

Szanowni Państwo!



W 27(42) numerze Biuletynu Galwanotechnika prezentujemy referaty wygłoszone w dniu 04.10.2013 r. na XII Międzynarodowej Konferencji Galwanotechnicznej towarzyszącej targom „Złoto, Srebro, Czas”,

które odbyły się w Warszawie.

Kapituła Nagrody im. prof. T. Żaka przyznała w tym roku pięć nagród: trzy w kategorii rozpraw doktorskich: i dwie w kategorii prac magisterskich. Szersze informacje znajdą Państwo w Aktualnościach.

Referaty laureatów zostaną wygłoszone na XXIII Seminarium PTG i IMP a streszczenia dwóch nagrodzonych prac zamieszczone są w bieżącym numerze Biuletynu.

Streszczenia artykułów z zakresu galwanotechniki opublikowanych w czasopiśmie „Inżynieria Powierzchni” w roku 2013 to kolejne publikacje w tym numerze Biuletynu.

Zachęcamy naszych Czytelników z małych i średnich przedsiębiorstw zaangażowanych w obróbkę powierzchniową metali do udziału w bezpłatnym czterodniowym szkoleniu w ramach Projektu „Zielone światło dla obróbki powierzchniowej metali – szansa na ekologię i ekonomię w MŚP”.

Benigna Szeptycka

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

Spis treści

Wspomnienie o Stefanie Sękowskim.....	2
<i>Z. Buczek</i>	
Aktualności.....	3
<i>Piotr Tomassi, Stanisław Gorzkowski</i>	
Systemy jakości powłok na aluminium QUALANOD i QUALICOAT	4
<i>Janusz Łabędź</i>	
Specyficzne aspekty jakościowe na przykładzie nakładania powłok stopowych cynk-nikiel.....	6
<i>Elżbieta Rubel</i>	
Poprawa jakości pokrywanych wyrobów po zastosowaniu Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) w procesach technologicznych.....	9
<i>Janusz Łabędź, Szymon Obrębowski</i>	
Rodzaje anod w procesach cynkowania – anody membranowe.....	10
<i>Marek R. Brzeziński</i>	
Mechaniczne metody przygotowania powierzchni pod powłoki galwaniczne	13
<i>Paweł Lochyński</i>	
Elektropolerowanie stali chromowo- niklowej w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych	17
<i>Wojciech J. Stępniewski</i>	
Nanostrukturalne Al₂O₃ otrzymywane metodą elektrochemicznej anodyzacji.....	20
<i>Benigna Szeptycka</i>	
Streszczenia artykułów z dziedziny galwanotechniki opublikowanych w czasopiśmie „Inżynieria Powierzchni” w 2013 roku	23

ISSN 2084-1078

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

Wspomnienie o Stefanie Sękowskim (1925-2014)

W dniu 24 maja 2014 r w Warszawie zmarł Stefan Sękowski – zasłużony dla galwanotechniki polskiej chemik, popularyzator nauki, znany najbardziej z serii tekstów prasowych i książek popularno-naukowych dla chemików amatorów.

Stefan Sękowski urodził się 26 maja 1925 roku we Lwowie jako syn Stanisława – legionisty – i Wandy z rodziny powstańców 1863 r. Wyniesiony z domu patriotyzm potwierdził w latach II wojny światowej. Od roku 1940 należał do Związku Walki Zbrojnej, a następnie do Armii Krajowej – Obwód 67 Hrubieszów. Równoległe ze szkołą podchorążych na tajnych kompletach zdał małą maturę. W drużynie ochrony sztabu 67 Obwodu AK brał udział w akcjach dywersyjnych i obronie Ziemi Zamojskiej. Po rozbiciu oddziału przedostał się do Warszawy i w batalionie „Golski” brał udział w Powstaniu Warszawskim. Po powstaniu, obozie jenieckim i wyzwoleniu przez aliantów został wcielony do 1 Dywizji Pancernej gen. Maczka. W roku 1947 wrócił do kraju i podjął studia na Uniwersytecie Warszawskim uzyskując dyplom magistra chemii w roku 1952. Pracę rozpoczął w Głównym Urzędzie Miar i Wąg, tworząc załączki placówki badania jakości powłok. W roku 1962 przeszedł do Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, organizując, a następnie kierując Pracownią Badań Jakości Powłok. Placówka ta stała się wiodącą w kraju w zakresie metrologii powłok. Z inicjatywy mgr Sękowskiego opracowano nowe metody pomiarowe: magnetyczne, elektromagnetyczne, termoelektryczne, kulometryczne, z zastosowaniem odbicia promieni Beta jednocześnie uruchamiając produkcję warstwomierzy. Pracownia ta jako jedyny ośrodek europejski wytwarzała wzorce grubości powłok o wysokiej dokładności.

Był członkiem założycielem Sekcji Galwanotechnicznej SIMP w 1969 r., której kontynuacją jest dzisiejsze Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne. W 2009 roku w związku z 40 letnim jubileuszem działalności naszej organizacji został uhonorowany Złotą Odznaką PTG.

Jego dorobek naukowy: 5 książek, 67 prac badawczych i 12 patentów, autor lub współautor 12 norm państwowych z zakresu badania jakości powłok metalowych, lakierowych, konwersyjnych i z tworzyw sztucznych.

Po wypadkach w Radomiu w roku 1976 włączył się do ruchu dysydenckiego, współpracował z KSS KOR i w swym domku letniskowym prowadził punkt drukarski. Aresztowany w 1978, po śledztwie w UB został



zwolniony z Instytutu Mechaniki Precyzyjnej. Po sierpniu 1980 dzięki postulatowi załogi IMP i „NSZZ Solidarność” powrócił na dawne stanowisko, pracując do roku 1995, nawet po formalnym przejściu na emeryturę w 1990.

Niezależnie od pracy zawodowej już od roku 1950 rozwijał działalność popularyzatorską: w Polskim Radio, w periodyku „Chemia w Szkole”, a od 1952 roku regularnie pisał artykuły do „Młodego Technika”. Działalność ta rozszerzyła się obejmując takie miesięczniki jak „Wiedza i Życie”, „Horyzonty Techniki” i „Horyzonty Techniki dla Dzieci”, a także bardzo liczne publikacje książkowe.

Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne wydały m.in. serię 14 pozycji pod wspólnym tytułem „Chemia dla Ciebie”. W ramach tej serii ukazały się takie pozycje jak „Pierwiastki w moim laboratorium”, „Elementarz chemii organicznej”, „Fotochemia domowa”, „Galwanotechnika domowa” i wiele innych. Za popularyzację nauki mgr Sękowski uzyskał szereg zaszczytnych wyróżnień. Trzykrotnie dostał Nagrodę im. B Winawera (później Kuriera Polskiego), a także nagrodę miesięcznika „Problemy”.

Mgr Stefan Sękowski został w roku 1997 uhonorowany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne medalem Jana Harabaszewskiego za zasługi w dziedzinie popularyzacji chemii.

W 1972 zorganizował w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej grupę specjalistów, którzy honorowo wykonali prace przy budowie Zamku Królewskiego w Warszawie. Wszedł w skład zespołu, który wykonał złocenia zegara na wieży Zygmuntowskiej, wielkich kul, klamek i okuć okiennych. Po zakończeniu odbudowy Zamku zajął się konserwacją zabytków metalowych inicjując ich zabezpieczenie za pomocą powłok metalizacyjno-lakierniczych. Swoimi doświadczeniami w tej dziedzinie w ciągu kilku lat dzielił się z czytelnikami miesięcznika „Spotkania z Zabytkami”.

Mgr Stefan Sękowski nasz Kolega i Przyjaciel zmarł 24 maja 2014 roku. Pozostanie na zawsze w naszej pamięci nie tylko jako oddany pracy wybitny specjalista z dziedziny nieniszczących metod pomiarowych grubości powłok galwanicznych, ale także jako popularyzator chemii i galwanotechniki, zwłaszcza wśród młodych adeptów chemii.

*Opracowała: Benigna Szeptycka
(za Adamem Hulanickim
Warszawa (Orbital 5/97)*

Aktualności

Zofia Buczko

Trzy lata działalności obecnych władz Towarzystwa minęły bardzo szybko i pracowicie. Funkcję Prezesa sprawowała Pani prof. Maria Trzaska. Działalność PTG skupiała się głównie i mamy nadzieję, że będzie kontynuowana, w obszarze szkoleniowym, seminaryjno-konferencyjnym oraz publikacyjnym.

W ramach tej działalności ukazało się przez ostatnie trzy lata siedem numerów „Biuletynu Galwanotechnika”, który rozsyłany jest do wszystkich członków PTG. Dzięki inicjatywie obecnej Redaktor Naczelnej Benigny Szeptyckiej na stronie Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego www.galwanotechnika.org.pl zamieszczono wstępnie 21(36)'11 numer „Biuletynu”, a od roku 2013 zamieszczane są kolejne wydane numery. „Biuletyn Galwanotechnika” uzyskał już numer ISSN dla wersji papierowej i w najbliższej przyszłości PTG wystąpi do Narodowego Ośrodka ISSN o nadanie numeru ISSN dla wersji internetowej.

Co roku odbywają się Seminaria, których program obejmuje m.in. ogłoszenie werdyktu Kapituły i wręczenie autorom prac dyplomowych, magisterskich i doktorskich nagrody im. Prof. Żaka z dziedziny powłok galwanicznych i tematyki pokrewnej. W ten sposób nasza Organizacja stara się dbać o „galwanotechniczną” młodzież



a także o wyróżnianie i popieranie dokonań spełniających standardy światowe, które wnoszą znaczący wkład w postęp techniczny w dziedzinie galwanotechniki.

W trakcie XXIII 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. Aneta Araźna: Badanie procesu bezprądowego cynowania miedzi z roztworów tiomocznikowych, promotor: prof. dr hab. inż. Jerzy Bieliński, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny;
 - dr inż. Paweł Lochyński: Elektropolowanie stali austenitycznej typu 304, promotor: prof. dr hab. inż. Bogdan Szczygieł, Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych;
 - dr inż. Wojciech Stępniewski: Nanostrukturalne Al_2O_3 otrzymywane metodą elektrochemicznej anodyzacji, promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Bojar, Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii;
- prace magisterskie:
 - mgr inż. Dorota Babilas: Polerowanie elektrolityczne i pasywacja anodowa wybranych stopów tytanu, kierujący pracą: dr inż. Wojciech Simka, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny;
 - mgr inż. Maciej Sowa: Electrochemical surface modification of niobium, tantalum and zirconium, kierujący pracą: dr inż. Wojciech Simka, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny.

PTG bierze czynny udział od wielu lat w targach jubilerskich „Złoto-Srebro-Czas”, organizując jako Partner Targów stoisko wspólnie z IMP. Jest to okazja do kontaktów ze środowiskiem jubilerów. Pamiętajmy, że początki galwanotechniki łączą się ściśle z wytwarzaniem ozdób



i pokrywaniem ich metalami szlachetnymi i wciąż jest to szerokie pole współpracy specjalistów z obydwu dziedzin. W trakcie targów odbywają się kolejne Międzynarodowe Konferencje PTG i jest to okazja do wysłuchania prezentacji krajowych i zagranicznych. Ostatnia tego typu konferencja odbyła się 4.10.2013 r. pod hasłem „Jakość w galwanotechnice”. Tematyka wystąpień, zawsze bardzo aktualna i istotna, prezentowana jest w niniejszym numerze Biuletynu.

Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne wraz z Instytutem Mechaniki Precyzyjnej organizowało kursy szkoleniowe z zakresu galwanotechniki, w których wykładane były podstawy procesów oraz nowoczesne rozwiązania i trendy w tej dziedzinie a także zagadnienia ochrony środowiska i co się z tym wiąże istniejące i wprowadzane przepisy dotyczące stosowania chemikaliów, preparatów oraz rozwiązań technologicznych w liniach produkcyjnych. Kursy były też świetną okazją do integracji środowiska. Odbywały się w ciekawych miejscach w Polsce, połączone były z wycieczkami i wieczornymi spotkaniami, na przykład jeśli aura pozwoliła przy grillu. Nad wszystkim czuwał, zapewniając doskonałą organizację, Pan Henryk Andrzejewski, za co PTG składa mu serdeczne podziękowania. Uczestnicy w miłej atmosferze mogli się lepiej poznać i przedyskutować niejedną problem zawodowy. Ostatni kurs pt. „Powłoki Galwaniczne we współczesnym przemyśle i zakła-



dach usługowych” odbył się 7–11 października 2013 r. w Zakopanem.

PTG jest Partnerem firmy Europrofes, która jest Liderem projektu p.t. „Zielone światło dla obróbki powierzchniowej metali szansą na ekologię i ekonomię w MŚP”. Realizowany on będzie do połowy przyszłego roku. Więcej informacji zamieszczono na stronie internetowej PTG www.galwanotechnika.org.pl.

Nasze Towarzystwo liczy obecnie: 22 członków wspierających, 144 członków zwyczajnych oraz 1 członka zagranicznego. ■

Systemy jakości powłok na aluminium QUALANOD i QUALICOAT

Piotr Tomassi, Stanisław Gorzkowski

1. Wstęp

W latach siedemdziesiątych XX w. z inicjatywy europejskich stowarzyszeń wytwórców aluminium EWAA (obecnie EAA) i zakładów prowadzących proces anodowania EURAS (obecnie ESTAL) opracowano system jakości QUALANOD. System ten dotyczy jakości powłok tlenkowych wytwarzanych przez anodowe utlenianie na elementach aluminiowych przeznaczonych do zastosowań architektonicznych. Celem opracowania systemu jakości było ujednoczenie wymagań technicznych na powłoki tlenkowe w całej Europie. Na podstawie norm europejskich EN i światowych ISO opracowano zespół wymagań i procedur kontrolnych badania jakości powłok tlenkowych na aluminium. Każdy zakład prowadzący proces anodowania części architektonicznych może wystąpić o uzyskanie licencji QUALANOD. Po pozytywnym zaliczeniu dwóch inspekcji zakład uzyskuje uprawnienia do stosowania znaku jakości QUALANOD na wytwarzanych wyrobach. W czasie inspekcji wykonywane są podstawowe testy badania jakości powłok. Kontroli podlegają także najważniejsze parametry tech-

nologiczne, urządzenia produkcyjne, procedury kontroli wewnętrznej oraz wyposażenie laboratorium. W latach osiemdziesiątych XX w. został opracowany analogiczny system jakości dla aluminiowych elementów architektonicznych malowanych o nazwie QUALICOAT.

W celu nadzorowania procedur udzielania licencji powołano międzynarodowe organizacje QUALANOD i QUALICOAT. Wspólny Sekretariat tych organizacji znajduje się w Zurichu. Organy tych organizacji, takie jak Zarząd, Komitet Techniczny, Komitet Wykonawczy i Zespoły Robocze grupują europejskich specjalistów z dziedziny obróbki powierzchniowej aluminium i powłok ochronnych. Ważnymi organami tych organizacji są także zebrania inspektorów z różnych krajów, nominowanych do prowadzenia czynności kontrolnych w zakładach, oraz Stowarzyszenia Krajowe, reprezentujące organizacje QUALANOD i QUALICOAT na terenie danego kraju i grupujące zakłady, które uzyskały bądź ubiegają się o nadanie licencji. W 2000 roku Stowarzyszenie Krajowe o nazwie QUALIPOL uzyskało rejestrację w Polsce. Instytut Mechaniki Precyzyjnej jest członkiem

wspierającym tego Stowarzyszenia. Nominowanymi inspektorami QUALICOAT i QUALANOD są pracownicy naukowcy IMP – Stanisław Gorzkowski i Piotr Tomassi. W 2001 roku po raz pierwszy spotkanie inspektorów europejskich i spoza Europy odbyło się w Polsce w dniach 29-30.10.2001 r. Obecnie grupa polskich inspektorów rozszerzona jest o 2 pracowników Instytutu Techniki Budowlanej.

Organizacje QUALANOD i QUALICOAT stale czuwają nad aktualizacją stosowanych wytycznych i zaleceń technicznych i dostosowaniem ich do zmieniających się norm europejskich i światowych. W poszczególnych krajach do prowadzenia badań jakości powłok ochronnych na wyrobach licencjonowanych zakładów powołane są laboratoria akredytowane, które przeszły procedury akredytacyjne zgodnie z normami EN 45001 i ISO 17025. W Polsce rolę tę spełniają laboratoria Instytutu Mechaniki Precyzyjnej i Instytutu Techniki Budowlanej.

Coraz więcej anodowni i lakierni ubiega się o nadanie i uzyskuje licencje QUALANOD i QUALICOAT nie tylko w Europie Zachodniej i Środkowej, ale także na innych kontynentach. Obecnie licencjonowane zakłady znajdują się także w Azji, Afryce, Ameryce Środkowej i Australii. Oba znaki jakości zaczynają być brane pod uwagę przy wyborze dostawcy elementów aluminiowych dla budownictwa, przy organizacji procedur przetargowych, a także przy zawieraniu umów z towarzystwami ubezpieczeniowymi. Obecnie łącznie na całym świecie 181 zakładów posiada licencje QUALANOD, a 328 zakładów licencje QUALICOAT. W Polsce Zakłady METALPLAST w Bielsku-Białej pierwsze uzyskały licencję QUALANOD w 1994 roku po przejściu procedur kontrolnych prowadzonych pod nadzorem Instytutu Mechaniki Precyzyjnej. Obecnie z uwagi na rozwój technologii obróbki powierzchni oraz zastosowań aluminium w budownictwie liczba zainteresowanych zakładów krajowych licencjami QUALANOD i QUALICOAT szybko rośnie. Szczególne zainteresowanie uzyskaniem licencji QUALICOAT wykazują te malarnie proszkowe, które prowadzą obróbkę powierzchniową aluminiowych elementów budowlanych i chcą posiadać świadectwo dobrej jakości powłok ochronnych. W tej chwili 17 zakładów w Polsce posiada licencję QUALICOAT, a 6 anodowni licencję QUALANOD. Szereg następnych przedsięwzięć obecnie przechodzi procedury przygotowawcze do wdrożenia systemów jakości QUALANOD i QUALICOAT.

2. Wymagania QUALANOD

Podstawowym dokumentem systemu jakości QUALANOD są „Wymagania znaku jakości QUALANOD” („Specifications for the QUALANOD Quality Label”). Tekst tego dokumentu jest dostępny w językach angielskim, francuskim i niemieckim na stronie internetowej www.qualanod.net oraz w języku polskim w witrynie Stowarzyszenia QUALIPOL www.qualipol.pl.

Dokument „Wymagania QUALANOD” zawiera następujące zasadnicze informacje:

- zestawienie wymagań na powłoki tlenkowe i metod badań,
- lista informacji, które powinny być zawarte w umowach z klientem zlecającym usługę anodowania,
- niezbędne wyposażenie techniczne urządzeń do prowadzenia technologii anodowania,
- wyposażenie laboratorium,
- procedury kontroli wewnętrznej w zakładzie wykonującym anodowanie,
- procedura przyznawania licencji,
- zakres działań kontrolnych w czasie inspekcji,
- procedury cofnięcia i wznowienia licencji,
- informacje dodatkowe na temat terminologii, badania odporności na ścieranie powłok, konserwacji elementów aluminiowych oraz istniejących norm.

Wymagania i metody badań zostały dobrane na podstawie norm europejskich EN i międzynarodowych ISO. Obecnie normy te wdrażane są również w Polsce i stopniowo zastępują dawne normy PN. Ze względu na stały rozwój technologii i urządzeń do anodowania oraz konieczność dostosowania Wymagań QUALANOD do nowych i aktualizowanych norm, co kilka lat zmienia się treść tych Wymagań i publikowana jest nowa ich edycja.

3. Metody badań

Ocenie podlegają następujące właściwości powłok tlenkowych:

- wygląd i kolor,
- grubość powłoki,
- jakość uszczelnienia,
- odporność na ścieranie.

Grubość powłok tlenkowych określa się zwykle przy pomocy warstwomierzy działających na zasadzie wzbudzenia i pomiaru prądów wirowych (norma PN-EN ISO 2360:2006). Można także stosować metodę zglądu (szlifi) oraz metodę wagową. Metoda zglądu jest badaniem rozstrzygającym.

Do badania jakości uszczelnienia stosuje się następujące metody:

- barwny test kropłowy (norma PN-EN ISO 2143:2010),
- pomiar admitancji (norma PN-EN ISO 2931:2010),
- pomiar ubytku masy po zanurzeniu w roztworze kwasów fosforowego i chromowego (norma PN-EN ISO 3210:2010).

4. Przebieg inspekcji

Każda inspekcja składa się z następujących elementów:

- kontrola instalacji do anodowania i wyposażenia linii produkcyjnej,
- kontrola poszczególnych operacji obróbki powierzchni (przygotowanie powierzchni, anodowanie, barwienie, uszczelnianie),
- kontrola wyposażenia laboratorium,
- kontrola procedur i rejestrów kontroli wewnętrznej,

- pomiary grubości powłok tlenkowych,
- pomiary jakości uszczelnienia powłok.

Inspekcje rutynowe, których głównym elementem jest kontrola jakości powłok na gotowych wyrobach, oznaczane są w Wymaganiach symbolem „P”. Raz na dwa lata przeprowadzana jest bardziej dokładna kontrola prawidłowości działania instalacji do anodowania (inspekcja „I”).

Po uzyskaniu pozytywnego wyniku pierwszych dwóch inspekcji zakład otrzymuje licencję QUALANOD i prawo do posługiwania się znakiem jakości. Każdego roku zakład podlega co najmniej dwóm inspekcjom. Przyznanie licencji jest w zasadzie bezterminowe i może być czasowo cofnięte w przypadku negatywnego wyniku dwóch kolejnych inspekcji. Jeżeli wynik pojedynczej inspekcji jest negatywny, wówczas jest ona powtarzana.

5. Podsumowanie

Znak jakości QUALANOD jest obecny i znany na rynku światowym już od 40 lat. Zdobyć licencji jest

związane ze sporym wysiłkiem i kosztami ze strony zakładu przemysłowego. Wkład ten należy traktować jako inwestycję długofalową, której koszty zwrócą się po dłuższym czasie. W miarę jak rynek na aluminiowe elementy architektoniczne coraz bardziej zwraca uwagę na jakość wyrobów, korzyści z posiadania licencji stają się bardziej widoczne.

Agendy QUALANOD stale czuwają nad tym, aby treść Wymagań dostosować do nowych rozwiązań technologicznych, zmian w konstrukcji urządzeń oraz do treści nowych lub poprawianych norm. Jest to podstawowe zadanie Komitetu Technicznego, który propozycje modyfikacji Wymagań przedkłada do dyskusji na ogólnych zebraniach inspektorów. Po przyjęciu proponowanych zmian są one zatwierdzane przez Komitet Wykonawczy i Zarząd QUALANOD. Ta praktyka zapewnia aktualność dokumentów QUALANOD i dostosowanie wymagań i procedur kontrolnych do bieżącego stanu techniki wytwarzania aluminiowych elementów architektonicznych. ■

Specyficzne aspekty jakościowe na przykładzie nakładania powłok stopowych cynk-nikiel

Janusz Łabędź *

1. Wstęp

Aby sprostać nadrzędnemu tematowi Konferencji autor zajął się szczególnym wycinkiem tematu jakości w galwanotechnice biorąc za przykład przemysłowe nakładanie ochronnych powłok stopowych cynk-nikiel. Wydaje się, że jest to wyjątkowo dobry punkt wyjścia do rozważań nad jakością. Powłoki stopowe cynk-nikiel sprawdzane są pod kątem jakości najbardziej skrupulatnie ze wszystkich powłok galwanicznych nakładanych w naszych galwanizerniach. Bez większego ryzyka można założyć, że w każdej minucie dnia roboczego tygodnia ktoś w Polsce pochyla się nad detalem pokrytym powłoką cynk-nikiel, aby dokonać wymaganych pomiarów. Czy tak wielkie koszty w skali całej polskiej galwanotechniki ponoszone dzień w dzień są w pełni uzasadnione? Albo: czy dałoby się je obniżyć?

Autor nie odpowie poniżej na te pytania. Byłoby to w obecnym stadium rozważań niewykonalne. Zamiarem autora jest ich postawienie i pokazanie pewnych „specyficznych” uwarunkowań. Słowo „specyficzny” ma poza techniką wiele znaczeń, z których większość mogłaby w tym przypadku znaleźć zastosowanie. Nawet to, które zawiera element paradoksu, o ile nie przymrużenia oka.



Zajmując się od wielu już lat procesem osadzania powłok cynk-nikiel autor nabrał pewnych podejrzeń, którymi zamierza się poniżej podzielić.

2. Przesłanki jakości na przykładzie powłok stopowych cynk-nikiel

Powłoki stopowe cynk-nikiel muszą spełniać typowe dla wszystkich ochronnych powłok galwanicznych wymagania jakościowe oraz jedno specyficzne dla powłok cynk-nikiel. Niektóre z nich mają charakter jakościowy (jakościowy), niektóre kwantytatywny (ilościowy). Zakłada się, że powłoki te powinny spełniać przynajmniej następujące kryteria:

- odpowiedni wygląd, przy czym nie wymaga się od nich pięknego połysku, ale przynajmniej równomierności, gładkości, braku przypaleń itp. wad wyglądu,
- odpowiednio dużą przyczepność do metalu podłoża (zupełny brak pęcherzy i złuszczeń),
- odpowiednio dużą odporność korozyjną (z konieczności sprawdzaną wrywkowo lub nawet niekiedy jednorazowo),
- odpowiednią grubość,
- odpowiedni skład procentowy stopu.

Dwa pierwsze kryteria podlegają ocenie na tzw. oko. Odporność ocenia się również okiem, ale po wielodnio-

wym „macerowaniu” próbki w komorze solnej, w związku z czym „oko” ma tu wymiar w godzinach do czerwonej rdzy (Red Rust).

Dwa ostatnie kryteria mają charakter ilościowy i jako takie podlegają kontroli w formie pomiarów na spektrometrze rentgenowskim zwanym powszechnie X-ray'em. Pomiary grubości znamy już z cynkowania, pomiar składu jest specyficzny dla powłoki cynk-nikiel.

Jak zwykle w życiu bywa, w świadomości zainteresowanych (technologowie, kontrolerzy jakości) status powyższych kryteriów nie jest równoważny, tzn. kryteria ilościowe mają domyślnie jakby wyższą rangę. Z czego to może wynikać?

Zazwyczaj milcząco zakładamy, że wygląd i przyczepność, odporność powłok wynikają z organizacji linii, przestrzegania procedur, kompetencji personelu, z odpowiednich technologii, powagi dostawców chemii, z którymi współpracujemy i podobnych „czynników ogólnych”. Wierzymy, że cechy te są dane niejako „z góry”, pomyślimy o nich tylko wtedy, gdy coś nam nie wychodzi. Sporo w tym racji, we właściwie prowadzonym procesie te właściwości powłok wychodzą jakby same z siebie.

Grubość i skład stopu to inne kategorie, ważniejsze, bo ilościowe, a matematyka jest przecież królową nauk. Ważniejsze również dlatego (a może właśnie dlatego?), że mamy na stole w laboratorium nowoczesny instrument pomiarowy, który kosztował tyle, ile samochód szefa firmy. Próbki codziennie przechodzą przez nasze ręce. Możemy mierzyć i mierzymy mikrometry z dokładnością do 2. miejsca po przecinku. Doświadczamy na co dzień, że te parametry nie są wzięte z sufitu, zależą od naszych pomiarów i możemy to klientowi wykazać. Cynk-nikiel to bezustanne i bardzo ważne pomiary. W ten właśnie sposób we wszystkich galwanizerniach osadzających powłoki cynk-nikiel jak Polska długa i szeroka o każdej porze dnia i niekiedy w nocy trwają pomiary grubości i składu powłok Zn-Ni. Idą na to tysiące roboczogodzin

w roku, ale rozumiemy, że jakość kosztuje. Dlaczego te pomiary wydają nam się tak ważne?

Z grubością sprawa jest jakby oczywista. Ma zasadnicze znaczenie, bo zajmujemy się powłoką ochronną. Grubość powłoki w otrzymanej w procesie osadzania powłoki cynk-nikiel (a także w cynkowaniu alkalicznym) zależy od parametrów prowadzenia procesu, które w dużym stopniu zależą od nas (w zakresie uwarunkowań technicznych linii) oraz od wydajności prądowej kąpeli. Wydajność prądowa to jednak chimeryczny parametr, który zależy od wielu czynników, w tym takich, na które wpływ mamy ograniczony albo wręcz o nich nie wiemy. Ponieważ nie wiemy – mierzymy i już wiemy. Proste.

Skład stopu to druga istotna zmienna. Z literatury wiemy, że powłoka cynk-nikiel to stop galwaniczny zawierający **około** 12–15 % Ni, co w wymaganiach zleciodawców przechodzi łatwo w 12,0000–15,0000 %. W tym składzie stop jest jednofazowym połączeniem metalicznym (faza γ). Z jakiegoś powodu uważa się, że ten skład stopu jest najlepszy i nasi liczący się zleciodawcy umieścili te wartości w swoich specyfikacjach czyniąc z nas niewolników ułamków procenta. Proces galwaniczny ani nie ułatwia ani nie utrudnia formowania się stopu o takim składzie. Realny skład stopu zależy od bardzo wielu zmiennych i może się szybko zmieniać. Porównując z wieloma innymi technologiami musimy przyznać, że prowadzenie procesu osadzania powłok cynk-nikiel w skali produkcyjnej może być technologiczną ekwilibrystką. Wygląd detali niewiele mówi nam o składzie stopu. Wprawdzie doświadczony technolog odczyta niejedno z różnych wtórnych objawów, ale bez pomiarów się nie obędzie. Kto by zresztą dał technologowi wiarę na słowo? Nas pewno nie kontroler jakości. Dlatego trzeba mierzyć i wierzyć, że to jest bardzo ważne. Instrument zresztą ułatwia zadanie mierząc jednocześnie oba najważniejsze parametry, tj. grubość i skład stopu i podaje je niejako „na tacy”.

Tabela 1.

Seria	i_k A/dm ²	Miejsce pomiarów							
		D.		R.		P.		L.	
		d μm	Ni %	d μm	Ni %	d μm	Ni %	d μm	Ni %
1	4	6,5	13,1	5,9	14,0	6,6	12,6	6,6	13,4
	2	4,4	13,6	4,0	14,2	4,6	12,5	4,7	13,2
	0,5	1,7	14,3	1,6	16,5	1,6	12,5	1,7	13,3
2	4	6,3	12,2	5,7	14,0	6,4	12,5	6,5	13,2
	2	4,4	14,7	4,1	14,4	4,5	14,2	4,7	12,8
	0,5	1,9	13,7	1,7	17,0	2,0	14,5	2,0	14,2
3	4	6,4	13,4	6,1	15,0	6,4	13,4	6,7	14,1
	2	3,7	13,7	3,6	15,3	3,9	13,8	4,1	13,8
	0,5	1,7	15,3	1,9	18,0	1,9	16,7	1,7	15,0

Objaśnienie: 1, 2, 3 – numer próbki. i_k – gęstość prądu w punkcie pomiarowym; D, R, P, L – oznaczenie galwanizerni. d – grubość powłoki w μm. Ni – % zawartość niklu w powłoce.

3. Co właściwie mierzymy?

Aby odpowiedzieć choćby w skrócie na powyższe pytanie autor przeprowadził stosowne testy. Niestety, nie jest to w żadnym stopniu pełnoprawne badanie, raczej przyczynek sygnalizujący problem. Długoletnie doświadczenie autora w galwanotechnice nie daje powodu do popadania w kompleksy. W swojej praktyce autor nigdy jeszcze nie miał do czynienia nie tylko z profesjonalną, ale nawet uproszczoną statystyką. Anegdotyczne sprowadzenie metod statystycznych do wyciągania średniej z dwóch pomiarów jest w naszej branży codziennością. Dlatego materiał służący ilustracji omawianego tematu należy traktować poglądowo, w żadnym wypadku nie aspiruje on do statystyki.

Materiał powstał w następujący sposób. Autor sporządził trzy próbki powłoki Zn-Ni na określonym dobrze przygotowanym podłożu, wyznaczył po trzy punkty pomiarowe na każdej próbce odpowiadające określonym gęstościom prądu i... poddał je pomiarom w czterech galwanizerniach, w których dzień w dzień pomiary są wykonywane na tzw. X-ray'u. Aby wypełnić bodaj minimalne kryteria rzetelności, punkty pomiarowe zostały ograniczone do plamki o powierzchni nie większej niż 0,5 mm². W niektórych miejscach pomiaru dokonywał autor osobiście, w innych – korzystając z uprzejmości personelu. Wyniki pomiarów zebrane zostały w tabeli 1.

4. Posumowanie

Nie w tym rzecz, aby zająć się statystyką powyższych wyników; jest ich oczywiście za mało. W galwanizerni jest ich jeszcze mniej, bo bardzo rzadko wykonuje się więcej niż 1–2 pomiary w wyznaczonym miejscu i nie obrabia się wyników statystycznie. Nie z powodu niechęci do statystyki, tylko z powodu braku czasu i nie dostrzegania takiej potrzeby. Jednak i nasza niewielka kwerenda sygnalizuje temat do zastanowienia. Wprawdzie rozbieżności dotyczące grubości powłoki nie wydają się dyskusyjne, ale skład powłoki, czyli sztandarowe kryterium jakości powłoki Zn-Ni, to już widoczny gołym okiem problem. Które wyniki są właściwie poprawne? Czy mamy jakkolwiek podstawę do oceny? Czy powiększenie bazy pomiarowej zmniejszyłoby problem, czy – jak sądzi autor – zwiększyło w dwójnasób?

Z teorii pomiarów wiemy, że od pomiaru wymaga się spełnienia dwóch podstawowych warunków: trafności (validity) i rzetelności (liability). Nie mamy podstaw do kwestionowania trafności pomiarów, za którą stoi – jak nam się wydaje – autorytet fizyki. Czym innym jest jednak rzetelność, na którą składa się spektrum zjawisk nie zawsze mających z autorytetem fizyki wiele wspólnego. Rzetelność metody pomiarowej nie jest jednak terminem potocznym, zatem nie chodzi o jakieś nieprawidłowości czy czyjeś zaniedbania tylko o granice stosowalności metody. Może, nie zdając sobie z tego sprawy, wykonując tysiące pomiarów o te granice się ocieramy lub nawet je przekraczamy?

5. Konkluzja i refleksja ogólna

Aspekty jakościowe nie są niewinnym dodatkiem do naszych powłok cynk-nikiel. Naszą produkcję kupuje poważny zleceniodawca wyposażony w wymagania. Często jest nim przedstawiciel światowego koncernu. W relacji zleceniodawca – wykonawca występuje niewygodna dysproporcja, ponieważ żadna polska galwanizernia nie jest tak duża i silna, by rozmawiać z takim zleceniodawcą jak równy z równym. W sytuacji jakościowego sporu stajemy zatem w konflikcie wiedzy (my – galwanotechnicy) z władzą (oni – handlowcy, mechanicy, urzędnicy). Jak taki konflikt rozegrać? Odwołując się do arbitra, czyli instrumentu, któremu poświęciliśmy powyżej nieco za mało uwagi, ale nie był naszym tematem. Niestety, nasz adwersarz ma również taki instrument i – jak widać – może się zdarzyć, że będzie on miał nieco odmienne zdanie na temat jakości naszych wyrobów. Czy jest z tego jakieś wyjście?

Jedno z nich to poszukanie superarbitra, czyli jeszcze lepszego instrumentu. Rzecz jasna takie instrumenty istnieją. Korzystanie z nich proponują liczne placówki naukowo-badawcze. Kilka pomiarów i raport to kilka tysięcy złotych. Naturalnie możemy i sami wyposażyć się w taki przyrząd. Wtedy na stole ustawimy już nie samochód, ale rezydencję szefa. Wątpliwe, żeby się opłaciło. Musimy pozostać przy naszej „suwmiarce”, czyli zwyczajnym X-ray'u.

Wydaje się, że alternatywnym wyjściem byłoby pewne rozsądne poluzowanie kryteriów jakościowych i korzystanie z nich w sposób racjonalny. Po pierwsze, niektóre z parametrów krytycznych mają genezę dość umowną. Zarówno 12,0000% jak 15,0000% to abstrakcje, których, jak widać, nie jesteśmy w stanie poprawnie zmierzyć. Ponadto nie są one zbyt potrzebne, gdyż nie pokrywany ton stali w celu zmieszczenia się w odpowiednich widelkach, tylko w celu nadania im właściwości użytkowych, które potrafimy zmierzyć i w inny sposób. Wprawdzie restrykcyjne parametry trafiły do specyfikacji zleceniodawców i są często przez dyletantów po tamtej stronie przesadnie egzekwowane, ale my, galwanotechnicy, nie możemy nie pamiętać, że każdy parametr techniczny ma swoje granice tolerancji. Jakie one są w omówionym przypadku – oraz rzecz jasna w innych – to kwestia do zbadania. Do zebrania obserwacji, przeprowadzenia testów, opracowania, publikacji i być może umieszczenia w normie.

Nadmierna uległość pojedynczych galwanizerni w zmaganiach ze zleceniodawcami i próbujących rękami swoich technologów dokonywać cudów nad wannami, aby sprostać nieracjonalnym wymaganiom, prowadzi w najlepszym przypadku do wysokich kosztów i redukcji zysków. Może warto byłoby temu zapobiegać działając zespołowo i z udziałem PTG.

* AUROTECH Warszawa

Poprawa jakości pokrywanych wyrobów po zastosowaniu Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) w procesach technologicznych

Elżbieta Rubel



Instalacje podlegające Dyrektywie IPPC [1], a wkrótce Dyrektywie IED [2], są zobligowane do stosowania systemów zarządzania środowiskowego i Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT). Mniejsze zakłady mogą wykorzystywać te systemy w polityce marketingowej, a Najlepszą Dostępną Technikę (BAT) potraktować jako źródło sprawdzonych, technologicznych informacji przy planowaniu wprowadzania innowacji rozwijających firmę.

W Prawie Ochrony Środowiska [3] Najlepsze Dostępne Techniki zostały zdefiniowane jako „najbardziej efektywny 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 ener-

gochłonność 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.

Należy dodać, że z założenia żadne modyfikacje procesów nie mogą skutkować pogorszeniem jakości wyrobów. Wielokrotnie analiza sytuacji i wdrażanie rozwiązań BAT przynosi poprawę jakości wyrobów.

Rodzaje instalacji branży obróbki powierzchniowej wymagające pozwolenia zintegrowanego na mocy Dyrektywy IPPC (z Załącznika I):

Obróbka metali żelaznych:

2.3 c) do nakładania powłok metalicznych z wsadem **ponad 2 tony** surówki na godzinę

Obróbka powierzchniowa metali:

2.6 do powierzchniowej obróbki metali lub tworzyw sztucznych z zastosowaniem procesów elektrolitycznych lub chemicznych, gdzie całkowita objętość wadnian procesowych **przekracza 30 m³**

Obróbka powierzchniowa z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych:

6.7 do powierzchniowej obróbki substancji, przedmiotów lub produktów z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych, o zużyciu rozpuszczalnika **ponad 150 kg na godzinę** lub **ponad 200 ton rocznie**

W Załączniku I podano, że:

- instalacje lub części instalacji stosowanych do prac badawczo-rozwojowych oraz do próbnych badań nowych produktów i procesów nie podlegają Dyrektywie IPPC
- wartości progowe przedstawione w tym załączniku (określające rozmiar instalacji, np. wydajność, moc produkcyjna) odnoszą się zasadniczo do możliwości produkcyjnych lub wydajności produkcji
- jeżeli jeden operator prowadzi kilka przedsięwzięć, objętych tą samą podpozycją (w Załączniku I) w ramach tej samej instalacji lub na tym samym terenie, możliwości produkcyjne takich przedsięwzięć sumują się.

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 Galwanotechniki i Ochrony Środowiska [4]. Dostępne jest już na stronie Ministerstwa Środowiska tłumaczenie BREF STM zatwierdzone przez Komisję Europejską.

Przykłady ogólnych zasad Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) w procesach obróbki powierzchniowej metali, których wprowadzenie może wiązać się bezpośrednio lub pośrednio z poprawą jakości pokrywanych wyrobów:

- redukcja ryzyka powstania awarii, których następstwem może być niekontrolowana emisja do środowiska oraz zepsucie partii wyrobów lub roztworów technologicznych,
- regeneracja, właściwa eksploatacja i inne zabiegi przedłużające czas życia kąpieli oraz zachowujące jej parametry, gwarantujące jakość wyrobów,
- minimalizacja wnoszenia i wynoszenia kąpieli,
- efektywne i ekonomiczne sposoby płukania wyrobów (płuczka eko, płuczki kaskadowe, płukanie wielostopniowe).

Przeglądy literaturowe wykonywane w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej dostarczyły wiele przykładów poprawy jakości wyrobów po zastosowaniu BAT. Oto kilka z nich z terenu Unii Europejskiej:

- zastosowanie procesu ultrafiltracji na elementach ceramicznych, silnie kwaśnych kąpieli wyblyszczających do aluminium, o objętości 12 000 litrów, obniżyło cotygodniową wymianę części kąpieli z 50% do 10 %, zredukowało koszty oczyszczania ścieków

o 90% przy jednoczesnym podniesieniu jakości produkowanych elementów [5];

- dostawca galwanizowanych części budowlanych wysokiej jakości uzyskał podniesienie jakości produkowanych elementów dzięki zastosowaniu systemu dezynfekcji wody płuczającej w obiegach zamkniętych z wykorzystaniem promieniowania ultrafioletowego (UV) [6];
- producent urządzeń chłodniczych zastępując proces fosforanowania stali procedurą nanoceramicznego nakładania powłok konwersyjnych, uzyskał znaczny wzrost odporności powłoki na korozję oraz poprawę jakości powierzchni w wyniku optymalizacji instalacji [7].

Również zastosowanie systemów środowiskowych ISO 14001 lub EMAS, ma wpływ na jakość i zmniejszenie ilości braków, ze względu na cykliczne stosowanie procedur.

Literatura

- [1] Dyrektywa IPPC – Dyrektywa 96/61/WE z 1996 roku po zmianach, w wersji skodyfikowanej 2008/1/WE dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli z 15 stycznia 2008 roku
- [2] Dyrektywa IED – tzw. „nowa dyrektywa IPPC” – Dyrektywa 2010/75/WE w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) z 24 listopada 2010 roku
- [3] Prawo Ochrony Środowiska – tekst jednolity Dz.U. z 2008 r. nr 25, poz. 150
- [4] Rubel E., Tomassi P., Ziółkowski J.: *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) – Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych. Aktualizacja styczeń 2009*, Instytut Mechaniki Precyzyjnej; Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2009
- [5] Metaloberfläche 9/2012, str.54
- [6] Galwanotechnik 0/2011, str. 2093-2098
- [7] Lakiernictwo przemysłowe 5(67)/2010, str. 42-44

Rodzaje anod w procesach cynkowania – anody membranowe

Janusz Łabędź *, Szymon Obrębowski **



1. Wstęp

Prezentując przegląd rodzajów anod stosowanych w procesach cynkowania galwanicznego [Biuletyn Galwanotechnika 25/2013.] świadomie pominąłem anody membranowe, które uznałem za zbyt – jak to określiłem – egzotyczne, by się nimi zajmować w zdecydowanie praktycznym podejściu do tematu. Po upływie roku muszę jednak uznać tę decyzję za błędną. W tym okresie w swojej pracy zawodowej z tematem anod membranowych zetknąłem się w różny sposób kilkakrotnie. Pozostaje przyznać, że to, co przed rokiem wydawało się niewartą wzmianki egzotyczną nowinką, dziś powinno być brane pod uwagę jako alternatywa w nowych projektach.

W Polsce nikt jeszcze anod membranowych w cynkowni nie stosuje, ale w krajach zachodnich istnieje już rynek dostawców tych urządzeń dla różnych branż, w tym dla galwanotechniki. Wobec braku polskich branżowych publikacji dotyczących anod membranowych autorzy uznali za właściwe uzupełnić przegląd o to zagadnienie.

Warto w tym miejscu dodać, że kilka znanych firm galwanotechnicznych zainwestowało w badania i wdrożenie anod membranowych do przemysłowej galwanotechniki duże pieniądze przewidując rozwój zapotrzebowania i idące za tym korzyści. Jest zrozumiałe, że starając się odzyskać kapitał promują swoje dość odmienne rozwiązania podkreślając zalety i korzyści dla użytkowników. Z kolei część firm proponuje rozwiązanie przeciwstawne. Pozostając przy tradycyjnych systemach anodowych firmy te oferują elektrolity o podwyższonej stabilności i odporności na pracę w trudnych warunkach, przekonując, że anody membranowe nie są techniczną koniecznością. Istota rzeczy polega jak zwykle na pieniądzu. Koszty tego zaawansowanego technicznie rozwiązania są na tyle wysokie, że opłacalność anod membranowych w galwanotechnice pozostaje dyskusyjna. W chwili obecnej ich zastosowanie ogranicza się prawie wyłącznie do trudniejszego i bardziej dochodowego procesu nakładania powłok cynk-nikiel. Czas pokaże, czy to zaawansowane rozwiązanie techniczne pojawi się w galwanotechnice w szerszym zakresie. Poniższy artykuł jest z założenia neutralną informacją wstępną pozbawioną intencji reklamowych.

2. Co wnoszą anody membranowe do procesów cynkowania alkalicznego?

Anoda membranowa jest rodzajem anody stałowymiarowej, czyli nierozpuszczalnej, tj. niewzbogacającej elektrolitu w jony nakładanego metalu. Jednak w odróżnieniu od zwykłych anod nierozpuszczalnych anoda membranowa nie generuje tlenu do pracującej kąpeli galwanicznej. Jak pamiętamy z poprzedniej części, w coraz bardziej rozpowszechnionych w przemyśle alkalicznych kąpielach do cynkowania oraz do nakładania powłok stopowych cynk-nikiel zmuszeni jesteśmy przez naturę samych procesów do stosowania anod nierozpuszczalnych. Tymczasem z pracą takich anod wiążą się problemy wynikające z ich szkodliwego wpływu na organiczne składniki elektrolitu. Anoda nierozpuszczalna emituje do kąpeli wielkie ilości tlenu, a rozwinięta aktywna metaliczna powierzchnia anod jest dodatkowo miejscem zachodzenia ubocznych reakcji katalizowanych przez metal, głównie żelazo. Zjawiska te powodują degradację organicznych dodatków oraz szybki wzrost stężenia węglanów. W rezultacie kąpiele ulegają starzeniu się i wymagają podejmowania kosztownych zabiegów regeneracyjnych. Ponadto w kąpielach do nakładania powłok cynk-nikiel w wyniku degradacji i utleniania amin pierwszorzędowych pojawiają się również bardzo niepożądane cyjanki.

Omawiane w poprzedniej części artykułu działania ograniczające negatywny wpływ anod nierozpuszczalnych na kąpiele przez zmianę ich kształtu, rozmiaru, materiału lub struktury powierzchni, można nazwać pasywnymi. W zauważalnym stopniu poprawiają sytuację,

jednak nie eliminują przyczyny problemu. Działaniem aktywnym jest całkowite wyeliminowanie tlenu oraz metalicznej powierzchni anodowej ze środowiska kąpeli i to właśnie oferuje anoda membranowa. W wyniku zastosowania anod membranowych cała kąpiel robocza staje się katolitem, w którym wydziela się jedynie wodór w nieporównanie mniejszym stopniu uszkadzający kąpiel. Wyeliminowanie tlenu z wanny roboczej oznacza również redukcję oparów kąpeli o 50 – 80%. Praktycy cynkownia wiedzą, jakie z tego wynikają korzyści. Uwolniona od tlenu kąpiel pracuje stabilnie i z wyższą wydajnością prądową.

3. Czym technicznie jest anoda membranowa

Anoda membranowa w praktyce oznacza zespolone urządzenie składające się z metalowego rdzenia, czyli właściwej metalicznej anody, membrany, odpowiedniej obudowy i głowicy z przyłączami: elektrycznym oraz hydraulicznymi. Właściwą anodą jest najczęściej pręt, rura lub inny profil wykonany ze stali kwasoodpornej dla anolitu kwaśnego (roztwór kwasu siarkowego) albo z niklu, żelazo-niklu lub grafitu dla anolitu alkalicznego (roztwór wodorotlenku sodu), umieszczony wewnątrz urządzenia i zaopatrzony w przyłącze elektryczne. Membrana, czyli ta część urządzenia, która decyduje o jego wyjątkowych właściwościach, to specjalnie dobrana polimerowa folia tworząca półprzepuszczalną barierę dla składników elektrolitu. Obudowa wewnętrzna anody jest konstrukcją z tworzywa, na której rozpięta jest membrana w sposób zapewniający szczelność, obudowa zewnętrzna nadaje urządzeniu sztywność i chroni membranę przed uszkodzeniem. Zwykle jest to konstrukcja cylindryczna, jednak spotkać można również konstrukcje panelowe. Anoda wyposażona jest w przyłącza hydrauliczne, którymi podłączona jest węzami do zbiornika z anolitem zaopatrzonego w pompy cyrkulacyjne oraz urządzenia pomocnicze.

4. Podstawowe mechanizmy membranowe

Membrana rozdzielająca elektrolit anodowy (anolit) i katodowy (katolit), stanowi barierę dla określonych składników roztworu, pozwalając na zróżnicowanie składników roztworów po obu jej stronach. Obok odpowiedniej dla danego procesu galwanicznego stabilności chemicznej materiału membrany, podstawowym wymaganiami dotyczącym membran stosowanych w galwanotechnice jest to, że muszą one cechować się możliwie wysokim przewodnictwem elektrycznym. W praktyce warunek ten spełniają membrany, przez które możliwa jest migracja przynajmniej części jonów znajdujących się w roztworze.

Najszerzej wykorzystywanymi do budowy anod membranowych są tzw. membrany porowate oraz membrany jonowymiennie. Oba typy membran cechują się odmienną strukturą i budową chemiczną oraz, co z tego wynika, mechanizmem separacji składników roztworu.

Membrana porowata działa według mechanizmu sitoowego. Rozdziela na membranie następuje względem cząstek większych niż rozmiary porów (zwykle w zakresie dziesiątek nanometrów do pojedynczych mikrometrów).

Zastosowanie anod ze specjalną polimerową membraną o kontrolowanej, mikroporowatej strukturze w kąpielach Zn oraz Zn-Ni zapobiega rozprzestrzenianiu się pęcherzyków gazowego tlenu do katolitu. Odpowiednie dobranie membrany mikroporowatej pozwala również na odseparowanie od anolitu relatywnie dużych cząsteczek organicznych przy zachowaniu swobodnego przepływu jonów elektrolitu podstawowego oraz wody.

Drugi typ membran, stosowany do konstrukcji anod membranowych, stanowią tzw. membrany jonowymiennie. Ze względu na zwartą, nieporowatą budowę cechują się nieprzepuszczalnością dla gazowego tlenu oraz szerokiego spektrum molekuł organicznych. Są jednak przepuszczalne dla wody oraz części jonów znajdujących się w roztworze. Głównym składnikiem tego typu membran, zapewniającym separację, są tzw. polimery jonowymiennie. Cząsteczki polimerów jonowymiennych zawierają grupy funkcyjne o charakterze jonowym, związane z głównym łańcuchem polimerowym. Grupę funkcyjną posiadającą charakter jonowy, związaną kowalencyjnie z łańcuchem polimeru nazywamy jonem własnym. Komplementarne do jonów własnych przeciwjony zamknięte są w objętości polimeru tworząc tzw. roztwór wewnętrzny.

Zanurzenie membrany jonowymiennnej w roztworze elektrolitu powoduje, że polimer jonowymienny zaczyna przyjmować wodę, która jest transportowana do jego wnętrza razem z jonami zewnętrznego roztworu elektrolitu otaczającego membranę. Proces ten dąży do równowagi na drodze uwalniania przeciwjonów z roztworu wewnętrznego do roztworu zewnętrznego. Swoista wymiana jonów pomiędzy roztworem we wnętrzu oraz na zewnątrz polimeru jonowymiennego stanowi istotę mechanizmu działania membrany. W przypadku gdy łańcuch polimeru jonowymiennego tworzącego membranę zawiera ujemnie naładowane jony własne, będzie on wymieniać dodatnio naładowane przeciwjony. Polimer taki nazywamy kationowymiennym. Gdy wymienia aniony, nazywamy go polimerem anionowymiennym.

W pracującym układzie roboczym z anodą membranową kationowymienną migracja kationów poprzez membranę będzie relatywnie niezaburzona, podczas gdy migracja anionów będzie znacznie spowolniona ze względu na działanie pola elektrycznego ujemnie naładowanych jonów własnych polimeru kationowymiennego. Efekt ten pozwala na zróżnicowanie składu elektrolitowego katolitu i anolitu.

Anody z membranami kationowymiennymi są obecnie stosowane w procesach alkalicznych Zn-Ni. Obok funkcji separacji gazowego tlenu, obserwujemy korzyści wynikające z selektywnego blokowania transportu ligandów aminowych obecnych w katolicy do przestrzeni anodowej. Dzięki temu uzyskujemy m.in. wyeliminowanie z kąpeli cyjanków, które są jednym z produktów anodowego utleniania amin w środowisku alkalicznym.

Opisane procesy stanowią jedynie zarys podstawowych mechanizmów membranowych. W praktyce mechanizmy działania anod membranowych mogą wykazywać znaczną złożoność w zależności od technologii wykonania membrany oraz parametrów samego procesu galwanicznego.

5. Jak całość pracuje?

Odseparowany dokładnie membranami od kąpeli roboczej anolit stanowi zwykle około 20% objętości katolitu. Wypełnia anody i cyrkuluje w wymuszonym pompami obiegu między anodami oraz wspólnym zbiornikiem retencyjno-procesowym. Dopiero w zbiorniku następuje ewakuacja tlenu odebranego przez anolit od każdej anody. Poprzez zbiornik odbywa się kontrola składu i parametrów anolitu. Cały system może spełniać jeszcze dodatkowe funkcje, których wachlarz zależy od możliwości membran i dodatkowego oprzyrządowania. Jedną z najprostszych jest funkcja regulacji temperatury pracy kąpeli w formie chłodzenia lub ogrzewania. W bardziej zaawansowanych systemach anolit pozwala uwalniać kąpiel ze zbędnych soli balastowych: węglanów i siarczanów, co jest technicznie łatwiejsze i nie prowadzi do strat kąpeli.

Poza opisaną powyżej specyficzną funkcją elektrochemiczną anody membranowe muszą spełniać pozostałe typowe funkcje anod: elektryczną i geometryczną. Wymaga to odpowiedniego podłączenia do szyn anodowych i rozmieszczenia w wannie. Ponieważ anody membranowe podwyższają napięcie pracy oraz nie mogą być zbyt mocno obciążone prądowo, ilość anod w wannie jest zwykle większa niż anod tradycyjnych. Biorąc pod uwagę konieczność połączenia każdej anody ze zbiornikiem anolitu, w przypadku większej linii galwanicznej można mówić o dość skomplikowanym systemie wspomagającym jej pracę.

6. Korzyści z zastosowania anod membranowych

Dostawcy i użytkownicy anod membranowych wskazują na następujące technologiczne korzyści wynikające z wdrożenia tego systemu anod membranowych:

- znaczne wydłużenie efektu „świeżej kąpeli”, czyli praca z wyższą wydajnością prądową i lepszymi parametrami powłok przy wyraźnym zmniejszeniu zużycia dodatków, co wiąże się z oszczędnościami na chemii galwanicznej,
- zmniejszenie lub nawet eliminacja potrzeby usuwania węglanów lub/i siarczanów z kąpeli roboczej, czyli oszczędność na dodatkowych urządzeniach i obsłudze,
- wydajne zmniejszenie oparu nad kąpielą, stąd zmniejszenie obciążenia instalacji wyciągowych i istotne oszczędności na jej konserwacji i obsłudze, a nawet na rozmiarach samej instalacji na etapie projektowania,
- w kąpielach do nakładania powłok cynk-nikiel całkowity brak cyjanków, co uwalnia od problemów z neutralizacją zużytych kąpeli, regeneratów lub zateżonych popłuczyn oraz od zainteresowania instalacją ze strony służb sanitarnych lub ochrony środowiska.

7. Wady rozwiązań membranowych

Podstawową wadą systemu jest jego wysoki koszt w praktyce eliminujący anody membranowe z nakładania zwykłych powłok cynkowych, gdzie alternatywą bywa zwykły arkusz blachy stalowej. Wydaje się, że obecnie opłacalność tego rozwiązania ogranicza się praktycznie wyłącznie do nakładania powłok cynk-nikiel z kąpeli al-

kalicznych w dużych instalacjach. Trzeba jednak zauważyć, że ceny anod membranowych z roku na rok stają się „przyjaźniejsze” i jest być może kwestią czasu, gdy pojawią się one w zwykłych elektrolitach alkalicznych. Nie są to już ceny znacząco odbiegające od cen dobrze wykonanych anod typu MMO lub z platynowanego tytanu, do których galwanotechnika zdążyła już się przyzwyczaić. Pamiętać jednak trzeba, że drogie anody typu MMO nie wymagają dodatkowej kosztownie oprzyrządowanej instalacji obsługującej system.

Użytkownicy anod membranowych zgłaszają jednak problemy i ograniczenia natury technicznej, z których wynika, że membrany nie są zbyt trwałe w przemysłowej eksploatacji. Są bardzo wrażliwe na uszkodzenia mechaniczne oraz dość wrażliwe na niektóre rodzaje zanieczyszczeń występujących w kąpielach i na złą jakość wody. Niestety, niewiele dotąd na ten temat wiadomo.

Niewątpliwą techniczną wadą rozwiązania jest znaczny stopień komplikacji, co oznacza specjalistyczną obsługę i konserwację. Ponadto anody wraz z towarzyszącą instalacją zajmują relatywnie dużo miejsca w wannie oraz w jej otoczeniu. Problem ten byłby mniejszy, gdyby wykorzystanie anod membranowych uwzględniono na etapie projektowania linii. W istniejących liniach znalezienie miejsca na nową instalację byłoby często niemożliwe.

8. Rozszerzenie tematu na inne procesy galwaniczne i perspektywy

Anody nierozpuszczalne spotykamy w galwanotechnice również poza cynkowaniem. Są standardem w galwanotechnice metali szlachetnych i w procesach chromowania, pojawiają się sporadycznie i w innych okolicznościach. Niekiedy stosujemy je pomocniczo w celu zapobieżenia wzrostowi stężenia metalu w kąpielach (np. niklu lub miedzi) lub w celu usunięcia metalu z elektrolitu (odzysk). Poza tradycyjnym chromowaniem, we wszystkich przypadkach uboczny wpływ anod na kąpiele, znany z cynkowania i opisany powyżej, stanowi mniejszy lub większy problem techniczny. Warto byłoby zapytać, czy w tych procesach mogłyby pracować z anody membranowe. Wydaje się, że wyjąwszy trady-

cyjne chromowanie – we wszystkich procesach, tym bardziej, że ich alternatywą są zawsze anody wykonane z kosztownych materiałów.

Idąc dalej, warto zastanowić się, czy galwanotechnika mogłaby w przyszłości w ogóle zrezygnować z tradycyjnych anod rozpuszczalnych oraz nierozpuszczalnych na rzecz anod membranowych. Pomijając zagadnienia ekonomiczne obecnie decydujące o rodzaju stosowanych rozwiązań, nie widać zasadniczych ograniczeń. Pozostając przy procesach cynkowania moglibyśmy przykładowo rozpatrzyć technologię cynkowania w kwaśnej kąpeli chlorkowej lub siarczanowej z zastosowaniem anod membranowych. Kąpiel zasilana byłaby stężonym roztworem soli cynku – chlorku lub siarczanu. Przy pracy w temperaturze powyżej 40° C nadmiar wody podlegałby odparowaniu i nie stanowiłby technicznego problemu. Nie istniałaby potrzeba uzupełniania stanu anod ani problemy związane napięciem, z kosztami tytanowymi, workami anodowymi czy związanej z tym obsługi, co jest istotnym ograniczeniem w dużych automatach. Zużycie dodatków byłoby znacznie obniżone, a kąpiel pracowałaby z większą szybkością ze względu na podniesioną temperaturę i efekt świeżości. W chwili obecnej nie wiemy, czy powyższa wizja nie pomija jakichś istotnych ograniczeń, związanych np. z kontrolą stężenia chlorków w kąpeli chlorkowej czy siarczanów w kąpeli siarczanowej przez membrany. Wymagałoby to przebadania.

9. Zakończenie

Autorzy proszą o wyrozumiałość za skróty i możliwe niedociągnięcia, które z powodu braku dostępu do szczegółowych materiałów handlowych oraz instrukcji technicznych producentów, musiały pojawić się w powyższej informacji. Uznaliśmy jednak, że w przypadku zainteresowania poruszonym tematem, braku można będzie nadrobić w kolejnym podejściu do zaprezentowanego zagadnienia.

* AUROTECH Warszawa

** Instytut Energetyki – Instytut Badawczy, Warszawa

Mechaniczne metody przygotowania powierzchni pod powłoki galwaniczne

Marek R. Brzezinski *

1.1. Wstęp

Z opracowaniu tym omówione będą tylko mechaniczne metody przygotowania (obróbki) powierzchni wyrobów pod powłoki galwaniczne zarówno z metali jak i tworzyw sztucznych.

W omawianych metodach stosowana jest zarówno ręczna obsługa maszyn technologicznych – wymagane są wówczas od operatora zdolności manualne i doświadczenie, jak również zmechanizowane lub zautomatyzowane

systemy – niewymagane są wówczas nadzwyczajne kwalifikacje, czy doświadczenia operatora.

Jednak w obu przypadkach niezbędne jest gruntowne przygotowanie procesu technologicznego – rozumiemy tu dobór odpowiednich materiałów ściernych i polerskich odpowiednio do maszyn technologicznych.

Materiałami tymi mogą być:

- taśmy (pasy) szlifierskie, krążki szlifierskie, tarcze polerskie, polerskie pasty stałe lub płynne;



- kształtki szlifierskie lub polerskie, koncentraty chemicznych płynów wspomagających;
- sypkie materiały ścierne.

Przy doborze materiałów technologicznych do dysponowanego parku maszynowego niezbędne jest znaczne doświadczenie praktyczne (w tym znajomość ofert specjalistycznych firm), zaś niesłuchanie pomocne (i oszczędzające znaczne nakłady czasu i środków) są wstępne próby technologiczne – zapewniają one wybór wariantu optymalnego zarówno ze względu na efekt techniczny, ekonomiczny jak i skutków z punktu widzenia ochrony środowiska. Niekiedy wnioskiem z takich prób jest informacja o konieczności zakupu nowej maszyny, a w „najłżejszym” przypadku całkiem nowych środków technologicznych.

Zawsze należy stawiać pytanie: jak dobra powinna być obróbka mechaniczna? Oznacza to: jaka powinna być ostateczna chropowatość i połysk? Czy jest konieczny „lustrzany” połysk i chropowatość o parametrze R_a poniżej $0,05 \mu\text{m}$? Czy to jest potrzebne dla późniejszej obróbki galwanicznej?

Za tymi pytaniami kryją się koszty mechanicznego przygotowania powierzchni przeciwko kosztom nałożenia powłoki galwanicznej.

Należy również zwrócić uwagę czy interesuje nas gładkość (definiowalna i mierzalna) czy połysk (również mierzalny), a obie właściwości nie pokrywają się całkowicie, choć są bardzo często potocznie utożsamiane.

1.2. Specyfika miejscowego przygotowania podłoża

W produkcji masowej czy wielkoseryjnej bardzo rzadko stosuje się miejscowe oczyszczenie czy wygładzenie podłoża przed nałożeniem powłoki lakierowej czy galwanicznej, najczęściej obróbce mechanicznej podlegają całe detale/elementy, bez wyróżniania fragmentów, które mają być pokrywane całe lub częściowo.

W przypadku wymagania mechanicznego oczyszczenia tylko fragmentu powierzchni elementu szczególnego znaczenia nabierają ręczne lub półautomatyczne stanowiska pracy.

Może to być szlifowanie taśmowe lub tarczowe, polerowanie tarczowe oraz specyficzna obróbka strumieniowo – ścierna (omawiana później).

Przy obróbce renowacyjnej w/w metody mechanicznej obróbki powierzchni mogą stanowić również narzędzie kontrolne dla nałożonej powłoki, gdyż w przypadku słabo przylegającej powłoki galwanicznej, przy obróbce mechanicznej następuje łuszczenie się powłoki.

2.1. Szlifowanie taśmowe i tarczowe

Szlifowanie taśmowe jest najlepiej znanym przez „praktyków” obszarem obróbki mechanicznej.

Istotą doboru materiału technologicznego, jakim jest taśma (lub tarcza), jest wybór stopniowania wielkości ziarna oraz liczba stopni obróbki. Zazwyczaj stosuje się dwa lub trzy „uziarnienia” pasa (np. „120”, „240”, „600”) z założeniem osiągnięcia ostatecznej gładkości i połysku w czasie polerowania tarczowego. Dotyczy to zarówno obróbki stali niestopowej jak i nierdzewnej.

Również powinny być interesujące urządzenia zapewniające wstępną (np. trzy stopniową) obróbkę szlifowaniem półwyrobów. Głównie dotyczy to rur (zarówno okrągłych jak i wielokątnych) o długościach np. 3–6 m lub blach o szerokości do 1 m. Takie wstępne mechaniczne przygotowanie znacznie skraca czas i zmniejsza koszty ostatecznej obróbki wykańczającej przed nałożeniem powłoki galwanicznej. Obecnie można takie półwyroby kupić u wyspecjalizowanych dostawców.

Typowym rozwiązaniem dla obróbki mechanicznej rur (lub prętów, drutów) jest przelotowe szlifowanie i polerowanie – zwykle pierwsze trzy głowice uzbrojone są w pasy ścierne o stopniowanej granulacji, zaś ostatnią jest głowica wyposażona w tarczę polerską – zazwyczaj płynna pasta polerska podawana jest na nią przez specjalny system natrysku.

Do wyrobów o dużych gabarytach stosowane są narzędzia poruszane ręcznie z obrotową tarczą napędzaną silnikiem elektrycznym lub pneumatycznym. Interesującymi przykładami takich zastosowań jest obróbka kadłubów łodzi (żaglowych lub motorowych), zewnętrznej powierzchni metalowych wanien wysokiej jakości, powierzchni umywalk, itp. wyrobów.

2.2. Polerowanie tarczowe

Równie (pozornie) dobrze znane jest polerowanie tarczowe. Niestety często znajomość tego ogranicza się do stosowania filcowej „planszajby” i np. „zielonej pasty” (najlepiej „tłustej”).

Tak jak w przypadku szlifowania, optymalne jest stopniowanie obróbki. Oznacza to zarówno stosowanie tarcz o różnej twardości (impregnacja, stopień przeszywania) jak i różnego materiału samej tarczy (różne bawełny, sizal, itp.). Zwykle stosowane są dwie różne tarcze i dwie różne pasty.

Tak jak poprzednio, optymalny efekt można uzyskać przeprowadzając wstępne próby na różnych kombinacjach past i tarcz polerskich. Bardzo ważne przy procesie

doboru materiałów technologicznych jest korzystanie, w miarę możliwości, z próbek o zbliżonym do siebie i typowego „prawdziwego” stanu z poprzedniego procesu.

W ustalonym już procesie niewskazane jest stosowanie różnych past polerskich na jednej tarczy – jakkolwiek jest to możliwe w przypadku obróbki przez doświadczanego „polerownika”. W przeciętnych warunkach do jednego typu tarczy powinna być „przypisana” jednego typu pasta.

2.3. Materiały technologiczne do szlifowania i polerowania

Pod pojęciem materiały technologiczne rozumiemy tu po pierwsze taśmy (pasy ściernie), gdzie ziarno ściernie z różnych materiałów o różnej granulacji i ilości warstw jest naklejone na powierzchnię materiału – może to być bawełna, bawełna z domieszkami poliestru lub tkanina tylko poliestrowa.

Należy zwrócić uwagę, że producenci tych materiałów wyraźnie zaznaczają, który typ nośnika jest odpowiedni do rodzaju metalu i obecności cieczy w czasie obróbki (szlifowanie z udziałem chłodziwa). Rodzaj nośnika rzutuje na elastyczność taśmy, jej wytrzymałość i trwałość.

Po drugie stosowane są krążki szlifierskie, zależnie od obrabianego materiału, podobnie jak taśmy podłoże może być: bawełniane, poliestrowe albo wręcz papierowe.

Zastosowanie tarczy z konkretnym podłożem zależy od możliwości i potrzeby stosowania wody do spłukiwania produktów ściernia.

Tarcze ściernie stosowane są zwykle dla przedmiotów/elementów o dużych gabarytach – konieczność stosowania narzędzi poruszanych ręcznie. Dobrym przykładem są tu korpusy łodzi motorowych i żaglowych lub np. fronty tramwajów – wykonywane z laminatów z żywicy poliestrowych.

Po trzecie są to pasty stałe występujące w postaci sztabek o okrągłym lub prostokątnym przekroju, najczęściej o wymiarach około fi./kw. 50 x 250 mm i masie około 0,7–1,0 kg. Zwykle poszczególne typy różnią się istotnie kolorem: pasty o największych właściwościach szlifierskich mają kolor ciemny (np. ciemny brąz) zaś pasty wyblyszczające są zwykle białe lub inny jasny odcień. Zwykle w pastach o kolorze zielonym stosowany jest tlenek chromu (staąd kolor).

Należy zwrócić tu uwagę, że użytkownik nie powinien się sugerować tylko kolorem, gdyż produkty różnych firm o podobnym kolorze mogą mieć zupełnie inne właściwości użytkowe.

Jako nośnik ziarna ściernego zwykle stosowane są zestalone tłuszcze zwierzęce, w innych przypadkach są to tłuszcze pochodzące z odpadów ropy naftowej. Rola tłuszczu, jako nośnika ziarna jest istotna, a szczególnie właściwości użytkowe takie, jak: rozrzedzenie pod wpływem temperatury przy pracy, zapach lub nawet dymienie, podatność na mycie po zaschnięciu.

Zwykle pasty, w których nośnikiem ziarna są substancje ropopochodne określane są jako „suche”, mniej podatne na rozgrzewanie, lecz niezaprzeczalnymi ich zaletami są: znacznie mniejsze stężenie nieprzyjemnych zapachów oraz znacznie łatwiejsze mycie z pozostałości zaschniętych resztek pasty – zwykle wystarczająca jest ciepła woda z dodatkiem detergentów. Kwestia „suchości” możliwa jest do regulowania poprzez stosowanie dodatkowej pasty natłuszczającej (bardzo dobrej również do wydłużania pracy pasów ściernych).

W przypadku niektórych past produkowanych na podstawie tłuszczów zwierzęcych w wielu przypadkach konieczne jest mycie z resztek pasty przy pomocy rozpuszczalników, szczególnie dokuczliwe jest to po jednym lub kilku dniach po operacji polerowania.

3.1. Obróbka wibrościerna

Obróbka wibrościerna lub inaczej obróbka luźnymi kształtkami (występuje również kilka innych nazw potocznych) jest zmechanizowaną metodą obróbki powierzchni dobrze znaną od wielu lat, mimo tego nadal ta technologia jest rozwijana przez stosowanie nowych rozwiązań dotyczących kształtek i płynów wspomagających obróbkę.

Od wielu lat stosowane urządzenia wibracyjne niewiele się zmieniają – idea pozostaje ta sama, a generalnie skupiono się na rozwoju urządzeń towarzyszących pozwalających mechanizować pracę.

Czasem spotykane są jeszcze urządzenia bębnowe (rotacyjne) lub kielichowe – traktowane są, jako urządzenia przestarzałe, ale niekiedy są niezastąpione.

Stosowanie osprzętu do urządzeń wibracyjnych ma na celu zatrudnianie przy obsłudze pracowników o niewielkich umiejętnościach manualnych, więc obniża to koszty obsługi/obróbki.

W związku z tym najwięcej odpowiedzialnej pracy jest przy opracowywaniu procesu. Oznacza to wnikliwy dobór: kształtek obróbkowych (szlifierskich lub polerskich), wspomagających płynów technologicznych, sposobu suszenia, (jeśli jest to konieczne) oraz czasami pomijany problem utylizacji ściętek po tej obróbce.

Zawsze wytypowanie powyższych parametrów technologicznych (kształtki, płyn, czas) poprzedzone jest wieloma próbami technologicznymi, które w rezultacie mogą nie przynieść spełnienia niesprecyzowanego oczekiwania klienta.

Jednak w większości przypadków metoda obróbki wibrościerniej jest wystarczająca a nawet pożądana przed obróbką galwaniczną dzięki jej niezaprzeczalnym zaletom. Są nimi: duża wydajność, uzyskanie jednocześnie kilku efektów technicznych: odtłuszczenie, wygładzenie, zaokrąglenie ostrych krawędzi, łatwość mechanizacji.

Metoda ta oczywiście posiada swoje ograniczenia, którymi są: wielkość przedmiotów (masa, gabaryt), wrażliwość na ewentualne drobne zgniecenia ostrych krawędzi, możliwy do uzyskania połysk.

3.2. Materiały technologiczne

Jak wcześniej wspomniano pierwszym z nich są nimi kształtki obróbkowe, w zależności od stanu wyjściowego i oczekiwanego rezultatu, są to specjalnie produkowane elementy o różnych (zależnych od typu) własnościach szlifierskich i w związku z tym różnych własnościach polerskich. Niezwykle istotny jest „kształt kształtki”, który musi być dobrze dopasowany do konfiguracji powierzchni obrabianego elementu. Zwykle kłopotliwe są nieprzelotowe otwory, trudno dostępne wgłębienia, itp.

W przeciętnych warunkach stosuje się do jednego typu przedmiotu obróbkę w jednym rodzaju kształtek (najlepiej by pasowały również do wielu innych detali), rzadziej spotykane są również odróbki dwustopniowe (dwa typy kształtek – szlifujące i polerujące).

Stosowane kształtki praktycznie są produkowane w dwóch rodzajach: o spoiwie z żywicy tworzywa sztucznego lub o spoiwie ze spieku ceramicznego. W obu rodzajach stosowane są specyficzne ziarna ściernie (różne wielkości i skład chemiczny). Spotykane są również kształtki porcelanowe, szklane i metalowe.

Drugim, równie istotnym materiałem technologicznym, jest roztwór wodny koncentratu chemicznego (detergentowego) wspomagającego mechaniczne działanie kształtek. Zazwyczaj typ koncentratu dopasowywany jest do typu materiału obrabianego detalu oraz oczekiwanej funkcji: do szlifowania czy do polerowania/wyblyszczania, czasami o pośrednich własnościach. Istotnym wskaźnikiem doboru płynu technologicznego jest zapewnienie czasowej odporności korozyjnej powierzchni przedmiotu po obróbce (bez suszenia lub z suszeniem) – zależy to od organizacji procesu produkcyjnego. Oczywiście jest, że dobre czasowe pasywowanie powierzchni, suszenie i przechowywanie powoduje znaczny łączny wzrost kosztów operacji przygotowania powierzchni.

Jak i w poprzednich przypadkach zazwyczaj najlepszym rozwiązaniem jest wykonanie szeregu prób technologicznych pozwalających przedstawić klientowi/użytkownikowi różnych wariantów końcowych.

4. Obróbka strumieniowo-ścierna

Obróbka ta jest stosunkowo rzadko stosowana jako metoda przygotowania powierzchni pod powłoki galwaniczne (przecież „piaskowanie” psuje powierzchnię), jednak pojawiły się metody strumieniowo-ściernie, które mogą być użyteczne pod wieloma względami. Różnią się one zasadniczo od typowej obróbki najczęściej jednokrotnym stosowaniem ziarna obróbkowego, które po zderzeniu z powierzchnią obrabianą ulega częściowemu lub całkowitemu rozpadowi.

Stosowanie poniżej opisanych metod ma szczególne znaczenie przy obróbce materiałów stosunkowo miękkich: stopy aluminium, miedzi, magnezu, itp.

Metody te dostępne są w Polsce: jako urządzenia, materiały technologiczne oraz w formie usługowej.

Metodami tymi są:

- oczyszczanie kwaśnym wodorowęglanem sodowym (na sucho lub mokro),
- oczyszczanie tzw. „suchym lodem” (zestaloną dwutlenkiem węgla),
- oczyszczanie ziarnem zbożowym lub granulatem z tworzywa sztucznego.

Powyższe metody stosują materiał ścierny / obróbkowy tylko raz, więc nie ma możliwości zwracania zanieczyszczeń na oczyszczaną powierzchnię, zaś odpady „ścierniwa” są nieistotne z punktu widzenia ekologii.

Jest za to również istotne z punktu widzenia przeniesienia zanieczyszczeń powstałych podczas obróbki do kąpiel galwanicznych.

Alternatywnym rozwiązaniem w tej obróbce jest stosowanie kulek szklanych, jako ścierniwa obróbkowego, szczególnie o małych granulacjach poniżej 100 µm. Ścierniwo takie, podobnie jak omawiane powyżej, umożliwia oczyszczenie powierzchni przy niewielkiej zmianie chropowatości, ale przy prawdopodobnie widocznej zmianie połysku.

5. Wnioski

1. Dopasowanie technologii mechanicznego przygotowania powierzchni pod powłoki galwaniczne zazwyczaj wymaga przeprowadzenia prób technologicznych zadowalających zleceniodawcę,
2. Przeprowadzenie prób jest zwykle uciążliwe i czasochłonne, ale w dłuższych odcinkach czasu stosowania wybranej technologii jest ekonomiczne,
3. Zazwyczaj analityczny, cyfrowy opis wymaganej powierzchni nie odzwierciedla do końca oczekiwań zleceniodawcy – teoretycznie powinien on wskazywać metodę przygotowania, (ale to tylko moje pobożne życzenia),
4. Istotne jest przewidywanie przez zleceniodawcę minimalnych warunków technicznych przed nałożeniem powłoki elektrochemicznej, może to ograniczyć koszty wytwarzania,
5. Wybór środków technologicznych przez zleceniodawcę musi uwzględniać zarówno koszty eksploatacyjne i skutek obróbki, ale również koszty utylizacji odpadów,
6. Ważnym elementem jest przewidywanie losów odpadów z obróbki przygotowania powierzchni: filtracja, sedymentacja, itp.

6. Zakończenie

Instytut Mechaniki Precyzyjnej obecnie oferuje wykonanie instrukcji technologicznych dla powyżej opisanych wytycznych technologicznych dla mechanicznej obróbki powierzchniowej.

Posiadamy również możliwości wykonania prób technologicznych niewielkich ilości detali jak i wykonania obróbki serii detali oraz możemy wykonać dobór odpowiednich do zadania urządzeń i środków technologicznych.

* Instytut Mechaniki Precyzyjnej



Elektropolerowanie stali chromowo-niklowej w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych

Paweł Lochyński *

Abstract: *This work presents a study of pickling and electropolishing processes in laboratory and industry practice. The aim of this study was to define recommended process parameters: current density, machining time and bath temperature. Moreover, electrolytes gradually are enriched in the ions of iron, chromium and nickel in proportions of Fe:Cr: Ni = (70-75):(17-21):(3-8) as the result of stainless steel anodic dissolution. This outcome indicates the dominant influence of iron contamination in the bath. Long-lasting bath exploitation requires the development of methods for correction of the bath composition. Correction procedure was discovered and implemented in the industry practice and the effectiveness of this method are presented in this work. Finally, in this paper the effects of surface finish on the corrosion resistance of the 304 stainless steel were studied. Pickled and electropolished samples in laboratory and industry practice shows similar pitting potentials (E_{pit}) in the solution of 0.5M NaCl. Electropolishing significantly improves resistance to pitting corrosion for as-received samples $E_{pit} = 0.3 V_{SCE}$ and increased to about $E_{pit} = 0.5 V_{SCE}$ after electropolishing process. Chemical etching moves E_{pit} to $0.4 V_{SCE}$.*

Keywords: *electropolishing, pickling, stainless steel, bath exploitation, pitting corrosion, surface roughness*

1. Wstęp

Elektropolerowanie (elektrolityczne polerowanie) jest procesem anodowego roztwarzania materiału. W wyniku tego procesu następuje wygładzenie powierzchni materiału i znacząca zmiana topografii powierzchni. Ostre wierzchołki nierówności powierzchni w znacznym stopniu zostają wygładzone, co przy jednoczesnym obniżeniu chropowatości powierzchni ma wpływ m.in. na zmniejszenie współczynnika tarcia, zwiększenie połysku oraz ułatwienie procesu mycia instalacji przemysłowych. W praktyce przemysłowej najczęściej elektropolerowanymi elementami ze stali chromowo-niklowych (17-26% Cr oraz 6-26% Ni) są różnego rodzaju zbiorniki i fragmenty instalacji technologicznych dla przemysłu spożywczego, farmaceutycznego i chemicznego, jak również implanty oraz elementy infrastruktury medycznej. Elektropolerowane są również elementy o specjalnym przeznaczeniu jak np. komory pneumatyczne, korpusy pomp próżniowych, elementy przemysłu lotniczego [1]. Możliwość obróbki powierzchniowej nawet bardzo skomplikowanych geometrycznie kształtów oraz szerokie spektrum zastosowania stali chromowo-niklowych powoduje, że w ciągu jednego roku w zakładach przemysłowych zajmujących się elektrochemiczną obróbką stali chromowo-niklowych elektropoleruje się tysiące różnego rodzaju elementów.

Efekt końcowy procesu elektropolerowania uzależniony jest od wielu czynników m.in. rodzaju i kształtu elektropolerowanego materiału, gęstości prądu, czasu i temperatury procesu, czynników hydrodynamicznych, pojemności i kształtu elektrolizera, wielkości katod, odległości między anodą i katodami, przestrzennego ułożenia anody [2, 3, 4]. Hryniewicz i Buhlert [3, 4] zgodnie stwierdzają, że skład kąpiel i parametry procesu muszą być każdorazowo optymalizowane dla wybranego rodzaju i gatunku materiału. Należy również uwzględnić

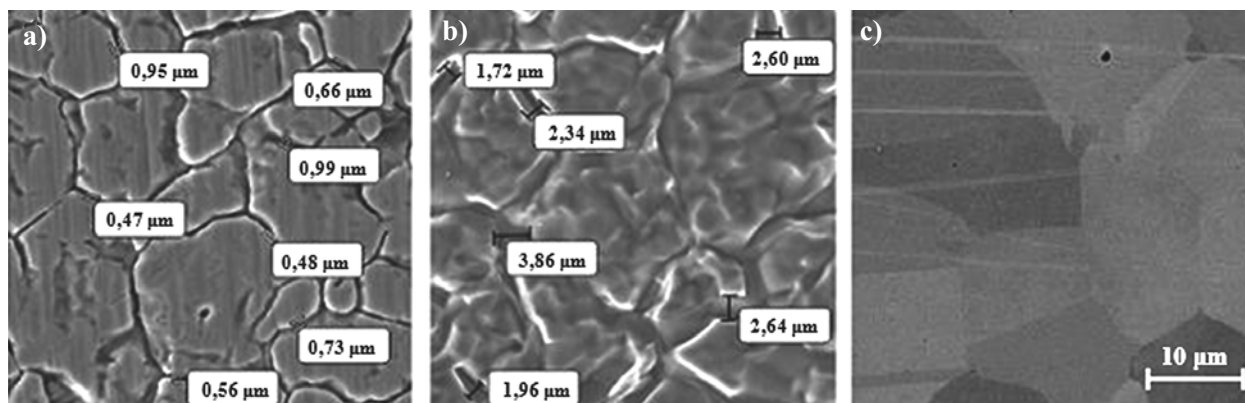
sposób wytwarzania materiału oraz przygotowanie powierzchni przed procesem. Znaczącą różnicę zaobserwować można przy elektropolerowaniu stali chromowo-niklowych zimno- i gorącowałcowanych w procesie produkcyjnym. Determinujący wpływ na ostateczny efekt procesu elektropolerowania mają cztery czynniki: skład elektrolitu, gęstość prądu, czas procesu oraz temperatura procesu. Znajduje to potwierdzenie w próbach optymalizowania elektropolerowania przez naukowców z całego świata [5-11]. Przemysłowe procesy polerowania elektrochemicznego stali nierdzewnych realizowane są w obszarze intensywnego powstawania tlenu na elektrodzie, czyli dla gęstości prądu od 5 do 60 A/dm². Mimo, że z ekonomicznego punktu widzenia duża część energii tracona jest wówczas na reakcję tworzenia gazowego tlenu, to jednak w tym obszarze można uzyskać najlepszy efekt elektropolerowania. Nadmierne wydzielanie się tlenu prowadzi do ekranowania powierzchni stali i dlatego niezbędne jest zapewnienie dobrych warunków szybkiego odprowadzania gazu.

2. Materiały

Materiałem stosowanym do badań była stal 304 zimnowałcowana o wykończeniu powierzchni 2B. Wszystkie próbki do badań były wycięte z jednego arkusza blachy. Proces trawienia realizowano w kąpielach zawierających kwas fluorowodorowy(I) oraz kwas azotowy(V), a głównymi składnikami kąpeli do elektropolerowania były stężone kwasy siarkowy(VI) i fosforowy(V).

3. Metody badawcze

Do pomiaru chropowatości powierzchni zastosowano profilometr SurfTest SJ-301 firmy Mitutoyo. Urządzenie to umożliwia wskazanie parametrów chropowatości w następujących zakresach: od 0,01 μm do 75 μm dla parametrów Ra i Rq oraz od 0,02 μm do 300 μm dla Rz.



Rys. 1. Powierzchnia stali 304: a) po odtłuszczeniu acetonem, b) po trawieniu chemicznym, c) po elektropolerowaniu; (SEM – na zdjęciach a i b podano szerokości granic międzyziarnowych).

Dla wybranych próbek wykonano zdjęcia mikrostruktury powierzchni obserwowane pod mikroskopem elektronowym typu Tescan 2 firmy Tesla.

Odporność na korozję wżerową stali typu 304 przed i po obróbce chemicznej oraz elektrochemicznej oceniano w badaniach potencjodynamicznych. Roztworem korozyjnym był 0,5M roztwór NaCl. Badania realizowano przy wykorzystaniu potencjostatu SI 1286 firmy Solartron w układzie trój elektrodowym. Elektroda badaną była stal 304, elektrodą odniesienia nasycona elektroda kalomelowa (NEK), a przeciwelektrodą elektroda platynowa. Temperatura roztworu korozyjnego wynosiła $26 \pm 1^\circ\text{C}$. Badania potencjodynamiczne były poprzedzone ustaleniem potencjału stacjonarnego badanych próbek. Za poziom stacjonarności przyjęto zmianę mniejszą niż 3 mV/5 min. Do analizy uzyskanych danych stosowano oprogramowanie CorrView.

4. Wyniki badań

Przygotowanie powierzchni

W grupie stali nierdzewnych stopy 304, 304L, 316, 316L stosunkowo łatwo poddają się obróbce plastycznej oraz spawaniu. Podczas procesu spawania pojawiają się jednak barwne naloty w strefie oddziaływania ciepła. Miejsca te są szczególnie narażone na korozję. Spawane elementy instalacji i urządzeń przemysłowych przed rozpoczęciem elektropolerowania należy wytrawić np. w roztworach na bazie kwasu fluorowodorowego(I) oraz kwasu azotowego(V). Trawienie chemiczne umożliwia oczyszczenie powierzchni poprzez usunięcie wierzchniej warstwy materiału. Proces ten ma duże znaczenie technologiczne przy przygotowaniu powierzchni materiału przed procesem elektropolerowania w szczególności dla powierzchni urządzeń wielkogabarytowych oraz urządzeń o skomplikowanym kształcie. Przyjęto, że poziom chropowatości powierzchni po trawieniu w warunkach laboratoryjnych powinien odzwierciedlać chropowatość jaką uzyskuje stal 304 przy całkowitym wytrawieniu spawów w warunkach przemysłowych. Tę część badań wykonano w warunkach przemysłowych, a chropowatość powierzchni badano dla urządzeń przeznaczonych dla przemysłu spożywczego.

Parametry procesu elektropolerowania

Dobór zalecanych parametrów procesu elektropolerowania obejmował wpływ zmiany parametrów procesu (tj. gęstość prądu, temperatura, czas procesu) na obniżenie chropowatości powierzchni. Efektem oczekiwanym było obniżenie Ra po procesie elektropolerowania do wartości 0,09-0,12 μm przy jednoczesnym możliwie niskim zużyciu energii elektrycznej i skróceniu czasu procesu. Na rys. 1. przedstawiono obraz mikrostruktury stali typu 304 po odtłuszczeniu acetonem, trawieniu oraz elektropolerowaniu. Na podstawie obrazu mikrostruktury próbki po trawieniu chemicznym (rys. 1.b) zauważono, że wytrawianie następowało głównie na granicy ziaren. Proces elektropolerowania znacząco wpłynął na morfologię powierzchni stali austenitycznej typu 304 (rys. 1.c). Struktura materiału stała się zwarta, a powierzchnia uległa wygładzeniu. Elektropolerowanie uwidoczniało strukturę krystaliczną. Stopień szarości na rys. 1.c) zależy od orientacji ziaren w odniesieniu do powierzchni, co wynika ze zróżnicowanego ułożenia płaszczyzn krystalograficznych.

Na podstawie przeprowadzonych badań w tabeli 1. zestawiono zalecane parametry procesu elektropolerowania w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Proces elektropolerowania w warunkach laboratoryjnych realizować należy dla gęstości prądu $\geq 20 \text{ A/dm}^2$, a w warunkach przemysłowych $\geq 10 \text{ A/dm}^2$, temperatura procesu powinna wynosić $\geq 45^\circ\text{C}$. W przypadku zanieczyszczenia elektrolitu, które jest wynikiem eksploatacji, proces elektropolerowania realizować można nawet dla parametrów gęstości prądu z zakresu 5-10 A/dm^2 oraz dla niższych temperatur. Zaletą niższej gęstości prądu jest wolniejsze nagrzewanie się kąpieli procesowej, a wadą

Tabela 1. Zalecane parametry procesu elektropolerowania stali chromowo-niklowych

Parametr	Warunki laboratoryjne	Warunki przemysłowe
Gęstość prądu	$\geq 20 \text{ A/dm}^2$	$\geq 10 \text{ A/dm}^2$
Temperatura	$\geq 45^\circ\text{C}$	$\geq 45^\circ\text{C}$
Czas procesu	$\geq 5 \text{ min}$	$\geq 15 \text{ min}$

dłuższy czas procesu i wolniejsze obniżanie chropowości powierzchni stali chromowo-niklowej w funkcji czasu. W warunkach przemysłowych czas procesu wynosi zazwyczaj 15-90 minut i zależy również takich od takich czynników jak: gęstość prądu, temperatura kąpieli, odległości anod od katod i powierzchnia elektrod, gatunek materiału, jego jakości oraz sposób przygotowania powierzchni w procesie produkcyjnym. Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na wydłużenie czasu elektropolerowania i zmniejszenie efektywności procesu jest zanieczyszczenie kąpieli procesowej jonami żelaza, chromu i niklu, co jest nieuniknionym efektem anodowego roztwarzania detali ze stali chromowo-niklowej. Zarówno kąpiel pracująca na bazie odczynników o dużej czystości, jak również kąpiel przemysłowa, w wyniku elektropolerowania stali chromowo-niklowych wzbogacają się w jony żelaza, chromu i niklu w tych samych proporcjach Fe:Cr:Ni = (70-75):(17-21):(3-8) [12].

Korekta składu kąpieli przemysłowych

Celem prowadzonych badań była również ocena wpływu stopnia eksploatacji kąpieli na wydłużenie czasu elektropolerowania oraz opracowanie sposobu korekty składu kąpieli fosforanowo-siarczanowej po długotrwałej eksploatacji przemysłowej. Efektywność korekty kąpieli oceniano głównie na podstawie pomiaru chropowości polerowanych próbek w kąpieli przed i po korekcie. Korekta składu kąpieli przemysłowej umożliwiła ograniczenie czasu procesu z 75 min do 9 min w warunkach laboratoryjnych, przy zachowaniu pozostałych niezmiennych warunków procesu (Tabela 2.).

Tabela 2. Wpływ korekty składu kąpieli na obniżenie parametru Ra powierzchni stali 304 po procesie elektropolerowania

Rodzaj kąpieli	Czas procesu [min]	Ra [μm]
Kąpiel przemysłowa przed korektą składu	75	0,11 ($\pm 0,01$)
Kąpiel przemysłowa przed korektą składu	9	0,17 ($\pm 0,02$)
Kąpiel przemysłowa po korekcie składu	9	0,12 ($\pm 0,01$)
Kąpiel laboratoryjna	9	0,11 ($\pm 0,01$)

Pozytywne wyniki badań w skali laboratoryjnej miały wpływ na możliwość wykonania prób w skali technicznej i następnie realizację wdrożenia w ECM Sp. z o.o. (czerwiec-wrzesień 2012). Wynikiem testów w skali technicznej było ograniczenie czasu elektropolerowania o 60-70% oraz zmniejszenie o 40-50% ładunku elektrycznego, jaki musi przepłynąć przez układ do uzyskania oczekiwanego połysku polerowanych elementów. W procesie elektropolerowania w warunkach przemysłowych, ze względu na ograniczenia techniczne mocy prostowników, możliwe było zastosowanie gęstości prądu znacznie niższej niż optymalna, a mimo to wyniki

badan wpłynęły na znaczne ograniczenie czasu procesu i zmniejszenie czasu elektropolerowania.

Odporność na korozję wżerową

W celu oceny zachodzących w wyniku elektropolerowania zmian odporności na korozję wżerową stali 304 wykonano cykl badań potencjodynamicznych w 0.5M roztworze NaCl. W badaniach tych oceniano wpływ obróbki tj: odłuszczenie, trawienie i elektropolerowanie na potencjał rozwoju wżerów (E_{pit}), potencjał przejścia katodowo-anodowego (E_{KA}) oraz gęstość prądu korozyjnego (j_{kor}). Próbkę do badań wycięto z tego samego arkusza blachy. Pierwsza seria próbek były trawiona i elektropolerowana w warunkach laboratoryjnych, druga w warunkach przemysłowych w kąpielach aktualnie eksploatowanych przemysłowo. Czasy procesów trawienia i elektropolerowania odpowiednio wydłużono do uzyskania chropowości i połysku zbliżonego do tego, który można uzyskać dla prób laboratoryjnych. Uzyskane wyniki potencjału rozwoju wżeru dla próbek przemysłowych, okazały się zbieżne z wynikami uzyskanymi dla próbek trawionych i elektropolerowanych w kąpielach wykonanych na bazie czystych odczynników chemicznych. Potencjał rozwoju wżeru (E_{pit}) dla surowej stali 304 wynosił około $E_{pit} = 0,3 V_{NEK}$ i zwiększał się do wartości około $E_{pit} = 0,5 V_{NEK}$ po procesie elektropolerowania. Trawienie chemiczne przesuwają E_{pit} do $0,4 V_{NEK}$ [13].

Podsumowanie

W wyniku elektropolerowania zarówno kąpieli przemysłowa, jak i kąpiel pracująca w warunkach laboratoryjnych, wzbogacają się w jony żelaza, chromu i niklu w podobnych proporcjach Fe:Cr:Ni=(70-75):(17-21):(3-8). Uzyskane wyniki wskazują na dominujący wpływ jonów żelaza na zanieczyszczenie kąpieli fosforanowo-siarczanowej.

Przeprowadzenie badań w skali laboratoryjnej i technicznej umożliwiło wdrożenie w ECM Sp. z o.o. opracowanego sposobu korekty składu kąpieli przemysłowych. Wynikiem testów w skali technicznej było ograniczenie czasu elektropolerowania o 60-70% oraz zmniejszenie o 40-50% ładunku elektrycznego, jaki musi przepłynąć przez układ do uzyskania oczekiwanego połysku polerowanych elementów.

Elektropolerownie, zarówno w kąpieli na bazie czystych odczynników jak również w kąpieli eksploatowanej przemysłowo, znacząco poprawia odporność na korozję wżerową próbek ze stali 304. Potencjał rozwoju wżeru (E_{pit}) dla surowej stali 304 wynosił około $E_{pit} = 0,3 V_{NEK}$ i zwiększał się do wartości około $E_{pit} = 0,5 V_{NEK}$ po procesie elektropolerowania. Trawienie chemiczne przesuwają E_{pit} do $0,4 V_{NEK}$.

Podziękowania

Autor pracy składa podziękowania kierownictwu ECM Sp. z o.o. za możliwość przeprowadzenia części badań eksperymentalnych w warunkach przemysłowych.

Literatura

- [1] <http://www.elektropoler.com.pl>, dostęp 10.05.2014.
- [2] Wójcik Z., Elektrochemiczne i chemiczne polerowanie metali, Katowice, Wydawnictwo Śląsk, (1957) 11.
- [3] Hryniewicz T., Fizykochemiczne i technologiczne podstawy procesu elektropolerowania stali, Koszalin, Monografia 26, WSI Koszalin, (1989) 23.
- [4] Buhlert M., Elektropolieren. Elektrolytisches Glänzen, Glätten und Entgraten von Edelstahl, Stahl, Messing, Kupfer, Aluminium und Titan, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, (2009) 99.
- [5] Lee E.S., *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 16 (2000) 591.
- [6] Lai J.J., Lee S.J., *J. Mater. Process. Technol.*, 140 (2003) 206.
- [7] Jullien C., Benezech T., Carpentier B., Leuret V., Faille C., *J. Food Eng.*, 56 (2003) 77.
- [8] Nawrat G., Boid T., Simka W., Waś J., Gonet M., Gardela A., Nieużała L., *Ochrona przed Korozją*, 5 (2012) 256.
- [9] Baron A., Simka W., Nawrat G., Szewieczek D., *J. Achiev. Mat. Manuf. Eng.*, 31 (2008) 197.
- [10] Nazneen F., Galvin P., Arrigan D., Thompson M., Benvenuto P., Herzog G., *J. Solid State Electroch.* 16(4) (2012) 1389.
- [11] Kao P.S., Hocheng H., *J. Mat. Proc. Technol.*, 140 (2003) 255.
- [12] Lochyński P., Łyczkowska E., Pawełczyk A., Szczygieł B. *Przemysł Chemiczny* 91(5) (2012) 846.
- [13] Lochyński P., Łyczkowska E., Szczygieł B., Kuczewski K. *Przemysł Chemiczny* 93(5) (2014) (praca przyjęta do druku)
- * Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska. Praca doktorska realizowana była na Wydziale Chemicznym, Politechniki Wrocławskiej

Nanostrukturalne Al_2O_3 otrzymywane metodą elektrochemicznej anodyzacji

Wojciech J. Stępniewski *

Abstract: *In recent paper, anodization of Ni_3Al intermetallic alloy is reported. It has been shown that anodic oxidation of this alloy is possible in phosphoric and citric acid, and allows to form alumina nanodots or anodic porous alumina respectively. Moreover, at pores bottom, formed in 0,3 M citric acid, unoxidized nickel forms nanodots. Geometrical features of the anodic alumina, represented by anodic alumina pore diameter and interpore distance, as well as the nickel nanodots pore diameter, is related to the experimental conditions.*

Keywords: *anodic aluminum oxide, anodization, self-organization, Ni_3Al intermetallic alloys, nanopores*

1. Wprowadzenie

Anodowy tlenek aluminium składa się z heksagonalnie uporządkowanych nanoporów, rosnących prostopadle do elektrochemicznie utlenianego aluminium. Cechy geometryczne tych nanoporów są kontrolowane poprzez warunki eksperymentalne anodowego utleniania aluminium tj.: rodzaj, stężenie i temperaturę elektrolitu, napięcie pomiędzy anodą i katodą, a także czas prowadzonego procesu [1-]. Ponadto, parametry te są ze sobą ściśle powiązane, przykładowo stosowany elektrolit determinuje okno potencjałowe przy którym można skutecznie prowadzić anodowe utlenianie aluminium z wytworzeniem nanoporów. Dla H_2SO_4 , typowe napięcie anodowego utleniania znajduje się w przedziale 15-25 V [1-5], dla $(\text{COOH})_2$ 30-65 V [1, 6], a dla H_3PO_4 110-195 V [1, 7-8]. Wraz ze wzrostem napięcia liniowo rośnie zarówno średnica porów, jak i odległość pomiędzy porami [1-8]. Dodatkowo, wzrost temperatury elektrolitu skutkuje wzrostem średnicy porów, przy niezmienniej odległości pomiędzy porami i znaczącym wzmocnieniem szybkości wzrostu anodowego tlenku [6]. Dzięki kontroli geometrii porów za pomocą warunków eksperymentalnych procesu anodowego utleniania, membrany z anodowego tlenku aluminium są materiałem często stosowanym do

wytwarzania szeregu nanostruktur, takich jak nanodruki, nanorurki, czy nanokropki, z całej gamy materiałów takich jak metale i ich stopy, półprzewodniki, nadprzewodniki, polimery itd. dzięki czemu rozwijane są takie gałęzi nauki i technologii jak elektronika, czujniki, optoelektronika, materiały magnetyczne, spektroskopia Ramana wzmacniana plazmonami powierzchniowymi, biomateriały, wytwarzanie i magazynowanie energii odnawialnej, czy materiały fotoluminescencyjne [9].

Obecnie uwaga wielu naukowców skierowana jest również na anodowe utlenianie innych metali takich jak tytan, hafn, żelazo, cyna, cynk ze względu na szereg właściwości funkcjonalnych anodowych tlenków [10]. Ponadto, anodyzacji poddawane są też stopy aluminium, w tym fazy międzymetaliczne takie jak AuAl_2 [11], czy fazy z układu równowagi Ti-Al [12-13]. Z punktu widzenia poznawczego, intrygujące są możliwości anodowego utleniania takich materiałów jak stopy na podstawie fazy międzymetalicznej Ni_3Al , dzięki przesłance dotyczącej utleniania stopów Al-Zn [14]. Otóż utlenianie stopów Al-Zn prowadzi do selektywnego utleniania aluminium, z jednoczesną formacją nanostruktur z nieutlenionego cynku, co jest wręcz kuszącą przesłanką zachęcającą do prowadzenia badań nad anodowym utlenieniem stopów typu Ni_3Al .

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki dotyczące anodowego utleniania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al , których wynikiem było uzyskanie nanoporowatego tlenku aluminium w warstwie wierzchniej stopu.

2. Eksperyment

Materiałem wyjściowym do badań był stop na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al (Tabela 1). Dobór warunków elektropolerowania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al przeprowadzono na elektropolerce Lectro-Pol-5 marki Struers. Roztworem zalecanym przez producenta elektropolerki do stopów niklu, w tym zawierających aluminium, jest elektrolit komercyjny A2. Ustalono, że elektropolerowanie stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al przynosi optymalne efekty, w postaci gładkiej powierzchni, po procesie prowadzonym przy napięciu 25 V, w temperaturze 25 °C, przez 20 sekund. Po elektropolerowaniu, powierzchnie robocze próbek ograniczono do 2 cm², a krawędzie i tył próbek pokryto farbą kwasoodporną.

Tabela 1. Skład chemiczny badanego materiału na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al

Pierwiastek	Procent atomowy (EDS)
Bor (linia K)	0.34 ± 0.07
Aluminium (linia K)	24.24 ± 2.70
Cyrkon (linia K)	0.60 ± 0.04
Nikiel (linia K)	74.83 ± 2.71

Anodowe utlenianie prowadzono w standardowej, dwuosiennej celi elektrochemicznej, przy czym stałą temperaturę elektrolitu zapewniał termostat z cyrkulatorem. Anodę stanowiła badana próbka, natomiast katodę elektroda platynowa o powierzchni 6 cm² (siatka). Anodowe utlenianie prowadzono prądem stałym, przy użyciu zasilacza typu NDN.

Po pierwszym etapie anodowego utleniania, w jednym z elektrolitów (kwas szczawiowy, kwas ortofosforowy, kwas cytrynowy), produkt utleniania usuwano chemicznie w mieszaninie kwasu chromowego i ortofosforowego, analogicznie jak w przypadku anodowego utleniania aluminium [6], po czym próbkę poddawano re-anodyzacji w tych samych warunkach, w jakich prowadzony był pierwszy proces.

Powierzchnie i przekroje poprzeczne próbek analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Carl Zeiss w Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk.

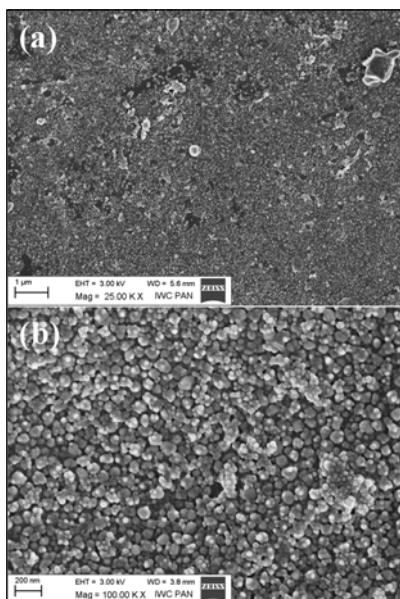
Ilościowej analizie mikrografii FE-SEM dokonano przy użyciu oprogramowania NIS-Elements firmy Nikon.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

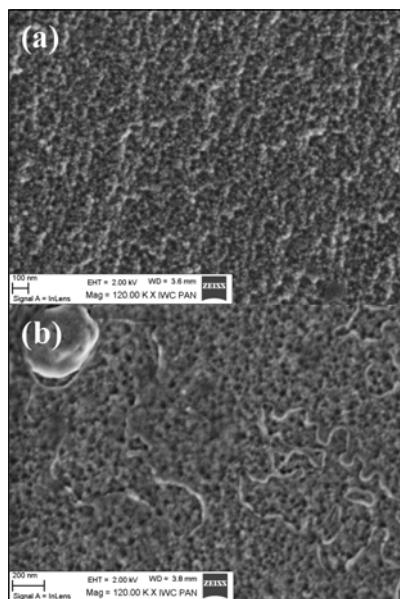
Zgodnie z łącznym diagramem Pourbaix dla aluminium i niklu, możliwe jest wytworzenie tlenkowych

warstw pasywnych w warstwie wierzchniej stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al [15]. Logicznym punktem wyjścia było zastosowanie do anodowego utleniania aluminium elektrolitów typowych do anodowego utleniania aluminium. W przypadku anodowego utleniania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al w 0,3 M $(COOH)_2$ zamiast spodziewanego wytworzenia warstwy tlenkowej, dla całej gamy napięć, uzyskiwano korozję utlenianego materiału – od typowej, wżerowej (pitting), po międzykrystaliczną. Zastosowanie kwasu ortofosforowego (V) jako elektrolitu pozwoliło na wytworzenie anodowego tlenku aluminium na powierzchni stopu Ni_3Al , jednakże zamiast porów uzyskano nanodruły/nanokropki z Al_2O_3 , będące „negatywem” nanoporów (Rys. 1). Zatem zastosowanie elektrolitu, dla którego aluminium jest anodyzowane przy wyższych napięciach, pozwala na otrzymanie anodowego tlenku na stopie Ni_3Al (przy napięciach rzędu kilku V). Rozwiązaniem pozwalającym na anodowe utlenienie aluminium ze stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al okazało się przeprowadzenie procesów w elektrolicie o jeszcze niższej stałej dysocjacji. Nanoporowaty, anodowy tlenek aluminium został uzyskany dopiero w efekcie anodyzacji stopów Ni_3Al w 0,3 M kwasie cytrynowym, w temperaturze 0 °C w zakresie napięć 6–12 V (Rys. 2). Po chemicznym usunięciu tlenku otrzymano na powierzchni stopu nieutlenione nanokropki niklowe (Rys. 3).

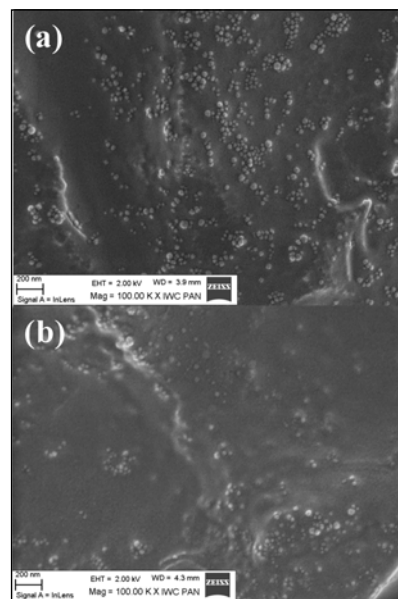
Ilościowa analiza mikrografii FE-SEM wykazała, że wielkości geometryczne charakteryzujące produkty anodowego utleniania są skorelowane z napięciem anodyzacji. Średnica porów anodowego tlenku rośnie liniowo, w przedziale od 33 ± 4 nm do 41 ± 4 nm, wraz z napięciem anodyzacji, co jest typowe dla anodowego utleniania aluminium o wysokiej czystości [1, 6] (Rys. 4). Należy w tym momencie zaznaczyć, że rozrzut wartości średnic porów jest znacznie większy aniżeli w przypadku anodowego utleniania aluminium o wysokiej czystości [6], a ponadto uporządkowanie anodowego tlenku aluminium otrzymanego podczas anodowego utleniania stopu Ni_3Al jest znacznie gorsze, aniżeli anodowy tlenek aluminium otrzymywany w efekcie anodyzacji aluminium o wysokiej czystości [1-8]. Analogicznie, średnia odległość pomiędzy środkami porów, znajdująca się w przedziale 89 ± 8 nm do 119 ± 11 nm, również rośnie liniowo wraz z napięciem anodyzacji. Ponadto, odnotowano również liniowy wzrost średnicy niklowych nanokropek, powstałych wskutek selektywnego utlenienia aluminium w stopie Ni_3Al . W tym przypadku, dla napięcia 6 V uzyskano nanokropki o średnicy zaledwie 21 ± 4 nm. Tak uzyskane niklowe nanokropki są obiecującym materiałem m.in. dla zastosowań w katalizie. Ponadto, otrzymanie bezpośrednio nanokropek niklowych w wyniku anodowego utleniania stopu, znacząco skraca technologię ich wykonania. Typowo, niklowe nanokropki uzyskuje się poprzez próżniowe napylenie niklu z wykorzystaniem przelotowych membran z anodowego tlenku aluminium [9].



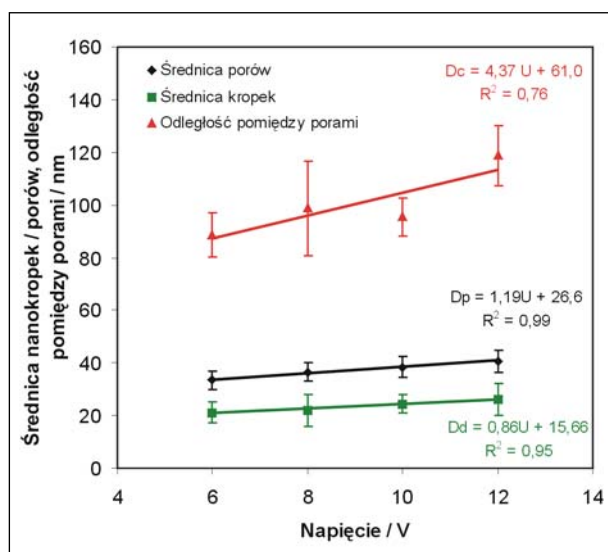
Rys. 1. Nanokropki z Al_2O_3 uzyskane wskutek anodyzacji dwufazowego stopu na osnowie Ni_3Al w 5% H_3PO_4 przy napięciu 4 V (a-b).



Rys. 2. Mikrografie FE-SEM warstwy powierzchniowej dwufazowego stopu na osnowie FMM Ni_3Al po anodyzacji (dwa 12-godzinne etapy) w 0,3 M kwasie cytrynowym przy temperaturze 0 °C, oraz napięciu anodyzacji 8 (a) i 12 V (b).



Rys. 3. Nanokropki niklowe na powierzchni dwufazowego stopu na osnowie FMM Ni_3Al po dwustopniowej 12-godzinnej anodyzacji w 0,3 M kwasie cytrynowym przy temperaturze 0 °C i po chemicznym usunięciu warstwy nanoporowego tlenku. Potencjał anodyzacji wynosił 8 (a) i 12 V (b).



Rys. 4. Zależność pomiędzy średnicą porów anodowego tlenku aluminium, odległością pomiędzy porami anodowego tlenku aluminium, średnicą niklowych nanokropek, a napięciem anodyzacji.

Zaprezentowane wyniki są częścią badań prowadzonych, w latach 2007-2012, w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii, Wojskowej Akademii Technicznej, będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej [16]. Dalsze wyniki badań, dotyczące anodowego utleniania aluminium, jak i stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Ni_3Al zostały opublikowane w [17-19].

4. Podsumowanie

Anodowe utlenianie stopów na osnowie fazy międzymetalicznej, z wytworzeniem nanoporowego Al_2O_3 w warstwie wierzchniej jest możliwe w 0,3 M kwasie cytrynowym. Na dnie porów znajduje się nikiel, w formie nieutlenionych nanokropek. Zarówno średnica porów anodowego tlenku aluminium, odległość pomiędzy środkami porów, jak i średnica niklowych nanokropek są liniowo zależne od napięcia przyłożonego do elektrod podczas anodowego utleniania.

Literatura

- [1] Ono S., Masuko N. Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum, *Surf. Coat. Technol.* 169–170, 2003, 139–142.
- [2] Debuyck F., Moors M., van Peteghem A.P. The influence of the anodization temperature and voltage on the porosity of the anodization layer on aluminium, *Mat. Chem. Phys.* 36, 1993, 146–149.
- [3] Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J., Zhang L.D., Zhu X.G. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1999, 2951–2953.
- [4] Sulka G.D., Parkoła K.G. Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid, *Thin Solid Films* 515, 2006, 338–345.
- [5] Sulka G.D., Jaskuła M. Defects Analysis in Self-Organized Nanopore Arrays Formed by Anodization of Aluminium at Various Temperatures, *J. Nanosci. Nanotech.* 6, 2006, 3803–3811.
- [6] Sulka G.D., Stępniewski W.J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures, *Electrochim. Acta* 54, 2009, 3683–3691.
- [7] Zhang R., Jiang K., Ding G. Surface morphology control on porous anodic alumina in phosphoric acid, *Thin Solid Films* 518, 2010, 3797–3800.

- [8] Zaraska L., Sulka G.D., Jaskuła M. The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid, *Surf. Coat. Technol.* 204, 2010, 1729–1737.
- [9] Sulka G.D., Zaraska L., Stępniewski W.J., Anodic porous alumina as a template for nanofabrication w: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2nd Edition*, H.S. Nalwa (Ed.), American Scientific Publishers 2011, vol. 11, pp. 261–349.
- [10] Kowalski D., Kim D., Schmuki P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications, *Nano Today* 8, 2013, 235–264.
- [11] Kondo T., Nishio K., Masuda H. Fabrication of Au fine structures of nanoparticles by anodization of purple gold (AuAl₂), *Chem. Lett.* 38, 2009, 1148–1149.
- [12] Tsuchiya H., Berger S., Macak J.M., Ghicov A., Schmuki P. A new route for the formation of self-organized anodic porous alumina in neutral electrolytes, *Electrochem. Commun.* 9, 2007, 545–550.
- [13] Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. Transition from nanopores to nanotubes: self-ordered anodic oxide structures on titanium/aluminides, *Chem. Mater.* 20, 2008, 3245–3247.
- [14] Zhou X., Habazaki H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C. Enrichment-dependent anodic oxidation of zinc in Al–Zn alloys, *Corros. Sci.* 38 (1996) 1563–1577.
- [15] Sulka G.D., Józwiak P. Electrochemical behavior of Ni₃Al-based alloys in NaOH, *Intermetallics* 19, 2011, 974–981.
- [16] Stępniewski W.J. Nanostrukturalne Al₂O₃ otrzymane metodą elektrochemicznej anodyzacji, rozprawa doktorska, WAT, Warszawa 2013
- [17] Stępniewski W.J., Bojar Z. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features, *Surf. Coat. Technol.* 206, 2011, 265–272
- [18] Stępniewski W.J., Zasada D., Bojar Z. First step of anodization influences the final nanopore arrangement in anodized alumina. *Surf. Coat. Technol.* 206, 2011, 1416–1422.
- [19] Stępniewski W.J., Cieślak G., Norek M., Karczewski K., Michalska-Domańska M., Zasada D., Polkowski W., Józwiak P., Bojar Z. Nanoporous alumina formed by self-organized two-step anodization of Ni₃Al intermetallic alloy in citric acid. *Appl. Surf. Sci.* 264, 2013, 605–610.
- * Katedra Zaawansowanych Materiałów i Technologii, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie.

Streszczenia artykułów z dziedziny galwanotechniki opublikowanych w czasopiśmie „Inżynieria Powierzchni” w 2013 roku

Benigna Szeptycka

J. Bieliński – Bezprądowa metalizacja materiałów węglowych. Część II. Metalizacja diamentu Inżynieria Powierzchni, nr 1/2013

Przedstawiono aktualny stan badań procesów bezprądowej metalizacji diamentu. Omówione zostały również właściwości otrzymanych kompozytów w powiązaniu z poszczególnymi rodzajami zastosowań w praktyce. W części pierwszej przedstawiono stan zagadnień bezprądowego osadzania powłok kompozytowych z proszkiem diamentu, jako materiałem drugiej fazy, oraz stopami Ni-P, Ni-B i miedzią, jako osnową kompozytu. W części drugiej omówiono zagadnienia związane z bezprądową metalizacją nano- i mikroproszku diamentu, z zastosowaniem bezprądowego niklowania lub miedziowania.

Z. Buczek, J. Krupka, W. Okurowski – Elektroprzewodność powierzchniowa galwanicznych powłok srebrnych osadzanych z różnych elektrolitów Inżynieria Powierzchni, nr 1/2013

Przedstawiono pomiary przewodności powierzchniowej powłok srebrnych osadzanych z różnych elektrolitów. Do badań stosowano trzy różne typy roztworów: cyjankowy bez dodatków, cyjankowy z dodatkiem stopowym oraz roztwór oparty o kompleksy organiczne srebra. Przewodność mierzono metodą rezonatora wnekowego z szafirem. Metodę tę porównano ze standardowymi metodami zwykle stosowanymi do pomiarów przewodności powłok metalowych. Zastosowana metoda pomiarowa jest bardzo prosta w obsłudze i dokładna. Pomiary wykazały istotne różnice w przewodności różnych typów powłok srebrnych.

P. Tomassi, Z. Buczek – Wydajność procesu anodowego utleniania aluminium Inżynieria Powierzchni, nr 1/2013

Omówiono czynniki wpływające na wydajność procesu anodowego utleniania aluminium z wytworzeniem powłoki tlenkowej. Określono wydajność elektrochemiczną procesu na podstawie porównania masy powłoki tlenkowej do zużytego ładunku elektrycznego, a także przedstawiono możliwości zwiększenia wydajności urządzeń produkcyjnych stosowanych w anodowniach. Przedstawiono wyniki własnych badań, a także obliczeń anodowej wydajności prądowej na podstawie wyników opublikowanych przez innych autorów. Zwiększenie wydajności można uzyskać przez obniżenie temperatury roztworu, podniesienie anodowej gęstości prądu oraz skrócenie czasu trwania procesu.

M. Trzaska – Kształtowanie struktury i właściwości niklowych warstw powierzchniowych metodami redukcji chemicznej i elektrochemicznej . Inżynieria Powierzchni, nr 4/2013

W pracy przedstawiono wyniki badań zarówno struktury, jak i właściwości warstw niklowych wytworzonych metodami redukcji chemicznej i elektrochemicznej. Za pomocą elektronowej mikroskopii transmisyjnej i skaningowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej zbadano strukturę warstw Ni-P oraz Ni. Analizę składu chemicznego warstw Ni-P wykonano za pomocą detektora EDS. Badania techniki wytworzonych warstw do podłoża realizowano techniką kontrolowanego zarysowania powierzchni za pomocą scratch testera. Metodą Vickersa określono mikrotwardość

badanych warstw Ni-P oraz Ni. Zrealizowane badania wykazały, że składem kąpielii można kształtować strukturę krystaliczną warstw niklowych wytwarzanych metodą elektrokryształizacji, która decyduje o ich właściwościach. Warstwy Ni oraz Ni-P charakteryzują się dobrym połączeniem z materiałem podłoża oraz dużą twardością.

P. Tomassi, Z. Buczko – Zastosowanie procesów anodowego utleniania aluminium w nanotechnologii
Inżynieria Powierzchni, nr 4/2013

Opisano klasyczne teorie tworzenia porowatych warstw tlenkowych na glinie: geometryczną Kellera, Huntera i Robinsona, koloidalną Murphy'ego i Michelsona oraz Palibrody. Przedstawiono możliwości wykorzystania porowatych warstw tlenkowych jako membran do nanofiltracji. Opisano zasadę wytwarzania warstw kompozytowych tlenek glinu – metal na drodze reakcji elektrochemicznych. Podano przykłady wykorzystania porowatych warstw z tlenku glinu jako szablonu do otrzymywania nanocząstek, nanodrutów i innych nanostruktur metalowych i węglowych. Dokonano przeglądu kierunków badań i przyszłych zastosowań porowatych powłok tlenkowych w nanotechnologii.

Przywóski, K. Rymer-Rowicka – Galwaniczne powłoki nakładane metodą selektywną (tamponową) do celów dekoracyjnych i technicznych

Inżynieria Powierzchni, nr 4/2013

W artykule przedstawiono selektywną metodę galwanicznego nakładania powłok metalicznych. Omówiono właściwości funkcjonalne i zastosowanie powłok chromowych, cynkowych i stopowych cynku z niklem, kobaltem i żelazem, powłok cynowych i srebrnych nakładanych na stopach aluminium oraz powłok stopowych niklu i kobaltu z fosforem nakładanych metodą selektywną. Otrzymano powłoki o dobrych właściwościach, wdrożone do zastosowań praktycznych jako powłoki ochronne i regeneracyjne.

B. Szeptycka, A. Gajewska-Midziałek, A. Mazurek – Nanostrukturalne powłoki kompozytowe Ni-PTFE na stopach aluminium

Inżynieria Powierzchni, nr 4/2013

Elektrolityczne nanostrukturalne powłoki kompozytowe Ni-PTFE zastosowano do stopów glinu PA11, PA6 w celu podwyższenia odporności na zużycie. Do testowania właściwości zastosowano trzy metody przygotowania powierzchni aluminium. Strukturę zglądów poprzecznych wytworzonych powłok badano na mikroskopie Nikon Eclipse JV 150. pomiary przyczepności powłok do podłoża aluminiowego wykonano metodą scratch testu. Chropowatość podłoża aluminiowego i powłok kompozytowych mierzono profilografem TR 100prod. Elcometr Instruments Ltd. Mikrotwardość mierzono metodą Vickersa przy użyciu mikrotwardościomierza Vickersa, stosując obciążenie 0,05 kG. wytworzone powłoki kompozytowe poddano badaniom tribologicznym na maszynie Amslera. Kompozytowe powłoki niklowe Ni-PTFE wytworzone w tych badaniach odznaczały się 6-krotnie lepszą odpornością na zużycie w porównaniu ze stopem PA11 i 2-krotnie lepszą w porównaniu z PA6.

Z. Buczko, W. Okurowski, J. Jakubiak – Elektryczna przewodność elektrolitycznych powłok miedzianych, srebrnych i złotych

Inżynieria Powierzchni, nr 4/2013

Przedstawiono pomiary przewodności powierzchniowej elektrolitycznych powłok miedzianych, srebrnych i złotych. Do nakładania powłok stosowano różne typy roztworów z dodatkami stopowymi lub związkami organicznymi. Przewodność mierzono metodą mikrofalowego rezonatora wnękowego. Pomiary wykazały istotny wpływ na przewodność powierzchniową danego rodzaju powłoki z tego samego metalu, ale osadzanych w różnych warunkach.

K. Wykpis, M. Popczyk, B. Bierska-Piech, J. Kubiszta – Charakterystyka elektrolitycznych powłok Zn-Mn otrzymywanych w kąpielii chlorkowej

Inżynieria Powierzchni, nr 4/2013

Elektrolityczne powłoki stopowe Zn-Mn otrzymywano w kąpielii chlorkowej. Proces elektroosadzania prowadzono w warunkach galwanostatycznych na podłożu stali S235. Określono morfologię powierzchni, skład fazowy, skład chemiczny oraz odporność korozyjną osadzonych powłok. Stwierdzono, że właściwości powłok Zn-Mn zależą zarówno od warunków prądowych ich osadzania, jak i stężenia jonów Mn(II) w kąpielii galwanicznej. Przeprowadzone badania wykazały możliwość otrzymania elektrolitycznych powłok stopowych Zn-Mn, zawierających od około 1 do 6% at. manganu. Najwyższą odporność korozyjną wykazała powłoka Zn-Mn zawierająca 6% at. manganu, osadzona przy gęstości prądowej $j = 20 \text{ mAcm}^{-2}$ w kąpielii galwanicznej o najwyższej zawartości jonów Mn(II) (1,2 M).

M. Popczyk, K. Wykpis, B. Bierska-Piech – Optymalizacja składu chemicznego kąpielii galwanicznej w procesie elektroosadzania powłok Zn-Mn

Inżynieria Powierzchni, nr 4/2013

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących określenia optymalnego, ze względu na maksymalną zawartość manganu, składu chemicznego galwanicznych kąpielii siarczanowo-cytrynianowych, w procesie elektroosadzania powłok Zn-Mn. Powłoki te otrzymywano metodą galwanostatyczną, na podłożu ze stali węglowej (S235). Analizę składu chemicznego powłok Zn-Mn prowadzono metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej. Morfologię powierzchni badano za pomocą mikroskopu skaningowego, natomiast badania składu fazowego wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Odporność na korozję elektrochemiczną badano w 5-proc. roztworze NaCl za pomocą metody polaryzacji liniowej. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że największą zawartością manganu (38,6% wag.) charakteryzują się powłoki Zn-Mn otrzymane z kąpielii galwanicznej zawierającej tiomocznik. Odporność korozyjna tych powłok wzrasta wraz ze wzrostem zawartości manganu.