jak i w górę. W pierwszym przypadku stężenie metalu powo-

li spada i wymaga korekt, w drugim stężenie rośnie i wymaga np. odlewania kąpeli. Mimo drobnych niewygód zasilanie kąpeli w jony metalu pochodzące z rozpuszczalnych anod jest uważane za najprostsze i najtańsze.

Anody nierozpuszczalne (synonimy: nieczynne¹, nieroztworzone, wymiarowo stabilne, DSA) w trakcie elektrolizy nie uwalniają jonów metalu, ale biorą czynny udział w elektrolizie poprzez inne reakcje elektrochemiczne, najczęściej przez rozkład wody z wydzielaniem tlenu. Uboczny niepożądany wpływ anod nierozpuszczalnych na elektrolit jest zawsze znacznie większy, niż anod rozpuszczalnych.

Nie należy nazywać anodami takich materiałów jak tytan lub tantal, o ile nie są pokryte innymi metalami lub przewodzącymi tlenkami – wówczas należą do anod nierozpuszczalnych. Są to pseudo-anody, które są jedynie przewodnikami prądu w środowisku kąpeli; nie zachodzą na nich reakcje elektrochemiczne.

4. Wybór typu anod do cynkowania

Możliwość wyboru typu anody w cynkowaniu elektrolitycznym jest bardzo ograniczona. W zasadzie właściwości elektrochemiczne procesu narzucają typ anody jako optymalny lub nawet konieczny. Dlatego zwykle typ kąpeli do cynkowania (kwaśne lub alkaliczne) determinuje wybór anod. Anody nierozpuszczalne w cynkowaniu implikują szczególnie sposób zasilania kąpeli w jony metalu; dotyczy to wyłącznie cynku alkalicznego. Cynk jest roztwarzany w procesie elektrochemicznym niewymagającym osobnego źródła prądu w oddzielnym zbiorniku zwanym najczęściej generatorem lub stacją roztwarzania. W procesie tym cynk stanowi anodę. Należy podkreślić, że wszystkie wymagania jakościowe stawiane cynkowym anodom rozpuszczalnym dotyczą również tego cynku. Z generatora roztwór cynku jest przepompowywany do kąpeli okresowo lub w sposób ciągły. Rozwiązanie to wymaga dodatkowego zbiornika, pompy, filtra, orurowania, sterowania, stąd jest uważane za bardziej skomplikowane i kosztowniejsze.

5. Rozpuszczalne anody w cynkowaniu

Materiałem na rozpuszczalne anody cynkowe musi być metaliczny cynk o wysokiej czystości. Dla optymalnego gatunku Z-1 jest to czystość co najmniej 99,995% Zn. Jest to wysoka czystość przekładająca się na cenę. Niższa czystość może być akceptowana tylko pod warunkiem ścisłej kontroli zanieczyszczeń (np. wiarygodny certyfikat), szczególnie pod kątem takich zanieczyszczeń jak ołów, kadm, rtęć, dla którym limit jest bardzo niski. Anody cynkowe są oferowane przez producentów i dystrybutorów w formie płyt albo odlewów.

Zakup płyt nie jest na ogół ryzykowny. Każda płyta jest ocechowana, a jej pochodzenie powinno być rozpoznawalne. Inaczej jest z odlewami. Rosnącym zainteresowaniem cieszą się kule cynkowe. Należy je kupować

¹ Określenie anoda nieczynna jest niefortunne, anoda jest zawsze elektrochemicznie czynna.

wyłącznie u sprawdzonych kwalifikowanych dostawców. Na rynek trafiają pod postacią tzw. okazji kule o złych parametrach lub wręcz świadomie stopione ze złomem znalazłym. Dotyczy to szczególnie kul odlewanych w małych rzemieślniczych odlewniach. Anody o niewłaściwych parametrach mogą spowodować poważne straty w galwanizerni.

6. Kąpiele kwaśne do cynkowania

Cynkowanie w elektrolitach kwaśnych zachodzi bezwyjątkowo na anodach rozpuszczalnych. Anody rozpuszczalne pozwalają na bezpośrednie zasilanie kąpeli w cynk, co jest zwykle rozwiązaniem najtańszym. Rozpuszczanie przebiega łatwo, szlamowanie jest niewielkie, przy prawidłowo prowadzonym procesie stężenie cynku nie powinno wzrastać. Anody rozpuszczalne wywierają tylko nieznaczny negatywny wpływ na sam elektrolit i dodatki organiczne, jednak na czas dłuższych przestojów powinny być z kąpeli wyjmowane.

Warto zaznaczyć, że z koniecznością stosowania anod rozpuszczalnych w cynkowaniu kwaśnym wiążą się pewne ograniczenia. W dużych liniach automatycznych uzupełnianie tzw. stanu anod należy do operacji kłopotliwych. Wymaga wstrzymania produkcji, wejścia pracownika na wanny, co jest zawsze ryzykowne. Po uzupełnieniu stanu anod kąpiele wymagają zwykle dodatkowej filtracji. Automatyzacja samego uzupełnienia w cynk jest trudna i kosztowna, stąd rzadko spotykana. Przy dużym obciążeniu linii cynkowej korzyści z użycia anod rozpuszczalnych mogą stać się problematyczne. Inne poważne ograniczenie wynika ze stosowania tytanu w postaci koszy anodowych. Tytan pozwala zwiększyć ilość i powierzchnię cynku w procesie, co pozwala z kolei zwiększyć obciążenie kąpeli, jednak limituje napięcie procesu do wartości ok. 10 V, a niekiedy nawet niższej, powyżej której sam ulega silnej korozji prowadzącej do zniszczenia kosza. To ograniczenie dotyczy szczególnie instalacji bębnowych pracujących z natury rzeczy na wyższych napięciach. Być może rozwiązaniem byłyby kosze tantalowe, brak jednak doniesień o ich zastosowaniu w tej funkcji. Warto dodać, że przedstawione ograniczenia powodują zauważalny wzrost zainteresowania cynkowaniem alkalicznym w obróbce bębnowej, która do niedawna była domeną kąpeli kwaśnych.

7. Kąpiele alkaliczne

W kąpielach alkalicznych stosuje się prawie wyłącznie anody nierozpuszczalne. Wynika to z następujących powodów:

- proces katodowy przebiega ze zmienną sprawnością dość daleką od 100 %, praca z anodami rozpuszczalnymi prowadziła do szybkiego przyrostu stężenia cynku i zakłóceń w prowadzeniu procesu,
- istnieje alternatywny prosty i względnie tani sposób zasilania kąpeli w cynk z tzw. generatora cynku (stacja roztwarzania),
- dysponujemy prostym i tanim zastępczym materia-

łem na anody jakim jest zwykła stal niskowęglowa.

Stalowy materiał anodowy, zwykle St 0 – St 4, projektowany do użycia powinien być wolny od rdzy, najlepiej mechanicznie oczyszczony i przeszlifowany. Polecanym rozwiązaniem jest galwaniczne poniklowanie anod stalowych przed założeniem, jednak zwykle nie jest to proste do realizacji. Z kolei czysty nikiel jako materiał anodowy byłby rozwiązaniem zdecydowanie droższym. Bardzo ważne jest, aby przy projektowaniu uwzględnić fakt, że stal jest słabym przewodnikiem prądu elektrycznego. Zastosowanie stalowych anod wymaga zatem starannej kalkulacji przekrojów blach lub profili, aby elektroliza zachodziła bez zakłóceń.

8. Kąpiele cyjankaliczne

Ten typ kąpeli jest już bardzo rzadko spotykany. Kąpiele cyjankaliczne pracowały zasadniczo na rozpuszczalnych anodach cynkowych. Dla zapobieżenia wzrostowi stężenia cynku zakładano niekiedy część lub komplet anod nierozpuszczalnych z blachy stalowej. Spotykane były również w użytku stalowe kosze anodowe. Użycie stali w tym procesie nie jest dla kąpeli obojętne, ponieważ stal nie jest elektrochemicznie bierna w tym środowisku. Powoduje przyspieszone utlenianie cyjanków i szybką degradację wyblyszczaczy. W kąpeli stwierdza się również rosnące stężenie żelaza w postaci jonu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$, który utrudnia obróbkę ścieków po cynkowaniu. Właściwym materiałem na kosze w procesie cyjankalicyzm jest tytan.

9. Właściwości i formy anod stalowych

Stal jest chemicznie i elektrochemicznie stabilna (pasywna) w środowisku współczesnej kąpeli alkalicznej (wolnej od związków silnie kompleksujących lub chelatujących żelazo). W czasie pracy zużywa się minimalnie wskutek erozji pod wpływem powstającego na powierzchni gazowego tlenu. Zużycie nieznacznie wzrasta ze wzrostem anodowej gęstości prądu D_A . Stal jest słabym przewodnikiem prądu elektrycznego, około 8 razy słabszym niż miedź. Przy projektowaniu przekrojów stalowych anod nie należy przekraczać obciążenia $0,5 \text{ A/mm}^2$. Stal jest materiałem nie odpornym na korozję. Wynurzone z kąpeli elementy anod będą korodować i tracić kontakt elektryczny. Aby temu zjawisku zapobiec, można zastosować dwa rozwiązania:

- pokrycie wynurzonego fragmentu lub całej anody powłoką niklową,
- zanurzenie całej anody w kąpeli; to rozwiązanie znajduje coraz szersze zastosowanie, ma jednak istotne ograniczenia omówione poniżej.

W roli anody w procesach cynkowania alkalicznego spotykamy najczęściej formatkę (panel) z płaskiej blachy stalowej w kształcie prostokąta o szerokości ok. 15–20 cm. Często używane są duże arkusze blachy stalowej, co należy uznać za rozwiązanie zupełnie niepoprawne. Dużo lepiej spisują się anody w formie wąskich pasów oraz lekkie panele ażurowe. Anody takie nie

utrudniają cyrkulacji kąpiel. Ponadto, co najważniejsze, zmniejszają niepożądany efekt odwrotnej strony anody o niekontrolowanej bardzo niskiej gęstości prądu. Warunkiem koniecznym jest, aby przenosiły bez oporów zakładane obciążenie prądowe. Ważne jest również, aby powierzchnia anod nie była zbyt duża, ponieważ wbrew rozpowszechnionym poglądom anodowa gęstość prądu w procesie cynkowania alkalicznego powinna być duża, co najmniej 4 A/dm² i więcej.

10. Anody całkowicie zanurzone/zalane

Coraz większą popularność zyskują anody zanurzone w całości pod powierzchnią kąpeli alkalicznej. Rozwiązanie zapożyczone z elektrochemicznego odfuszczenia oferuje szereg korzyści, ale wiąże się również z ryzykiem poważnych problemów. Podstawowe zalety to:

- brak korozji,
- pewny kontakt elektryczny anod, ale tylko pod warunkiem właściwego zaprojektowania,
- niskie wymagania konserwacyjne,
- więcej wolnego miejsca nad wanną, co może ułatwić odciąganie oparów z nad wanny.

Problemy z tym rozwiązaniem polegają na trudnej kontroli zanurzonych połączeń. Optymalnie byłoby wykonać trawers anodowy i anody jako monolityczną całość, co jednak byłoby bardzo niewygodne. Z reguły jest to połączenie „na wcisk” lub na śrubę. Podczas przepływu prądu następuje stopniowe osłabianie kontaktu do całkowitego zaniku. Sam fakt zanurzenia połączeń nie daje żadnej gwarancji dobrego kontaktu. Najczęściej utraty połączenia nie widać, ponieważ funkcję anody przejmuje sam trawers. Problem manifestuje się wadliwym rozkładem grubości powłok lub też przypaleniami na górnych rzędach. Inna wada tego rozwiązania wynika z materiału, którym musi być stal. Ze względów prądowych trawers musi mieć pole przekroju ok. 8 razy większe niż analogiczny niezanurzony trawers miedziany. W praktyce wykonawcy nie mając świadomości lub oszczędzając instalują trawersy niedoszacowane prądowo, co powoduje ich grzanie się, czyli w konsekwencji niepotrzebne ogrzewanie kąpeli i ryzyko utraty kontaktów na połączeniach.

11. Anody w procesach nakładania powłok stopowych cynk-nikiel

Obecnie w przemyśle nakłada się wyłącznie powłoki zawierające 12 – 15 % niklu. Procesy cynk-nikiel są coraz bardziej rozpowszechnione ze względu na wysokie parametry odpornościowe pokrycia. Cynk-nikiel może być nakładany z kąpeli kwaśnych lub alkalicznych; rodzaj stosowanych anod zależy ściśle od rodzaju kąpeli.

- Kąpiele kwaśne. Zdecydowanie mniej rozpowszechnione m.in. z powodu trudnego prowadzenia procesów anodowych. Kąpiel wymaga anod rozpuszczalnych, cynkowych i niklowych, pracujących na osobnych obwodach elektrycznych. Kąpiel nie jest dość stabilna. Anody cynkowe powinny być wyjmowane podczas

dłuższych przerw w pracy kąpeli (weekend). Nawet w trakcie pracy anody cynkowe mogą pokrywać się nikiem przez wymianę i blokować. Największym jednak mankamentem procesu kwaśnego jest brak odporności na zanieczyszczenie żelazem.

- Kąpiele alkaliczne. Zdecydowanie dominujące w przemyśle. Pracują wyłącznie na anodach nierozpuszczalnych. Zaopatrzenie kąpeli w cynk wygląda analogicznie jak kąpeli alkalicznej – z generatora cynku. Zaopatrzenie w nikiel – z pompki dozującej skoncentrowany roztwór jonów niklu w odpowiednim środowisku kompleksującym (lub chelatującym). Proces alkaliczny oferuje wysoką stabilność składu stopu w całym zakresie roboczej gęstości prądu oraz całkowitą odporność na żelazo.

12. Anody do alkalicznego procesu cynk-nikiel.

Nie ma jednego obowiązującego lub powszechnie stosowanego materiału na anody do procesu cynk-nikiel. Dostawcy technologii zalecają różne materiały z reguły nie podając uzasadnienia. Wydaje się, że technicznie możliwe jest korzystanie z następujących materiałów:

- zwykła stal jak w procesie cynkowania alkalicznego,
- stal poniklowana,
- stop żelazo-nikiel,
- czysty nikiel,
- inne egzotyczne, np. platynowany tytan (w przemyśle nie stosowane).

Materiały powyższe różnią się wyraźnie kosztem, stąd zasadnym staje się pytanie, czy proces cynk-nikiel można bezpiecznie prowadzić na zwykłych anodach stalowych. Niestety, trudno w tym przypadku o jednoznaczną odpowiedź. Niektórzy dostawcy zalecają anody niklowe jako niezbędne. Kilkuletnie doświadczenia autora z kąpielami najnowszej generacji wraz z badaniami własnymi sugerują, że stal może być użyta jako materiał anodowy w procesie cynk-nikiel. Analiza rozwoju tych wciąż nowych kąpeli wskazuje, że dostawcy mogą zalecać nikiel kierując się nadmierną ostrożnością lub wskazaniem dotyczącymi wymagań dla kąpeli starszych typów. Autor jest zdania, że o ile nie ma mocnych przeciwwskazań, zwykła stal może być zastosowana bez ryzyka jako materiał anodowy w alkalicznym procesie cynk-nikiel. Wytyczne dotyczące zaprojektowania formy i rozmieszczenia anod, powierzchni i parametrów dla alkalicznego procesu cynk-nikiel są identyczne jak dla procesu cynkowania alkalicznego.

* Aurotech

PTG zaprasza na stronę internetową

www.galwanotechnika.org.pl

gdzie umieszczone są bieżące informacje
o naszym Towarzystwie
oraz Biuletyn Galwanotechnika

Nowoczesne rozwiązania w obróbce powierzchniowej aluminium

Piotr Tomassi*



1. Wstęp

Proces anodowego utleniania aluminium jest obok malowania najczęściej stosowaną i najszerzej rozpowszechnioną metodą zabezpieczania przed korozją wyrobów z glinu i jego stopów. Wytworzona tym sposobem powłoka tlenkowa o grubości od kilku do ok. 30 μm skutecznie chroni podłoże przed korozją, posiada doskonałą przyczepność i odporność mechaniczną, a po operacji barwienia nadaje powierzchni estetyczny, dekoracyjny wygląd.

2. Nowoczesne rozwiązania w technologii anodowania aluminium

Przygotowanie powierzchni

W procesach przygotowania powierzchni obserwuje się rozwój w zakresie zarówno metod mechanicznych (szlifowanie, polerowanie, obróbka wibracyjna, szczotkowanie i in.), jak również chemicznych procesów odłuszczenia, trawienia i rozjaśniania powierzchni aluminium. Celem prowadzonych prac rozwojowych jest ograniczenie użycia środków szkodliwych, zwiększenie skuteczności operacji przygotowania powierzchni, dostosowanie procesów do nowych gatunków stopów Al (np. stopy Al-Li) oraz uzyskanie nowych efektów dekoracyjnych. Szeroka gama dostępnych środków trawiących, zarówno kwaśnych, jak i alkalicznych, umożliwia staranne oczyszczenie powierzchni przed anodowaniem oraz pozwala na uzyskanieżądanego wyglądu powierzchni, np. błyszczącego lub satynowego, ewentualnie posiadającego odpowiednią fakturę powierzchni.

W celu zmniejszenia kosztów zużywanych chemikaliów alkaliczne roztwory do trawienia aluminium poddaje się regeneracji przez krystalizację i filtrowanie w celu usunięcia wodorotlenku glinu i odzyskania NaOH. Ostatnio weszły do powszechnego użycia nowe kompozycje alkalicznych roztworów trawiących, które mogą pracować przy wysokich stężeniach Al i nie wymagają okresowej wymiany. Do rozjaśniania powierzchni Al po trawieniu

alkalicznym coraz częściej stosuje się zamiast roztworów kwasu azotowego kwas siarkowy. Jest to rozwiązanie korzystne z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy. W celu uzyskania atrakcyjnego wyglądu powierzchni dodatkowo stosuje się w niektórych przypadkach elektropolerowanie lub polerowanie chemiczne powierzchni, wstępną obróbkę mechaniczną (szlifowanie, polerowanie, śrutowanie, szczotkowanie). Atrakcyjny satynowy wygląd powierzchni i zmniejszenie zużycia chemikaliów do trawienia można uzyskać stosując śrutowanie odpowiednio dobranym ścierniwem. Natomiast zastosowanie mechanicznego szorstkowania szczotkami prowadzi do uzyskaniażądanefaktury powierzchni aluminium.

Utlenianie anodowe

Proces anodowego utleniania prowadzi się nadal najczęściej w roztworach kwasu siarkowego. Niektóre firmy oferują dodatki do roztworu poprawiające jakość powłok tlenkowych lub zwiększające wydajność procesu i szybkość wytwarzania powłoki.

Zamiast prądu stałego wprowadza się zasilanie prądem impulsowym, przez co uzyskuje się możliwość stosowania podwyższonej średniej gęstości prądu i łatwiejsze jest odprowadzanie ciepła z wanny do anodowania.

Urządzenia do anodowania

Instalacje do anodowania aluminium o dużej wydajności są budowane z reguły w postaci automatów galwanizerskich programowo sterowanych. Układ wanien jest zwykle wzdłużno – powrotny lub z ruchem zawieszek tylko w jednym kierunku (układ karuzelowy). Pola montażu zawieszek są zwykle oddzielone od zasadniczej linii produkcyjnej tak, aby chronić pracowników przed szkodliwymi oparami z wanien zabiegowych. Automaty wyposażone są w „inteligentne” układy sterowania prądem anodowania tak, aby uzyskać zadaną przez pracownika grubość powłoki anodowej przy określonej gęstości prądu. Wielkość natężenia prądu dobierana jest automatycznie do powierzchni wsadu. Możliwe jest programowanie złożonych przebiegów prądowych z wykorzystaniem nie tylko prądu stałego, ale także zmiennego i impulsowego w operacjach anodowania i barwienia aluminium. Zasilacze wyposażone są w układy chroniące instalację przed przeciążeniem. Liczniki amperogodzin są połączone z automatycznymi dozownikami chemikaliów do uzupełniania składu roztworów.

Poniżej zestawiono przykłady innych nowoczesnych rozwiązań, stosowanych w liniach do anodowania aluminium:

- kabiny wentylacyjne, do których wchodzi zawieszki wyjmowane z kąpieli zabiegowych. Rozwiązanie

to znacznie zmniejsza zanieczyszczenie powietrza w pomieszczeniu anodowni.

- filtry stosowane w przestrzeniach katodowych w celu zmniejszenia emisji mgły kwasu siarkowego do powietrza. Na nierozpuszczalnych katodach, wykonanych zwykle z aluminium lub ołowiu, w czasie procesu anodowania wydzielają się duże ilości gazów, głównie wodoru, które porywają ze sobą opary kwasu siarkowego. Zastosowanie specjalnych filtrów zmniejsza zanieczyszczenie powietrza anodowni.,
- zastosowanie wymiennicy jonowych do regeneracji roztworów do anodowania i utrzymywania stałego stężenia glinu w kąpeli (tzw. redardator). Rozwiązanie to eliminuje konieczność okresowej wymiany części roztworu do anodowania i zmniejsza obciążenie ścieków.
- automatyczne monitorowanie składu roztworów z wykorzystaniem np. elektrod jonoselektywnych.
- zastosowanie wielostopniowych układów płukania z wykorzystaniem wielostopniowych płuczek kaskadowych w celu oszczędzania wody i zmniejszenia strumienia ścieków. W przypadku wprowadzenia dodatkowych układów oczyszczania możliwe jest w systemie przygotowania powierzchni uzyskanie całkowitego zamknięcia obiegu wody (system „zero discharge”).
- zastosowanie wydajnych układów do odprowadzania ciepła z kąpeli do anodowania i utrzymywania stałej temperatury roztworu w granicach $\pm 1^\circ\text{C}$ (mieszanie, cyrkulacja roztworu przez zewnętrzny wymiennik ciepła). W układach mieszania coraz częściej stosuje się tzw. eżektory – dysze zanurzone w kąpeli, przez które pompowany jest stale roztwór. Dysze te zasysają kąpiel i powodują jej intensywną cyrkulację. Rozwiązanie to całkowicie lub częściowo eliminuje konieczność stosowania mieszania sprężonym powietrzem. Stosowanie mieszania sprężonym powietrzem powoduje zjawiska niekorzystne – rozpylanie roztworu w powietrzu w otoczeniu wanien zabiegowych, a także zwiększenie oporności na drodze przepływu prądu.
- zastosowanie pionowego ułożenia detali na zawieszkach. W Europie działa już kilka instalacji do anodowania kształtowników aluminiowych o długości

6–7 m w układzie pionowym (tzw. anodownie wertykalne). Rozwiązanie takie stosuje się w krajach, w których powierzchnia terenów przemysłowych jest szczególnie kosztowna i konieczne jest ścisłe ograniczenie powierzchni zajmowanej przez instalację.

3. Barwienie elektrolityczne

Do trwałego barwienia powłok tlenkowych obecnie najczęściej stosuje się metodę barwienia elektrolitycznego. Po wstępnym wytworzeniu powłoki bezbarwnej w następnym etapie prowadzi się elektroredukcję jonów metalu obcego i osadzanie cząstek tego metalu wewnątrz porów powłoki tlenkowej. Powstaje w ten sposób specyficzny materiał kompozytowy złożony z osnowy tlenkowej i dyspersji cząstek metalu o wymiarach nanometrowych. Początek osadzania metalu zawsze następuje wewnątrz porów od strony podłoża. Zjawiska pochłaniania, rozproszenia i interferencji światła dają efekt zabarwienia powierzchni na określony kolor. Uzyskuje się różne odcienie koloru złotego, szarego, czerwonego, brązowego, czarnego i innych. Otrzymane w ten sposób powłoki barwne cechują się dużą odpornością na działanie światła i na korozję.

Oprócz zastosowań ochronno-dekoracyjnych powłoki kompozytowe tlenek glinu-metal otrzymywane metodą elektrolityczną znajdują stopniowo zastosowania w różnych dziedzinach techniki. W laboratoriach IMP uzyskano warstwy kompozytowe zawierające następujące pierwiastki: Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Cu, Ag, Au, Pd, Sn. Przegląd potencjalnych zastosowań tych powłok przedstawiono w tablicy 1.

4. Barwienie interferencyjne

W celu poszerzenia możliwej do uzyskania kolorystyki poszukuje się od dawna różnych metod modyfikacji klasycznej metody barwienia elektrolitycznego dla uzyskania nowych efektów barwnych, w tym tzw. barw interferencyjnych. Stwierdzono, że celowa modyfikacja kształtu porów od strony podłoża lub zmiana grubości warstwy barierowej przed elektroosadzaniem metalu często powoduje po elektrobarwieniu powstanie nowych efektów barwnych, np. uzyskanie koloru zielonego lub niebieskiego.

Tablica 1. Zastosowania powłok kompozytowych tlenek glinu – metal

L.p.	Wykorzystana cecha	Dziedzina przemysłu	Przykłady zastosowań
1.	Właściwości ochronne, dekoracyjne	Budownictwo, komunikacja	Blachy osłonowe, ramy drzwi i okien aluminiowych, elementy konstrukcji
2.	Absorpcja promieniowania	Energetyka, przemysł kosmiczny, zbrojeniowy	Kolektory słoneczne, osłony antyradiacyjne
3.	Właściwości magnetyczne	Elektronika	Pamięci magnetyczne do zapisu informacji
4.	Właściwości tribologiczne	Przemysł maszynowy	Połączenia ślizgowe
5.	Właściwości katalityczne	Przemysł chemiczny	Katalizatory reakcji chemicznych
6.	Właściwości antybakteryjne	Medycyna, biotechnologia	Przechowywanie preparatów i żywności
7.	Specyficzna struktura porowata	Wytwarzanie nowych materiałów	Nanodrudki i inne produkty nanotechnologii

Poszerzenie porów od strony podłoża prowadzi w efekcie do ułożenia pigmentu metalowego w formie płaskich cząstek na dnie porów. W ten sposób może powstać nowa płaszczyzna odbijająca światło. Promieniowanie odbite od tej płaszczyzny może ulegać interferencji z promieniowaniem odbitym od powierzchni podłoża i dawać nowe efekty barwne w postaci tzw. barw interferencyjnych. Warunkiem powstania zjawiska interferencji jest zachowanie odległości pomiędzy dwiema płaszczyznami odbijającymi światło porównywalnej z długością fali promieniowania świetlnego.

5. Uszczelnianie powłok tlenkowych

W cyklu technologicznym utleniania anodowego aluminium zarówno według konwencjonalnych jak i udoskonalonych metod ostatnią operacją jest zawsze tzw. uszczelnianie porowatych powłok tlenkowych. Operacja ta wpływa decydująco na właściwości antykorozyjne wytworzonej powłoki tlenkowej.

Do uszczelniania porowatych powłok tlenkowych najczęściej wykorzystuje się obróbkę hydrotermiczną świeżo wytworzonych powłok w gorącej wodzie demineralizowanej o temperaturze od 96 do 100°C. W celu uzyskania pełnego uszczelnienia powłoki czas tej obróbki powinien wynosić od 2 do 4 minut na 1 µm grubości powłoki. W procesie hydrotermicznym ścianki porów składające się głównie z tlenku glinu ulegają powolnemu uwodnieniu przechodząc w bemit AlOOH i hydrargilit (wodorotlenek glinu). Tworzące się sole posiadają większą objętość od wyjściowego Al₂O₃ i skutecznie wypełniają i uszczelniają pory, a powłoka traci swoje właściwości adsorpcyjne i uzyskuje właściwe cechy antykorozyjne.

Konwencjonalny proces uszczelniania powłok w gorącej wodzie demineralizowanej jest ekologiczny ale bardzo energochłonny, gdyż wymaga stałego utrzymywania dużych objętości wody w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia. W laboratoriach światowych stale poszukuje się nowych rozwiązań w celu skrócenia klasycznej operacji uszczelniania powłok w gorącej wodzie lub zastąpienia jej mniej energochłonną operacją. Poniżej wymieniono przykłady rozwiązań najczęściej spotykanych w publikacjach relacjonujących wyniki prowadzonych badań w tej dziedzinie.

1. Stosowanie uszczelniania dwustopniowego, najpierw w roztworze o niższej temperaturze, a potem w wyższej (doszczelnianie) przy skróconym łącznym czasie operacji w porównaniu do klasycznej metody hydrotermicznej. Najczęściej wykorzystuje się tu roztwory zawierające sole nikielu i fluorki.
2. Uszczelnianie powłok przy wykorzystaniu roztworów soli ceru, cyrkonu, tytanu lub kobaltu.
3. Uszczelnianie powłok w roztworach manganianu(VII) potasu.
4. Uszczelnianie powłok przy wykorzystaniu polaryzacji elektrochemicznej lub procesu elektroforezy.
5. Uszczelnianie powłok z wykorzystaniem roztworów związków organicznych, zwłaszcza trietanolaminy,

kwasów sulfonowych, kwasów polikarboksylowych, kwasów hydroksykarboksylowych, związków wysoko cząsteczkowych i rozpuszczalnych polimerów.

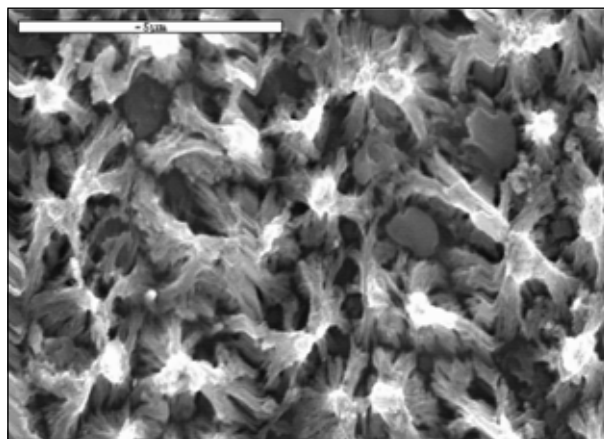
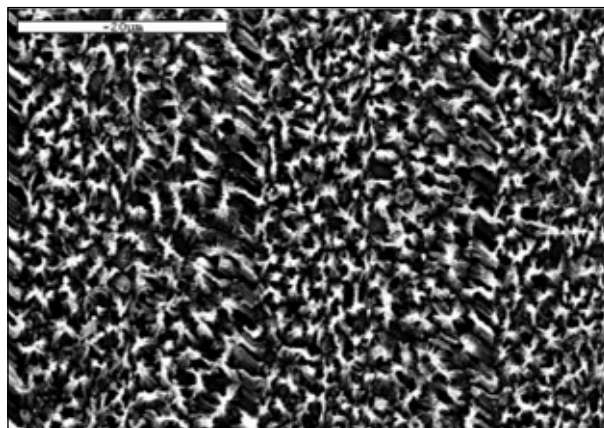
6. Uszczelnianie powłok z wykorzystaniem procesu zol-żel.

Z nowo opracowanych procesów uszczelniania powłok tlenkowych w przemyśle europejskim do tej pory najszersze zastosowanie znalazł proces uszczelniania dwustopniowego (tzw. zimne uszczelnianie). Składa się on z dwóch etapów:

- obróbka chemiczna w roztworze zawierającym niskie stężenia jonów nikielu(II) i fluorków w temperaturze ok. 30°C,
- uszczelnienie hydrotermiczne w wodzie z dodatkami w temperaturze nie niższej niż 96°C w czasie ok. 1 min na 1 µm grubości powłoki.

6. Anodowanie plazmowe

Obecnie szczególnie intensywnie rozwijaną technologią anodowego utleniania aluminium jest tzw. anodowanie plazmowe, prowadzone w warunkach wysokich napięć prądu anodowania (od 100 do 500 V) zwykle w roztworach alkalicznych, zawierających często krzemiany, fluorki, fosforany, borany i inne związki nieorganiczne. W pierwszej fazie procesu powstają powłoki tlenkowe, które następnie pod wpływem wyładowań lu-



Rys. 1 Obraz powierzchni SEM powłok ceramicznych uzyskanych w procesie anodowania plazmowego

kowych ulegają przetopieniu i w reakcji ze składnikami roztworu tworzy się warstwa ceramiczna.

W ten sposób można uzyskać powłoki o nowych, ulepszonych właściwościach użytkowych, szczególnie antykorozyjnych i tribologicznych.

Do prowadzenia procesu anodowania plazmowego wykorzystuje się prąd stały, prąd zmienny lub impulsowy przy długościach impulsów anodowych i katodowych od kilku do kilkuset ms.

Na rysunku 1 pokazano uzyskane w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej obrazy powierzchni powłok uzyskanych w procesie anodowania plazmowego. Widać nieregularną strukturę powłoki o dużej porowatości. Warstwa od strony podłoża jest bardziej zwarta i cechuje się mniejszą porowatością.

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej

Wczesne stadium wzrostu pasywnej powłoki nanoporowatego Al_2O_3 na stopie Ni_3Al (Zr, B)

Grzegorz Cieślak*

1. Wstęp

Rozwój nowych technologii skłania do prowadzenia badań w zakresie nowych materiałów o unikatowych właściwościach stwarzających szerokie spektrum ich zastosowań. Szczególne znaczenie zyskuje nanotechnologia, którą w skrócie można przedstawić jako zbiór technik i metod polegających na tworzeniu struktur o rozmiarach nanometrycznych (od 10–100 nm). W niniejszej pracy skupiono się na nanoporowatych powłokach tlenkowych wytwarzanych metodą elektrochemiczną na stopie Ni_3Al (Zr, B). Metalami na powierzchni których można wytwarzać takie powłoki są: glin, tytan, niob, tantal, wolfram, cynk, cyrkon. Powłoki tlenkowe oprócz tego, że chronią materiał przed szkodliwym działaniem środowiska, odgrywają także inne niezwykle ważne role. W niniejszej pracy podjęto próbę wytworzenia metodą elektrochemiczną warstwy nanoporowatego Al_2O_3 na stopie Ni_3Al (Zr, B) z międzymetaliczną fazą γ' . Istotną zaletą tak wytwarzanych warstw tlenkowych jest ich morfologia, która charakteryzuje się strukturą porowatą o średnicy porów w granicach kilkudziesięciu nanometrów. Porowata warstwa tlenku aluminium wytwarzana metodą anodowego utleniania stała się kluczowym materiałem do produkcji m.in. nanoszablonów, za pomocą których możliwa jest produkcja nanorurek czy nanodrutów wykazujących szereg unikatowych właściwości elektrycznych, magnetycznych, optoelektronicznych i mechanicznych. Oprócz wymienionych wyżej zastosowań warstwa powierzchniowa tlenku może spełniać także funkcje: wytrzymałościowe, trybologiczne, antykorozyjne czy dekoracyjne.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiał do badań

Materiałem, który poddawano utlenianiu był jednofazowy stop Ni_3Al z dodatkami stopowymi: cyrkonem i borem, o średnicy ziaren (dz) fazy γ' równej $16,7 \mu\text{m}$. W celu przygotowania różnych stanów podłoża materiał w stanie wyjściowym poddawano dodatkowo

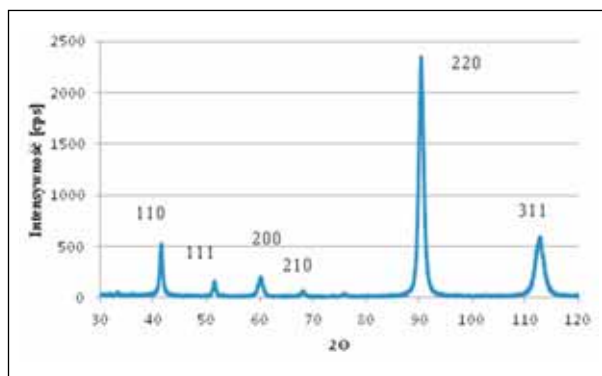
- wygrzewaniu w temperaturze 900, 1000, 1200°C.
- W ten sposób przygotowano podłoże Ni_3Al o zróżni-

cowanej wielkości ziarna. W efekcie otrzymano taśmy o grubości 1 mm i $d_z=68,5; 79,9; 95,8 \mu\text{m}$.

- walcowanie na zimno taśm 1mm, $d_z=16,7 \mu\text{m}$ do zgniotu 10, 20, 30, 40, 50% od grubości początkowej 1 mm. Tak przygotowano podłoże o zróżnicowanym stopniu odkształcenia/umocnienia zgniotem.

Skład chemiczny badanego stopu, określony za pomocą mikroanalizatora EDS był następujący: Al – 22,36%, Ni – 77,26%, Zr – 0,38%.

Rentgenowska analiza fazowa XRD (rys. 1) potwierdziła jednofazową strukturę γ' .



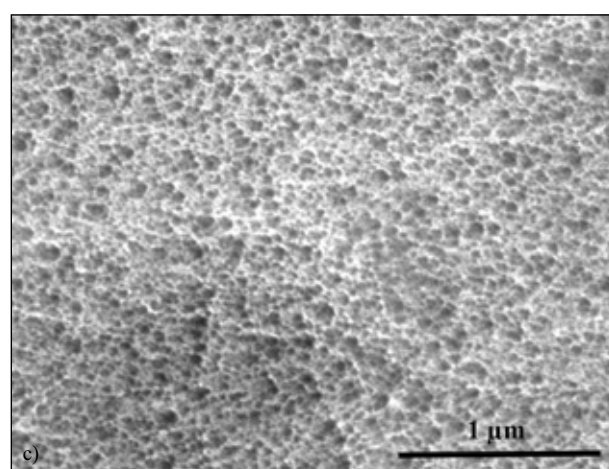
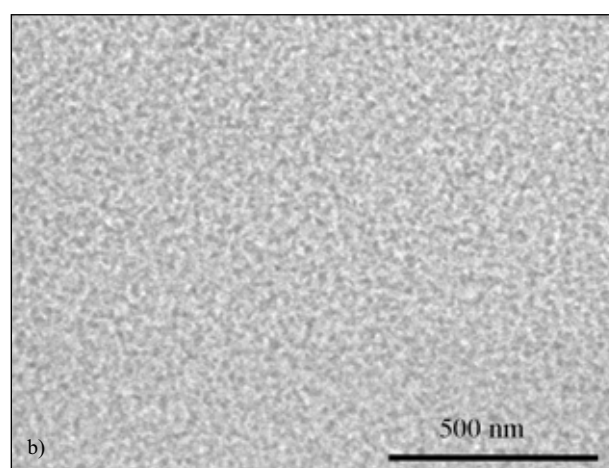
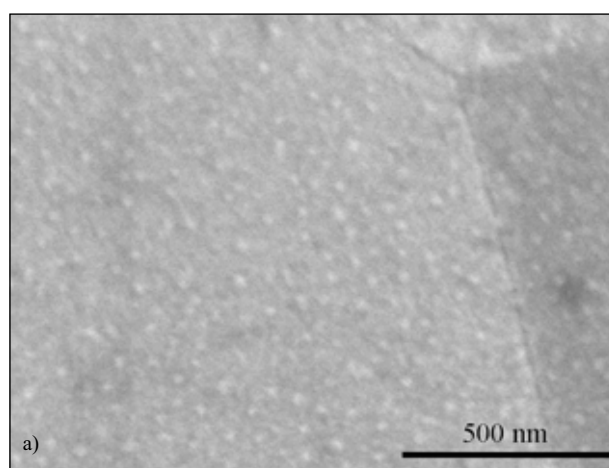
Rys. 1. Dyfraktogram stopu Ni_3Al (Zr, B)

2.2. Proces utleniania

Proces utleniania stopu Ni_3Al (Zr, B) prowadzony był metodą elektrochemiczną. Utleniany materiał w postaci płytek z powierzchnią czynną o wymiarach $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$ stanowił anodę. Prąd elektryczny z zewnętrznego źródła wymuszał na elektrodach procesy: redukcji na katodzie i utleniania na anodzie. Jako, że glin wykazuje tendencję do selektywnego utleniania na anodzie dochodziło do powstawania nanoporowatego tlenku glinu. Proces prowadzono dwuetapowo w 0,3 M kwasie cytrynowym. Po pierwszym etapie wytworzony Al_2O_3 usuwano w mieszaninie kwasów H_3PO_4 i H_2CrO_4 w temperaturze 60°C. Tak przygotowaną powierzchnię próbki poddawano utlenianiu. Tabela 1 zawiera zestawienie materiałów poddanych utlenianiu i parametry procesu.

Tabela 1. Parametry procesu utleniania

Stop Ni ₃ Al (Zr, B) po różnych obróbkach	Napięcie [V]	Czas trwania procesu	Temperatura [°C]
Stop jednofazowy γ' (stan wyjściowy)	10	Jeden etap: 1 min., 5 min., 10 min., 20 min., 30 min.	30
Jednofazowy różniący się wielkością ziarna	10	Dwa etapy po 12 h każdy	30
Jednofazowy różniący się stopniem umocnienia odkształceniowego	10	Dwa etapy po 12 h każdy	30

Rys. 2. Powierzchnie stopu Ni₃Al (Zr, B) po procesie anodowego utleniania prowadzonego przez 1 min. (a), 10 min. (b), 12 godzin (c)

2.3. Wyniki badań kinetyki wzrostu powłoki tlenku glinu

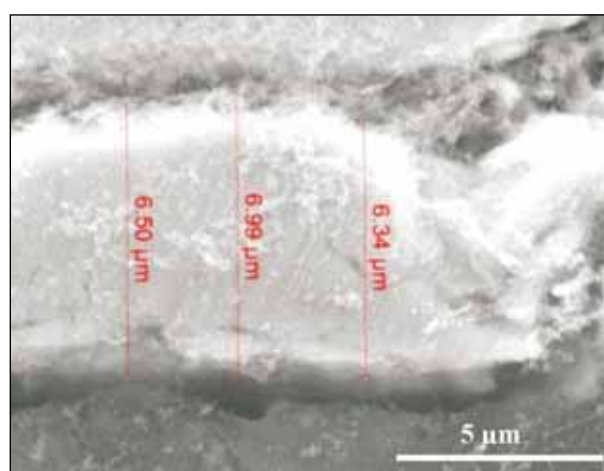
Pierwsze zarodki wzrastającego tlenku glinu można zaobserwować już po pierwszej minucie prowadzenia procesu anodowego utleniania (rys. 2a). Powierzchnie po kolejnych etapach wzrostu warstwy tlenku przedstawione są rysunku 2b, c.

Średnica porów wytworzonego tlenku waha się w granicach 40-55 nm, z kolei odległości między osiami sąsiadujących porów zawarte są w granicach 60-80 nm. Budowa warstwy tlenkowej w jej przekroju poprzecznym po 12 h trwania procesu utleniania przedstawiona jest na rysunku 3.

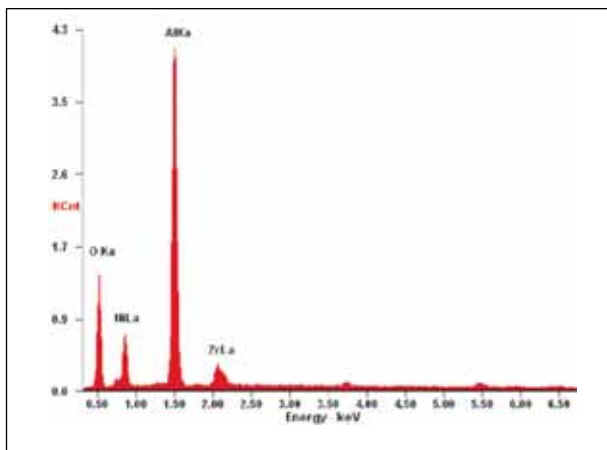
Wyniki analizy składu chemicznego wykonanej metodą punktową za pomocą EDS, w przekroju poprzecznym warstwy przedstawione są na rysunku 4. Głównymi składnikami wytworzonych warstw jest glin i tlen.

2.4. Wpływ stopnia odkształcenia utlenianego stopu na parametry uporządkowania warstwy tlenkowej

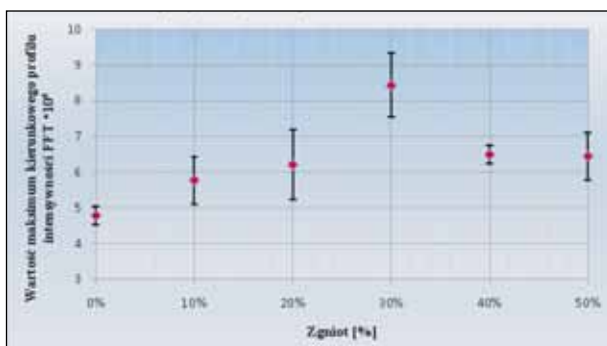
W celu określenia parametrów uporządkowania otrzymanej warstwy tlenku glinu, zastosowano szybką transformację Fouriera. Badanie prowadzono z wykorzystaniem oprogramowania WSxM firmy Nanotec Electronica. Analizie poddawano zdjęcia warstwy tlenkowej wykonane za pomocą SEM. Dla transformat Fouriera wyznaczono profile intensywności, z których odczytywano wartość maksimum kierunkowego FFT. Na podstawie wartości maksimum kierunkowych profili intensywności FFT wykonano wykres zależności para-



Rys. 3. Przekrój poprzeczny z zaznaczoną grubością warstwy tlenku po 12 godzinach prowadzenia procesu anodowego utleniania (30°C, 10V, 0,3 M kwas cytrynowy)



Rys. 4. Analiza składu chemicznego powłoki tlenkowej wytworzonej na stopie Ni_3Al (Zr, B)



Rys.5 Zależność parametrów uporządkowania warstwy pasywnej od stopnia odkształcenia materiału podłoża Ni_3Al (Zr, B)

metrów uporządkowania od stanu materiału podłoża.

Dla materiału po umocnieniu zgniotem tlenek jest tym bardziej uporządkowany im więcej ziarn przyjmuje podobną (uprzywilejowaną) orientację – najlepsze parametry uporządkowania uzyskano dla zgniotu na poziomie

30%. Dla większej wartości zgniotu w materiale podłoża zwiększa się gęstość defektów liniowych (dyslokacji, w tym śrubowych). Jednocześnie zwiększa się ich zdolność do zmiany płaszczyzny poślizgu (tworzą się przestrzenne układy dyslokacji, powstaje substruktura komórkowa, zwiększa się gęstość granic wąskokątowych i zmniejsza się intensywność umocnienia) co w świetle analizy obrazu FFT negatywnie wpływa na uporządkowanie wzrastającego tlenku (rys. 5).

Podsumowanie

Zrealizowane badania wykazały, że na formowanie się warstwy tlenkowej na glinie i stopie glinu metodą elektrochemicznego utleniania ma wpływ skład chemiczny utlenianego materiału oraz stopień jego odkształcenia plastycznego. Wytworzone warstwy tlenkowe charakteryzowały się nanoporowatą budową o średnicy porów w zakresie 40-55 nm i odległością między osiami sąsiadujących porów w granicach 60-80 nm. Grubość warstwy tlenku po 12h prowadzenia procesu osiągała wartość w granicach 6 μm niezależnie od stanu podłoża. Analiza obrazu wykonana za pomocą szybkiej transformaty Fouriera wykazała, że uporządkowanie tlenku wyrażone przez intensywność maksimum kierunkowego profilu FFT osiąga największą wartość przy zgniocie materiału podłoża wynoszącym 30%. Dla większej wartości zgniotu stopień uporządkowania tlenku maleje. Wielkość ziarna w strukturze stopu Ni_3Al (Zr, B) także ma wpływ na uporządkowanie wzrastającego tlenku – dla materiału o zbyt dużych ziarnach uzyskuje się tlenek o słabym uporządkowaniu. Dla materiału po umocnieniu zgniotem tlenek jest tym bardziej uporządkowany im więcej ziarn przyjmuje podobną (uprzywilejowaną) orientację.

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej (Praca wykonana w Wojskowej Akademii Technicznej)

Wskazówki dla Autorów

- Objętość artykułu nie powinna przekraczać 10 stron formatu A4. Autor jest zobowiązany dostarczyć artykuł w formie elektronicznej na adres redaktora naczelnego przygotowany w edytorze Microsoft Word.
- Jeżeli w tekście występują ilustracje, należy je DODATKOWO dołączyć do artykułu w osobnych, zewnętrznych plikach graficznych (.jpg, .tif, .bmp, .eps) pozwalających sprawdzić ich parametry poligraficzne. Grafiki osadzone w plikach edytora tekstowego Microsoft Word nie kwalifikują się do druku.
- Zdjęcia i materiały skanowane należy dostarczać w rozdzielczości 300 dpi. Niższa rozdzielczość jest dopuszczalna przy dużych wymiarach zdjęć i skanów.
- Rysunki, schematy i wykresy należy dostarczać w plikach źródłowych z zachowaniem możliwości edycyjnych (zmiana wielkości czcionki; koloru, grubości i typu linii do druku czarno-białego). Kolorowe linie na wykresach mogą być nieczytelne w wersji czarno-białej.
- W związku z ograniczeniami druku cyfrowego prosimy do rysunków i schematów nie wprowadzać tła i elementów z zanikającymi gradacjami lub przejściami kolorów.
- Podpisy do zdjęć prosimy umieścić w tekście artykułu lub w osobnym dokumencie Microsoft Word.
- Dla artykułów naukowych należy dostarczyć streszczenie artykułu i słowa kluczowe, tytuł artykułu, streszczenie i słowa kluczowe w języku angielskim.
- Spis literatury powinien zawierać: przy książkach – nazwisko i pierwszą literę imienia autora, pełny tytuł książki, wydawcę, rok i miejsce wydania, ewentualnie numery stron; przy czasopismach – nazwisko i pierwszą literę imienia autora, tytuł artykułu, nazwę czasopisma, tom, numer, rok, strony.



INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ

oraz



POLSKIE TOWARZYSTWO GALWANOTECHNICZNE

uprzejmie zapraszają na jednodniowe kursy szkoleniowe

GALWANOTECHNIKA

Tematyka poszczególnych kursów

- cynkowanie
- niklowanie
- chromowanie
- miedziowanie
- srebrzenie
- złocenie, palladowanie, rodowanie, platynowanie
- anodowanie, barwienie aluminium

Zakres szkolenia na każdym kursie

- wykłady (podstawy procesu, przygotowanie powierzchni, podstawowe kąpiele, procesy płukania, badania jakości powłok)
- ćwiczenia w skali ćwierćtechnicznej (przygotowanie powierzchni, nakładanie powłok, płukanie, badanie jakości powłok)

Uczestnicy kursów

- technolodzy • mistrzowie • galwanizerzy

Liczba uczestników na każdym kursie 3–5 osób

Koszt uczestnictwa 1.200 zł od osoby (VAT zwolniony). Cena obejmuje wykłady i ćwiczenie, materiały szkoleniowe oraz obiad

Wpłaty na uczestnictwo przyjmowane są na konto Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego w **Credit Agricole** rach. nr **40 1940 1076 3025 1429 0000 0000**. Rachunek za uczestnictwo wysłany zostanie po otrzymaniu wpłaty

Materiały szkoleniowe uczestnicy otrzymają w dniu rozpoczęcia kursu

Uczestnicy otrzymają zaświadczenie ukończenia kursu wydane przez Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne oraz przez Ośrodek Szkoleniowy i Zakład Certyfikacji Instytutu Mechaniki Precyzyjnej

Kursy odbędą się na terenie Instytutu Mechaniki Precyzyjnej

Informacje merytoryczne o kursach

- cynkowanie, miedziowanie, srebrzenie – dr Zofia Buczko, tel. 22 56 02 820, e-mail: buczo@imp.edu.pl
- niklowanie – dr hab. inż. Benigna Szeptycka, tel. 22 56 02 885, e-mail: szept@imp.edu.pl
- chromowanie, złocenie, palladowanie, rodowanie, platynowanie – mgr inż. Andrzej Przywóski, tel. 22 56 02 833, e-mail: andrzejp@imp.edu.pl
- anodowanie, barwienie aluminium – dr inż. Piotr Tomassi, tel. 22 56 02 593, e-mail: tomassi@imp.edu.pl



Informacje organizacyjne, zgłaszanie uczestnictwa

Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Ośrodek Szkoleniowy
ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa

tel. 602 247 629, 22 56 02 515, 22 56 02 525 fax 22 663 43 32

e-mail: inte@imp.edu.pl

www.imp.edu.pl

Wydawana przez Instytut Mechaniki Precyzyjnej **INŻYNIERIA POWIERZCHNI** jest kwartalnikiem naukowo technicznym, obejmującym przede wszystkim tematykę podstaw obróbki cieplnej i ochrony przed korozją wyrobów metalowych.

W czasopiśmie prezentowane są również najnowocześniejsze technologie obróbki powierzchniowej (w tym metody laserowe, elektronowe, implantacyjne, PVD, CVD, detonacyjne, elektroiskrowe, natryskowe i in.), a także prace dotyczące projektowania, eksploataowania i badania właściwości warstw wierzchnich i powłok, przeznaczone dla różnych zastosowań technicznych.

INŻYNIERIA POWIERZCHNI jest czasopismem ogólnopolskim, prenumerowanym przez kilkuset abonentów. Są w nim publikowane artykuły prezentujące dorobek krajowych ośrodków naukowo-badawczych i przemysłowych oraz wybrane prace autorów zagranicznych. Ponadto czasopismo informuje o najnowszych wynalazkach, organizowanych konferencjach i sympozjach naukowych, ukazujących się normach i książkach oraz o nowościach technicznych z zakresu inżynierii powierzchni.

W **INŻYNIERII POWIERZCHNI** zamieszczane są również referaty wygłoszone na seminariach organizowanych przez Instytut Mechaniki Precyzyjnej.

UPRZEJMIE ZAPRASZAMY PAŃSTWA DO:

- zaprenumerowania **INŻYNIERII POWIERZCHNI** (koszt rocznej prenumeraty - 120 PLN),
- zamieszczania na łamach **INŻYNIERII POWIERZCHNI** reklam Państwa technologii, urządzeń i aparatury, preparatów i materiałów oraz metod badawczych.

INŻYNIERIA POWIERZCHNI Redakcja
INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ
ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa

fax 22 663 43 32

e-mail: inte@imp.edu.pl

Redaktor Naczelny tel. 22 663 43 35
Z-ca Red. Naczelnego tel. 22 663 43 13
Sekretarz Redakcji tel. 22 560 25 25

www.imp.edu.pl



Recenzja książki Andrzeja Posmyka „Warstwy powierzchniowe aluminiowych tworzyw konstrukcyjnych”

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010

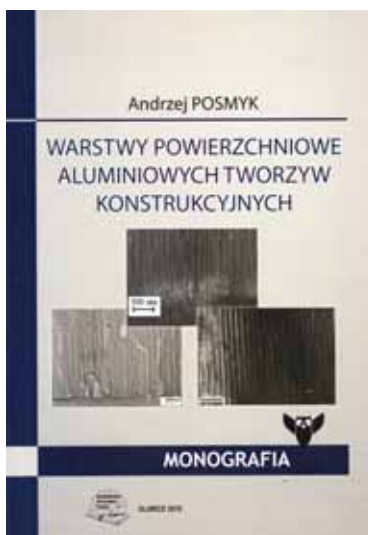
Piotr Tomassi*

W pierwszej części pracy dokonano przeglądu podstawowych stopów glinu stosowanych w technice zwłaszcza jako materiałów konstrukcyjnych. Omówiono najważniejsze właściwości aluminium do przeróbki plastycznej, stopów odlewniczych i materiałów kompozytowych z osnową aluminiową. Dokonano szerokiego przeglądu zastosowań aluminium w różnych dziedzinach techniki, zwłaszcza w budownictwie, transporcie, budowie maszyn, przemyśle opakowań i elektrotechnice.

Następnie omówione zostały podstawowe metody wytwarzania warstw powierzchniowych i powłok na aluminium do ochrony przed korozją, ochrony przed zużyciem mechanicznym, do celów dekoracyjnych i funkcjonalnych. Uwzględnione zostały metody mechaniczne, cieplno-chemiczne, fizykochemiczne, chemiczne i elektrochemiczne.

W dalszej części pracy podano bardziej szczegółowe informacje na temat elektrochemicznego wytwarzania powłok metalowych i tlenkowych. Szczególnie dużo miejsca poświęcono technologii anodowego utleniania aluminium w celu otrzymywania tlenkowych powłok ochronnych i dekoracyjnych. Uwzględniono powłoki funkcjonalne do specjalnych zastosowań, np. o właściwościach elektroizolacyjnych, absorpcyjnych, jako podwarstwy pod inne powłoki oraz do wykorzystania w nanotechnologii.

Dalej omówiono szczegółowo wszystkie podstawowe parametry procesu utleniania anodowego podając ich wpływ na przebieg procesu i na właściwości wytwarzanych warstw tlenkowych. Uwzględniono najczęściej stosowane roztwory do anodowego utleniania, a więc zawierające jako główny składnik kwas siarkowy, kwas szczawiowy, kwas chromowy i kwas fosforowy. Podano informacje na temat urządzeń stosowanych do obróbki elementów indywidualnych, a także do ciągłego pokrywania taśm i drutów aluminiowych. Opis technologii i urządzeń obejmuje pełny cykl obróbki powierzchniowej począwszy od wstępnej obróbki mechanicznej (szlifowanie, polerowanie, wygładzanie, szorstkowanie), przez odłuszczenie, trawienie i rozjaśnianie, a następnie anodowe utlenianie, barwienie i uszczelnianie porowatych powłok tlenkowych. Dużo miejsca poświęcono różnorodnym procesom barwienia i uszczelniania warstw tlenkowych.



W końcowej części pracy przedstawiono możliwości nanoszenia na elektrolityczne powłoki tlenkowe dalszych warstw (metalizacja, nadruki, lakierowanie) oraz podano przykłady wypełniania porów obcą fazą w celu uzyskania nowego materiału kompozytowego. Szczególnie interesujący jest opisany proces wypełniania porów węglem szklistym.

Na końcu znajdujemy krótkie zestawienie podstawowych teorii procesu elektrolitycznego utleniania aluminium oraz przykłady technologii pokrywania wybranych części maszyn.

Podsumowując monografię Andrzeja Posmyka jest wartościową pozycją z zakresu inżynierii powierzchni przedstawiającą bardzo szerokie możliwości kształtowania powierzchni elementów aluminiowych do różnorodnych, w tym również bardzo nowoczesnych zastosowań. Z przeglądu literatury (232 pozycje) widać, jak intensywny jest rozwój tej dziedziny nauki i techniki. Należy podkreślić, że omawiana książka jest pierwszą specjalistyczną pozycją monograficzną napisaną przez polskiego autora na temat warstw powierzchniowych na aluminium.

W uwagach dodatkowych trzeba poruszyć sprawę nazywania. Wydaje się, że autor zbyt często zastępuje prawidłową nazwę pierwiastka „glin” terminem „aluminium” (stop glinu). Należałoby unikać zwłaszcza takich sformułowań, jak związki aluminium (s. 38), tlenek aluminium (s. 141), octan aluminium (s. 38), sole aluminium (s. 99). W tak obszernej monografii nieuniknione są też drobne błędy korektorskie, jak np. skrót dcm (s. 115) lub brak mnożnika przy liczbie porów na cm^2 (tab. 16, s. 119).

Element aluminiowy poddawany utlenianiu anodowemu spełnia elektrochemiczną definicję elektrody nawet wtedy, gdy proces jest wymuszony przez pole elektryczne pochodzące z elektrod zewnętrznych, a sam obiekt nie jest bezpośrednio połączony ze źródłem prądu. Dlatego wydaje się, że termin „utlenianie bezelektrodowe” (s. 76) nie jest poprawny. Układy elektrod działające w zewnętrznym polu elektrycznym zwane „obwodami wtórnymi” były szeroko badane przez polskich naukowców, zwłaszcza w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej, i są przedmiotem wielu publikacji i patentów, także pod kątem zastosowań w galwanotechnice.

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej

Streszczenia artykułów z dziedziny galwanotechniki opublikowanych w czasopiśmie „Inżynieria Powierzchni” w latach 2011-2012

Benigna Szeptycka

2011 rok

Ewa Osuchowska

Elektrolityczne powłoki Zn-Ni

Inżynieria Powierzchni, nr 1/2011

W pracy przedstawione zostały wyniki badań procesu elektroosadzania powłok Zn-Ni z roztworów kwaśnych. Zbadano wpływ składu kąpeli oraz warunków prądowych na wydajność prądową procesu, zawartość niklu w powłokach oraz jakość powłok. Otrzymane powłoki stopowe Zn-Ni zawierały od 5% do 20% niklu przy wydajności prądowej procesu od 70% do 95%. Zawartość niklu zależała od składu kąpeli. Powłoki o najlepszej jakości, czyli błyszczące otrzymano dla roztworu z dodatkiem laurylosiarczanu sodu i sacharyny w warunkach prądu impulsowego.

2012 rok

Danuta Lipińska, Zofia Buczko, Waldemar Okurowski, Ewa Osuchowska

Pasywacja cynkowych powłok galwanicznych w oparciu o sole chromu trójwartościowego

Inżynieria Powierzchni, nr 1/2012

Przedstawiono krajowe rozwiązania dotyczące preparatów opartych na Cr(III) do pasywacji galwanicznych powłok cynkowych nie zawierających związków chromu sześciowartościowego. Otrzymywane warstwy pasywacyjne są funkcjonalne oraz zgodne z obowiązującymi przepisami, które zostały szczegółowo omówione. Przedstawiono wyniki badań odporności korozyjnej otrzymywanych warstewek na powłokach cynkowych oraz porównano je z wynikami dla tradycyjnych warstewek chromianowych zawierających Cr(VI).

Mieczysław Opyrchal, Marek Nowak, Monika Mitka, Zbigniew Zamkotowicz

Wpływ zawartości żelaza w stopach AlZnMgCu na proces utleniania anodowego oraz własności powłok

Inżynieria Powierzchni, nr 1/2012

W artykule przedstawiono wpływ zawartości żelaza w stopach AlZnMgCu na przebieg procesu utleniania anodowego dekoracyjno – ochronnego i twardego oraz na własności otrzymywanych powłok. Powłoki dekoracyjno – ochronne na stopie o najniższej zawartości żelaza cechują się najlepszymi walorami dekoracyjnymi (przeźroczystością) oraz własnościami ochronnymi przed korozją. Wzrost zawartości Fe oraz Si i Mn w sposób istotny podwyższa napięcie procesu utleniania anodowe-

go. Nie zaobserwowano wpływu zawartości Fe oraz Si i Mn w badanych stopach na nierównomierność przyrostu powłoki. Powłoki twarde wytworzone na stopach o zawartości Fe 0,603% wykazują bardzo duży rozrzut w wartościach mikrotwardości HV0,05. Obecność związków międzymetalicznych żelaza w powłokach twardych wskazuje, że w procesach utlenienia anodowego twardego w roztworach kwasu siarkowego i szczawiowego nie następuje całkowite roztwarzanie się tych związków.

Katarzyna Szmigielska

Zamienniki substancji niebezpiecznych w galwanotechnice – wybrane przykłady

Inżynieria Powierzchni, nr 3/2012

W różnych gałęziach przemysłu, w tym w galwanotechnice, stosuje się wiele substancji chemicznych. Niektóre z nich dopiero niedawno zostały zidentyfikowane jako niebezpieczne dla zdrowia i środowiska. Do tej grupy należy kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS) i jego pochodne. O innych, jak np. kadmie i jego związkach, już wcześniej było wiadomo, że wykazują szkodliwe właściwości, jednak do tej pory nie znaleziono dla nich dobrych zamienników. W niniejszym artykule przedstawiono zagadnienia związane z regulacjami prawnymi dotyczącymi, stosowania wymienionych substancji niebezpiecznych, jak też próby znalezienia ich zamienników.

Ganna Kulakovska, Monika Gwoździk, Zygmunt Nitkiewicz, Swietlana Pietruszczak

Rentgenowska analiza fazowa powłok galwanicznych dwuwarstwowych Ni/Cr

Inżynieria Powierzchni, nr 3/2012

W pracy przedstawiono wyniki analizy fazowej powłoki dwuwarstwowej Ni/Cr naniesionej metodą galwaniczną. Przeanalizowano głębokość zachodzenia dyfuzji pomiędzy pierwiastkami materiału rodzimego – warstwami podczas obróbki cieplnej, polegającej na jednogodzinnym wyżarzaniu w temperaturze 950°C. W zależności od sposobu chłodzenia stwierdzono, że w porównaniu ze stanem wyjściowym, grubość stref wzajemnej dyfuzji jest zróżnicowana. Po wyżarzaniu zaobserwowano strefy dyfuzji pomiędzy pierwiastkami Ni-Cr, Cu-Ni oraz Cr Ni Cu. Identyfikacja faz wykazała występowanie związków: δ – faza, σ – faza, Cr_7Ni_3 , Cu_4Ni oraz Cr_5O_{12} .

Joanna Kobus, Lech Kwiatkowski

Prognozowanie trwałości powłok cynkowych – doświadczenia centrum korozyjnego IMP

Inżynieria Powierzchni, nr 4/2012

Modelowanie i prognozowanie procesów korozji atmosferycznej metali to jedne z działań wynikających z zastosowań monitoringu korozyjnego. W celu prognozowania wielkości zmian korozyjnych, zarówno metali jak i innych materiałów konstrukcyjnych, zastosowano równania wyrażające zależność ubytków korozyjnych od szeregu parametrów klimatycznych oraz poziomu wybranych zanieczyszczeń powietrza i opadów. W artykule opisano zastosowania danych z monitorowania korozji atmosferycznej na stacjach korozyjnych IMP do modelowania i prognozowania korozji cynku, szczególnie edytowania map korozyjnych kraju, jak i jego wybranych obszarów.

Andrzej Przywowski, Radosław Czerwiński

Selektywne osadzanie powłok cynkowych

Inżynieria Powierzchni, nr 4/2012

Przedstawiono metodę selektywnego nakładania powłok metalicznych zwłaszcza cynku i jego stopów. Omówiono właściwości funkcjonalne i zastosowanie powłok cynkowych i stopowych cynku z niklem, kobaltem i żelazem nakładanych metodą selektywną. Otrzymano powłoki o dobrych właściwościach, wdrożone do zastosowań praktycznych jako powłoki ochronne i regeneracyjne.

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej ■



INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ

oraz

POLSKIE TOWARZYSTWO GALWANOTECHNICZNE



uprzejmie zapraszają na kurs szkoleniowy pt.

POWŁOKI GALWANICZNE WE WSPÓŁCZESNYM PRZEMYSŁE I ZAKŁADACH USŁUGOWYCH

który odbędzie się w Zakopanem w dniach 7.10 – 11.10.2013 r.

- Kurs przeznaczony jest dla właścicieli galwanizerni, technologów i mistrzów oraz dyrektorów/prezesów i nadzoru technologicznego w przedsiębiorstwach stosujących procesy nakładania powłok galwanicznych, a także dla galwanizerów o niewielkiej wiedzy z zakresu podstaw ogólnych i praktycznych, niezbędnej do prawidłowego realizowania technologii galwanicznych
- Koszt kursu – 1.900 zł/osobę (VAT zwolniony)
- Termin zgłaszania uczestnictwa w kursie – **31.07.2013 r.**

Informacje merytoryczne:

dr inż. Piotr TOMASSI

Tel. 22 56 02 833, e-mail: tomassi@imp.edu.pl

Informacje organizacyjne, zgłoszenia uczestnictwa:

Instytut Mechaniki Precyzyjnej

Ośrodek Szkoleniowy

mgr inż. Henryk ANDRZEJEWSKI

ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa

Tel. 602 247 629, 22 663 43 13, 22 560 25 25

fax: 22 663 43 32

e-mail: inte@imp.edu.pl www.imp.edu.pl



uprzejmie zaprasza na Seminarium pt.

GALWANOTECHNIKA DZIŚ I JUTRO

które odbędzie się w ramach dorocznych
Międzynarodowych Targów Zabezpieczeń Powierzchni SURFPROTECT
w Sosnowcu w dniu **5 listopada 2013 r.**

◆ **Program Seminarium:**

1. KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW POWIERZCHNIOWYCH METODAMI REDUKCJI CHEMICZNEJ I ELEKTROCHEMICZNEJ
Maria Trzaska – *Instytut Mechaniki Precyzyjnej*
2. ZASTOSOWANIE PROCESU ANODOWEGO UTLENIANIA STOPÓW GLINU W NANOTECHNOLOGII
Piotr Tomassi, Zofia Buczko – *Instytut Mechaniki Precyzyjnej*
3. SELEKTYWNE NAKŁADANIE POWŁOK GALWANICZNYCH DLA ZASTOSOWAŃ DEKORACYJNYCH I TECHNICZNYCH
Andrzej Przywóski – *Instytut Mechaniki Precyzyjnej*
4. ELEKTROCHEMICZNY SPOSÓB NANOSZENIA POWŁOK BIOPOLIMEROWYCH NA TYTANIE I JEGO STOPACH
Magdalena Szklarska, Grzegorz Dercz, Wojciech Simka, Julian Kubisztal, Bożena Łosiewicz – *Uniwersytet Śląski w Katowicach*
5. NANOSTRUKTURALNE POWŁOKI KOMPOZYTOWE Ni-PTFE NA STOPACH GLINU
Benigna Szeptycka, Anna Gajewska-Midziałek, Anna Mazurek – *Instytut Mechaniki Precyzyjnej*
6. PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE POWŁOK MIEDZIANYCH, SREBRNYCH I ŻŁOTYCH
Zofia Buczko, Waldemar Okurowski – *Instytut Mechaniki Precyzyjnej*
7. OTRZYMYWANIE ELEKTROLITYCZNYCH POWŁOK Zn-Mn DLA POTRZEB OCHRONY PRZED KOROZJĄ
Katarzyna Wykpis, Magdalena Popczyk, Bożena Bierska-Piech, Julian Kubisztal – *Uniwersytet Śląski w Katowicach*
8. OPTYMALIZACJA SKŁADU CHEMICZNEGO KĄPIELI GALWANICZNEJ W PROCESIE ELEKTROOSADZANIA POWŁOK Zn-Mn
Magdalena Popczyk, Katarzyna Wykpis, Bożena Bierska-Piech – *Uniwersytet Śląski w Katowicach*
9. ELEKTROCHEMICZNY SPOSÓB PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI STOPU Ti13Zr13Nb
Agnieszka Smolka, Magdalena Szklarska, Grzegorz Dercz, Wojciech Simka, Bożena Łosiewicz – *Uniwersytet Śląski w Katowicach*

◆ **Koszt uczestnictwa:** 196,80 zł (w tym 36,80 zł VAT) od osoby

◆ **Termin zgłaszania uczestnictwa:** 30.09.2013 r.

Instytut Mechaniki Precyzyjnej

Ośrodek Szkoleniowy



mgr inż. Henryk ANDRZEJEWSKI
ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa
☎ 22 663 43 13, 22 560 25 25, 602 247 629
fax: 22 663 43 32
e-mail: inte@imp.edu.pl www.imp.edu.pl