

Poradnik

galwanotechnika

Praca zbiorowa

Wydanie drugie zmienione



Wydawnictwa
Naukowo-Techniczne
Warszawa 1985

Koordynatorzy naukowci pracy

prof. dr hab. inż. Tadeusz Zak
doc. dr Zdzisław Kolanko

Redaktor

mgr inż. Jadwiga Rodzyńkiewicz-Rudzińska
Redaktor techniczny Bogumił Marczak
Okładkę, obwolūtę i strony tytułowe projektował
Marek Stańczyk

Autorzy

mgr Andrzej Annusewicz rozdz. 26

dr inż. Stanisław Bagdach rozdz. 17, 19, 20, 21, 22

mgr Helena Białostocka rozdz. 23

prof. dr inż. Tadeusz Biestek rozdz. 3, 23, 29, 30, 34

doc. dr inż. Teresa Biestek rozdz. 6, 11, 14, 15, 28

mgr inż. Stanisław Ciesielski rozdz. 31

inż. Kazimierz Czajka rozdz. 10, 13

dr inż. Marek Kieszkowski rozdz. 24A, B, 25, 26

doc. dr Zdzisław Kolanko rozdz. 4B, 6, 33

inż. Adolf Krokosz rozdz. 6, 7, 9, 31, 34

mgr inż. Aleksy Kuszczał rozdz. 4A

mgr inż. Wojciech Kunicki rozdz. 26

prof. dr hab. inż. Wacław Luty rozdz. 2

mgr inż. Zbigniew Mielczewski rozdz. 24C

mgr inż. Zbigniew Piechota rozdz. 31

doc. mgr inż. Jakub Prusak rozdz. 24A, 31, 32

dr inż. Sławomir Safarzyński rozdz. 29

mgr Stefan Sękowski rozdz. 29

doc. dr hab. Jan Socha rozdz. 7, 15, 16, 18, 19, 29

doc. dr Konrad Szmiał rozdz. 12, 28, 31

dr inż. Waldemar Szyrle rozdz. 4A

dr inż. Piotr Tomassi rozdz. 10

dr inż. Franciszek Tużnik rozdz. 26

doc. dr inż. Jerzy Weber rozdz. 8, 19, 23, 28

mgr inż. Andrzej Wojnarowski rozdz. 27

prof. dr hab. inż. Tadeusz Zak rozdz. 1, 5, 15, 16,
18, 19, 23, 29

621.357(059)

W poradniku podano całokształt zagadnień dotyczących galwanicznego pokrywania metali i tworzyw sztucznych. Przedstawiono schematy technologiczne procesów osadzania powłok różnych typów, opisano przygotowanie powierzchni podłoża pod powłokę oraz metody badań jakościowych zarówno kąpeli galwanicznych, jak i gotowych powłok.

Omówiono zasady projektowania i eksploatacji galwanizerni, gospodarkę wodą, ściekami i powietrzem oraz wymagania bhp obowiązujące w zakładach galwanizerskich.

Poradnik jest przeznaczony dla magistrów, inżynierów, techników i mistrzów, zatrudnionych w zakładach galwanizerskich. Mogą z niego korzystać również pracownicy odpowiednich biur projektowych i instytutów naukowo-badawczych, zajmujący się ochroną przed korozją.

Dane w zakresie przytoczonych norm aktualne w chwili druku.

Sprawdzić aktualność przed stosowaniem normy

Opiniodawcy

mgr inż. Bronisław Adamek rozdz. 3, 29, 30

mgr Andrzej Annusewicz rozdz. 24A

mgr inż. Bronisław Ingłot rozdz. 15

dr inż. Mieczysław Kamieński rozdz. 11, 14

doc. dr inż. Andrzej Kozłowski rozdz. 23

doc. dr inż. Mieczysław Marciniak rozdz. 4a

prof. dr hab. med. Andrzej Michajlik rozdz. 33

prof. dr hab. inż. Jan D. Rutkowski rozdz. 27

prof. dr hab. inż. Tomasz Winnicki rozdz. 24B, 25,
26

mgr inż. Stanisław Wirbiłis rozdz. 7, 8, 10, 12, 14,

26, 21, 22, 31

mgr inż. Urszula Wnukowa rozdz. 16

prof. dr Witold Tomassi rozdz. 19

Wydanie pierwsze WNT 1973 — 12 000 egz.

© Copyright by Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
1973, 1985.

All rights reserved
Printed in Poland

ISBN 83-204-0561-0

Spis treści

Część I. Wiadomości ogólne

Rozdział 1. Podstawowe pojęcia chemiczne i galwanotechniczne	10
Rozdział 2. Metaloznawstwo	22

Część II. Procesy technologiczne

Rozdział 3. Dobór powłok galwanicznych i ich normalizacja	48
Rozdział 4. Przygotowanie powierzchni metali pod powłoki galwaniczne	73
A. Obróbka mechaniczna powierzchni	73
B. Fizykochemiczne oczyszczanie powierzchni	93
Rozdział 5. Polerowanie chemiczne i elektrochemiczne	110
Rozdział 6. Schematy procesów technologicznych	118
Rozdział 7. Chromowanie	138
Rozdział 8. Cynkowanie	162
Rozdział 9. Cynowanie	190
Rozdział 10. Kadmowanie	203
Rozdział 11. Miedziowanie	213
Rozdział 12. Niklowanie	233
Rozdział 13. Ołowiowanie	260
Rozdział 14. Srebrzenie	265
Rozdział 15. Rutenowanie, rodowanie, palladowanie i platynowanie	279
Rozdział 16. Złocenie	290
Rozdział 17. Żelazowanie	305
Rozdział 18. Kobaltowanie i indowanie	309
Rozdział 19. Powłoki stopowe	314
Rozdział 20. Bezprądowe osadzanie metali	334
Rozdział 21. Galwaniczne pokrywanie tworzyw sztucznych	343

Rozdział 22. Procesy galwanoplastyczne	357
Rozdział 23. Powłoki konwersyjne	373
Rozdział 24. Procesy pomocnicze	404
A. Płukanie	404
B. Suszenie	428
C. Filtrowanie	431

Część III. Gospodarka wodą, ściekami i powietrzem

Rozdział 25. Woda w galwanizerni	444
Rozdział 26. Oczyszczanie ścieków	465
Rozdział 27. Charakterystyka zanieczyszczeń wydzielanych do atmosfery i sposoby ich unieszkodliwiania	515

Część IV. Badania jakości

Rozdział 28. Badania jakości kąpielii	524
Rozdział 29. Badanie jakości powłok galwanicznych	541
Rozdział 30. Badania korozyjne	589

Część V. Budowa i eksploatacja galwanizerni

Rozdział 31. Projektowanie galwanizerni	606
Rozdział 32. Rachunek ekonomiczny w galwanotechnice	660
Rozdział 33. Bezpieczeństwo i higiena pracy	674
Rozdział 34. Tablice pomocnicze	685
Literatura ogólna	710
Wykaz czasopism z dziedziny galwanotechniki	710
Skorowidz rzeczowy	713

Od autorów

Obecne wydanie *Poradnika galwanotechnika* uaktualniono oraz opisano nowe technologie opracowane w ostatnim dziesięcioleciu. Pominięto natomiast technologie stosowane coraz rzadziej, pozostawiając odpowiednie wzmianki w tekście dla zainteresowanych Czytelników.

Opracowując nowe wydanie zachowano układ treści poradnika sprawdzony w praktyce, a także uwzględniono uwagi nadchodzące z upływem czasu do koordynatorów.

Ze względu na charakter pracy w przemyśle starano się tak sformułować omawiane zagadnienia, zarówno w postaci tekstu jak i tablic, aby szczególnie w przypadku zakłóceń w pracy przemysłowej można było możliwie jak najszybciej i najtrafniej znaleźć właściwe rozwiązanie danego problemu.

W niektórych przypadkach w poradniku podano pojęcia uproszczone, uważając że nadmiar szczegółowych danych teoretycznych w pracy przeznaczonej dla praktyków byłby dla nich mało przydatny, a ponadto mógłby w sposób nie zamierzony zaciemnić omawiane zagadnienie.

Zdajemy sobie sprawę, że książka oddawana do rąk Czytelnika nie jest doskonała, niemniej jednak jest ona zbiorem wyników doświadczeń uzyskanych podczas wieloletniej pracy autorów.

Zespołowi autorów bardzo zależy na uwagach Czytelników, które prosimy wysyłać pod adresem: Instytut Mechaniki Precyzyjnej ul. Duchnicka 3, 00-967 Warszawa na ręce doc. dr Zdzisława Kolanki.

Część I

Wiadomości ogólne

Rozdział 1

Podstawowe pojęcia chemiczne i galwanotechniczne

prof. dr hab. inż. Tadeusz Zak

a. Podstawowe pojęcia z chemii i elektrochemii	10
b. Ważniejsze parametry procesów galwanicznych	15
c. Własności kąpeli galwanicznych	17
d. Własności powłok galwanicznych	17
Literatura	21

a. Podstawowe pojęcia z chemii i elektrochemii

Atom jest to najmniejsza, elektrycznie obojętna część pierwiastka, mająca własności chemiczne substancji macierzystej.

Cząsteczka jest to elektrycznie obojętny układ atomów związanych chemicznie (najmniejszy zbiór atomów), zachowujący własności chemiczne danej substancji. Na przykład cząsteczka tlenu składa się z dwu atomów tlenu, cząsteczka wody z dwu atomów wodoru i jednego atomu tlenu itd.

Wartościowość pierwiastka definiuje się jako zdolność danego pierwiastka do wiązania określonej liczby atomów wodoru lub innego jednowartościowego pierwiastka. Na przykład tlen, którego atom wiąże 2 atomy wodoru (H_2O), jest pierwiastkiem dwuwartościowym.

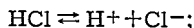
Stężenie (koncentracja) jest to wyrażona w praktyce w gramach na liter (g/l) lub w procentach zawartość substancji w danym rozpuszczalniku.

Stężenie molarne — mol na metr sześcienny — jest to stężenie roztworu o objętości $1 m^3$ zawierającego 1 mol rozpuszczonej substancji.

Molalność — mol na kilogram — jest to stężenie roztworu o masie 1 kg zawierającego 1 mol rozpuszczonej substancji.

Dysocjacja elektrolityczna jest to samorzutny rozpad cząsteczek elektrolitów (kwasów, zasad i soli) w wodnych roztworach na jony w wyniku oddziaływań między substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem. Roztwory, w których nastąpiła dysocjacja elektrolityczna, przewodzą prąd elektryczny, gdyż jony poruszając się w polu elektrycznym przenoszą ładunki.

Jony są to atomy lub grupy atomów obdarte dodatnim lub ujemnym ładunkiem elektrycznym; stanowią one składniki budowy soli, kwasów i zasad (str. 11). Związki te rozpuszczone w rozpuszczalniku (np. w wodzie) rozpadają się — dysocjują na wolne jony. Na przykład kwas solny HCl dysocjuje na jony wodoru i chloru wg schematu:



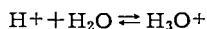
a chlorek sodowy



Jony z ładunkiem dodatnim są to **kationy**, a z ładunkiem ujemnym — **aniony**.

Powstałe jony reagują z cząsteczkami rozpuszczalników polarnych, tworząc tzw. **solwaty** lub w przypadku wody — **hydraty**. Zjawisko to nosi nazwę ogólnie — **solwatacji**, dla wody — **hydratacji** lub **uwadniania**.

W przypadku hydratacji jonu wodorowego zachodzi reakcja



Jon H_3O^+ — **hydronowy** odgrywa szczególną rolę w teorii kwasów i zasad.

Stopień dysocjacji określany jest przez stosunek liczby zdysocjowanych cząsteczek do całkowitej liczby cząsteczek rozpuszczonych w roztworze

$$\alpha = \frac{\text{liczba cząsteczek zdysocjowanych}}{\text{liczba cząsteczek rozpuszczonych}}$$

Poniżej przytoczono wartości stopnia dysocjacji dla kilku stosowanych najczęściej w praktyce elektrolitów (roztwory 0,1 M)

HCl	— 0,91	$NH_3 \cdot H_2O(NH_4OH)$	— 0,013
CH_3COOH	— 0,013	Na_2SO_4	— 0,69
H_3BO_3	— 0,0001	NaCl	— 0,84
KOH	— 0,89	$ZnSO_4$	— 0,39
NaOH	— 0,84		

Związki o stopniu dysocjacji bliskim jedności nazywane są **mocnymi elektrolitami**.

Stała dysocjacji określa stan równowagi w danej temperaturze, w którym znajduje się część niezdisocjowana i zdysocjowana elektrolitu

$$K_c = \frac{C_{K^+} \cdot C_{A^-}}{C_{KA}} = \text{const} \quad (1)$$

gdzie: C_{K^+} — stężenie zdysocjowanych kationów, C_{A^-} — stężenie zdysocjowanych anionów, C_{KA} — stężenie niezdisocjowanych cząsteczek.

Wartość K nie ma charakteru termodynamicznego, ponieważ określają ją stężenia, a nie aktywności substratów i produktów reakcji. Rzeczywista aktywność substancji a w stanie równowagi różni się od analitycznie oznaczonego stężenia c . W celu oznaczenia aktywności stężenie należy pomnożyć przez współczynnik aktywności f ¹⁾

$$a = cf$$

Współczynnik aktywności zależy w dużym stopniu od stężenia, co widoczne jest w poniższym zestawieniu

Substancja	Stężenie molowe M						
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,1	1,0	2,0
H_2SO_4	0,830	0,757	0,639	0,544	0,265	0,130	0,124
$CuSO_4$	0,74	—	0,53	0,41	0,16	0,047	—
$ZnSO_4$	0,70	0,61	0,48	0,39	0,15	0,045	0,036

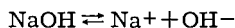
¹⁾ W literaturze stosowany jest również symbol γ .

Stałą dysocjacji można więc wyrazić następująco:

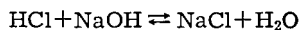
$$K_a = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}} \text{ albo } \frac{(C_{K^+} f_{K^+})(C_{A^-} f_{A^-})}{C_{KA} f_{KA}} \quad (2)$$

Kwasy są to związki chemiczne, które w roztworach dysocjują z odszczepieniem jonu wodorowego; jon wodorowy, jak już wspomniano, nie istnieje w stanie wolnym w wodzie, lecz w postaci jonu hydroksoniowego H_3O^+ .

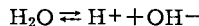
Zasady są to związki, które w roztworach dysocjują z odszczepieniem jonów wodorotlenowych OH^- . Na przykład wodorotlenek sodowy dysocjuje wg schematu



Sole są to produkty zobojętniania kwasów zasadami. Oprócz soli produktem reakcji zobojętniania jest woda. Na przykład zobojętnianie kwasu solnego wodorotlenkiem sodowym prowadzi do powstania soli kuchennej i wody wg reakcji



pH określa stężenie jonów wodorowych w roztworze. Czysta woda dysocjuje tylko w małym stopniu wg schematu



przy czym ustala się pewne stężenie jonów wodorowych, równe 10^{-7} równoważnika wodoru w 1 l. Ponieważ równoważnik wodoru równa się 1, więc stężenie to wynosi 10^{-7} g/l, co odpowiada odczynowi ściśle obojętnemu; tę charakterystyczną wartość określa się w sposób szczególny. Ujemny logarytm z tej wartości

$$-\lg 10^{-7} = 7$$

przyjęto za miarę odczynu obojętnego, a ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych w każdym przypadku — za miarę odczynu.

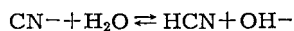
Wartości te określa się jako

$$pH = -\lg[H^+]$$

Jeżeli wartość pH jest mniejsza od 7, roztwór jest kwaśny, jeżeli wartość pH jest większa od 7 — roztwór jest alkaliczny. Na przykład pH 5 (stężenie jonów wodorowych 10^{-5} g/l) odpowiada słabym kwasom, a pH 9 (stężenie jonów wodorowych wynosi 10^{-9} g/l) — słabym zasadom.

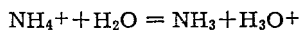
Pomiar pH wykonuje się za pomocą pehametru lub papierków wskaźnikowych (indykatorowych).

Hydroliza jest to reakcja chemiczna jonów pochodzących z dysocjacji mocnych kwasów i słabych zasad lub słabych kwasów i mocnych zasad z jonami pochodzącymi z dysocjacji wody. W wyniku hydrolizy ulega zmianie pH roztworu. Na przykład cyjanek sodowy jako sól słabego kwasu HCN i mocnej zasady NaOH ulega hydrolizie, przy czym anion słabego kwasu reaguje z wodą



i powstaje bardzo słabo zdysocjowany kwas cyjanowodorowy i wolne jony wodorotlenkowe, w wyniku czego roztwór ulega zalkalizowaniu, a więc pH wzrasta.

Podobnie ulega hydrolizie chlorek amonowy jako sól słabej zasady i mocnego kwasu, przy czym kation słabej zasady reaguje z wodą

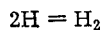
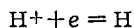


i powstaje bardzo słabo zdysocjowany amoniak i wolne jony hydroksoniowe, w wyniku czego roztwór ulega zakwaszeniu.

Znając wartości stałych dysocjacji substratów i produktów reakcji można obliczyć pH roztworu soli ulegającej hydrolizie.

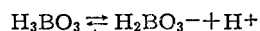
Roztwory buforowe (bufory) są to roztwory, które zapobiegają (w pewnych granicach) zmianom pH roztworu; zwykle są to roztwory słabych kwasów lub zasad oraz ich soli. Przeciwdziałanie roztworu buforowego zmianom stężenia jonów wodorowych nosi nazwę **działania buforowego**. Wielkość tego działania jest określona przez **pojemność buforową**, której miarą jest ilość mocnej zasady lub kwasu potrzebnej do zmiany pH roztworu o jednostkę.

Roztwory buforowe w kąpielach galwanicznych stosuje się w celu zapobiegania szybkim, krytycznym zmianom ich pH w przestrzeni przyelektrodowej. Jest to szczególnie ważne przy pracy z dużymi gęstościami prądu, np. gdy przestrzeń przykatodowa ubożeje w jony wodorowe, które rozładują się (razem z jonami metalu osadzającego), tworząc gazowy wodór wg schematu



Wskutek ubytku jonów wodorowych przestrzeń przykatodowa ulega zubożeniu lub nawet zalkalizowaniu i wspólnie z metalem osadzają się jego wodorotlenki lub sole zasadowe.

Do buforowania np. kąpeli niklowych stosuje się kwas borowy, który dysocjuje następująco:

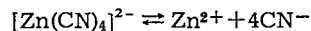


Maksymalny efekt buforowania osiąga się w przypadku roztworu kwasu borowego przy pH ok. 9,28, jednakże wartość ta ulega znacznemu zmniejszeniu w obecności dużych stężeń jonów niklowych, co jest szczególnie ważne dla procesu niklowania, ponieważ np. w przypadku 1 M roztworu NiSO₄ wodorotlenek nikławy wytrąca się już przy pH 6,5. Zjawisku temu zapobiega właśnie bufor — kwas borowy.

Podobne działanie wywierają również sole amonowe stosowane przy osadzaniu mosiądzu lub cynku.

Związki kompleksowe, a w galwanotechnice najczęściej spotykane **jony kompleksowe (zespolone)**, charakteryzują się tym, że z jonem centralnym związane są inne jony, przy czym ich liczba zazwyczaj jest równa 4, 6 lub 8. Liczby te, zwane koordynacyjnymi, uzależnione są od przestrzennej budowy jonów kompleksowych. Oprócz tych uprzywilejowanych liczb koordynacyjnych spotyka się również liczbę 2, np. w kompleksowym cyjanku srebra [Ag(CN)₂]⁻ lub liczbę 3 w kompleksowym cyjanku miedziowym [Cu(CN)₃]²⁻.

Najczęściej w galwanotechnice stosowane są kompleksowe cyjanki, których rozładowanie na katodzie poprzedza dysocjacja, przy czym mogą powstawać różne kompleksy. Kompleksowy cyjanocynkan o liczbie koordynacyjnej 4 dysocjuje:



Stężenie wolnych jonów Zn²⁺ jest bardzo małe, ponieważ stała dysocjacji tego kompleksu ma małą wartość (4,2 · 10⁻²⁹), przy czym wskutek nadmiaru jonów cyjankowych w roztworze (tzw. wolne cyjanki) dysocjacja ta ulega jeszcze cofnięciu i w rzeczywistości stężenie wolnych jonów Zn²⁺ jest jeszcze mniejsze niż wynikałoby to ze stałej dysocjacji jonu cyjanocynkanowego. To zahamowanie dysocjacji jonu [Zn(CN)₄]²⁻ utrudnia jego rozładowanie na katodzie, czemu towarzyszy znaczna polaryzacja. Rozładowanie jonów cynkowych z dużą polaryzacją katodową (roztwory są stężone, a więc mają dużą przewodność) jest przyczyną doskonałej wgłębności kąpeli cyjankowych.

Elektrolit jest to substancja ulegająca dysocjacji elektrolitycznej po rozpuszczeniu w wodzie (lub innym rozpuszczalniku) albo po stopieniu. Elektrolitami są wszystkie sole, kwasy i zasady. W potocznym ujęciu określenie roztwór elektrolitu zastępuje się określeniem elektrolit.

Elektroliza — proces polegający na przepływie przez przewodnik elektrolityczny prądu elektrycznego z zewnętrznego źródła prądu, czemu towarzyszą reakcje elektrochemiczne na granicy faz przewodnik metaliczny-przewodnik elektrolityczny. Występowanie zjawiska przenoszenia substancji potwierdza ją zmiana stężenia tej substancji lub wydzielanie się jej w miejscach doprowadzania prądu do roztworu lub odprowadzenia prądu z roztworu.

Prawa elektrolizy Faradaya definiują zależność między ilością elektryczności przechodzącej przez roztwór a ilością produktów wydzielonych na elektrodach.

Pierwsze prawo — masa substancji rozłożonej chemicznie pod działaniem prądu jest wprost proporcjonalna do ilości elektryczności, która przepłynęła przez roztwór elektrolitu.

Drugie prawo — masy różnych substancji wydzielonych przez jednakową ilość elektryczności są proporcjonalne do ich równoważników chemicznych.

W celu wydzielenia na katodzie (biegunie ujemnym) 1 równoważnika danej substancji lub też przeprowadzenia jej do roztworu na anodzie (biegunie dodatnim) teoretycznie potrzebna ilość elektryczności wynosi 96 500 A·s (kulombów), czyli 26,8 A·h. Wynika stąd, że ilość elektryczności równa 1 A·h wydziela

$\frac{1 \text{ równoważnik}}{26,8}$ g substancji. Ilość ta nosi

nazwę **elektrochemicznego równoważnika** danej substancji. Tablicę równoważników elektrochemicznych ważniejszych metali podano na str. 700.

Przewodność elektrolityczna — definiuje się jako odwrotność oporu. W elektrochemii posługujemy się **przewodnością właściwą**

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

będącą odwrotnością oporu właściwego. Jest to opór, jaki stawia przewodnik o długości 1 cm i o powierzchni przekroju poprzecznego 1 cm². Dla porównania przewodności różnych elektrolitów używa się przewodności równoważnikowej Λ , która określa zdolność przewodzenia wszystkich jonów powstających z jednego równoważnika elektrolitu w danym roztworze, przy czym

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C_{\text{równ}}}, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

gdzie $C_{\text{równ}}$ — stężenie elektrolitu wyrażone w równoważnikach.

Wydaźność prądowa określa, jaka część prądu płynącego przez elektrolit jest zużyta na prowadzony proces. Oblicza się ją doświadczalnie, dzieląc ilość substancji wydzielonej na elektrodach przez ilość teoretycznie obliczoną z prawa Faradaya. Wydaźność prądową określa się najczęściej w procentach

$$\eta = \frac{G_{\text{prakt}}}{G_{\text{teor}}} 100$$

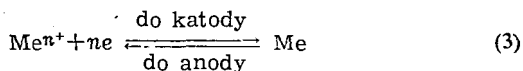
W galwanotechnice dąży się do zrównoważenia wydaźności katodowej i anodowej, aby można było prowadzić proces bez uzupełniania kąpeli solą osadzanego metalu. Całkowita równość η_A i η_K nie wystarcza jednak do zupełnego zrównoważenia procesu, ponieważ należy się liczyć ze zmianami stężeń spowodowanymi wynoszeniem elektrolitu na powierzchni przedmiotów pokrywanych oraz z wnoszeniem wody z płuczki poprzedzającej wannę roboczą. Wartość η w dużym stopniu określa intensywność reakcji ubocznych, które często determinują jakość osadzanych powłok.

Elektroda jest to układ złożony z dwóch faz przewodzących, przy czym jedna z tych faz jest przewodnikiem elektrolitycznym.

Komórka elektrolityczna składa się z dwóch elektrod rozdzielonych roztworami ich elektrolitów.

Kąpiel galwaniczna jest to roztwór elektrolitu stosowany do galwanicznej obróbki powierzchni.

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



Potencjał elektrody E jest to różnica potencjałów między metalem a roztworem elektrolitu przylegającym bezpośrednio do powierzchni metalu; różnicę tę wyznacza się za pomocą *elektrody porównawczej*, której potencjał przyjmuje się umownie za równy zeru. Zgodnie z przyjętą konwencją potencjał równy zeru ma elektroda wodorowa normalna.

Elektroda wodorowa jest to blaszka z platyny lub palladu, pokryta czernią platynową, zanurzona w roztworze jonów wodorowych. Przez roztwór ten przepuszcza się wodór gazowy pod ciśnieniem 1013 hPa.

Potencjał równowagi E_0 jest to potencjał elektrody, gdy reakcja elektrochemiczna (3) jest w równowadze dynamicznej, tzn. gdy szybkość reakcji w obu kierunkach jest jednakowa. Zewnętrznie nie obserwuje się przepływu prądu elektrycznego. Na powierzchni elektrody zachodzi stała wymiana ładunku w obu kierunkach, wyznaczająca kompensującą się gęstość prądu w kierunku katodowym i_k oraz anodowym i_a , których wartość określa się jako *gęstość prądu wymiany* i_0

$$i_k + i_a = 0 \quad i_0 = i_k = i_a$$

Potencjał spoczynkowy (mieszany) $E(O)$ występuje wówczas, gdy podczas przebiegu na elektrodzie kilku niezależnych i nie będących w równowadze procesów elektrodowych nie obserwuje się przepływu prądu przez elektrodę. W tym przypadku suma gęstości prądu, odpowiadających poszczególnym procesom elektrodowym, jest równa zeru. $\sum i_n = 0$ (i_n — gęstość prądu dla procesu n).

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

Szereg napięciowy metali jest to zestawienie metali według rosnących potencjałów normalnych (mierzonych względem elektrody wodorowej). W szeregu tym metale mniej szlachetne (np. lit, potas, sód, cynk, żelazo itp.) mają potencjały ze znakiem minus (wodor ma potencjał równy zeru), a metale bardziej szlachetne — ze znakiem plus (miedź, srebro, rtęć, złoto, platyna). Na podstawie położenia metalu w szeregu napięciowym można określić, który metal wypiera z roztworu jonów innego metalu jego jony. Ogólnie obowiązuje zależność, że metale mniej szlachetne wypierają z roztworu jony metali bardziej szlachetnych. Na przykład Zn ($E_{Zn^{2+}}^\circ = -0,761$ V) wypiera z roztworu jony miedzi ($E_{Cu^{2+}}^\circ = +0,340$ V).

Nadnapięcie jest to odchylenie potencjału elektrody od wartości równowagowej, $\eta = E - E_0$, przy przepływie prądu elektrycznego. W zależności od tego, jakie zjawisko powoduje występowanie nadnapięcia, rozróżnia się następujące jego rodzaje:

nadnapięcie przejścia, przeniesienia ładunku η_p , gdy hamowana jest reakcja przeniesienia ładunku; występuje wtedy opór polaryzacyjny (przeniesienia ładunku) R_p ;

nadnapięcie reakcji η_r , gdy hamowana jest reakcja chemiczna poprzedzająca lub następująca po reakcji przejścia (np. częściowa dyso-

cja kompleksu danego metalu); występuje wtedy opór polaryzacyjny reakcji R_r ;

nadnapięcie krystalizacji η_k , gdy hamowane jest wbudowywanie się w sieć krystaliczną (lub wyjście z niej) atomu metalu (tzw. ad-atomu); występuje wtedy opór polaryzacyjny krystalizacji R_k ;

nadnapięcie dyfuzji η_d , gdy proces elektrokrystalizacji ograniczony jest szybkością dyfuzji jonów metalu do lub od elektrody; w tym przypadku występuje opór polaryzacyjny dyfuzji R_d ;

nadnapięcie stężeniowe η_s jest sumą nadnapięcia reakcji i dyfuzji, gdy występują one równocześnie; ma się do czynienia wówczas z oporem polaryzacyjnym stężeniowym R_s .

Opór polaryzacyjny ogólny jest sumą poszczególnych oporów $R_{og} = R_p + R_r + R_k + R_d$, z tym że nie wszystkie rodzaje nadnapięcia muszą występować w danym procesie elektrokrystalizacji.

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

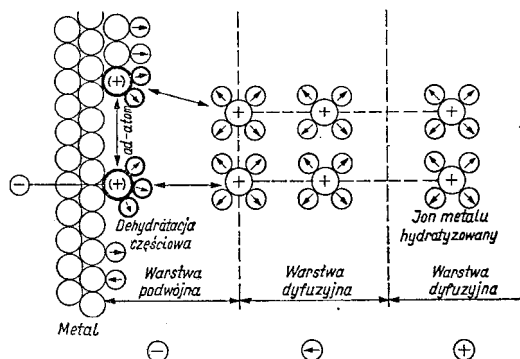
Polaryzacja omowa R_Ω jest to spadek potencjału spowodowany oporem elektrolitu między elektrodą badaną a elektrodą porównawczą przy przepływie prądu.

Transport masy. Podczas elektrolitycznego wydzielania metalu na katodzie (elektrokrystalizacji) następuje ubytek jonów tego metalu bezpośrednio na granicy faz elektroda-elektrolit. Dla przebiegu procesu niezbędne jest uzupełnianie jonów, tzw. *transport masy*. Może on się odbywać przez *dyfuzję* (przy różnicy stężeń jonu metalu bezpośrednio przy powierzchni elektrody i w głębi roztworu), *migrację* (wędrówka jonów w polu elektrycznym do elektrody o znaku przeciwnym) oraz przez *konwekcję* (samorzutne mieszanie się elektrolitu wskutek różnicy stężeń w różnych jego miejscach — konwekcja naturalna oraz wskutek wymuszonego mieszania mechanicznego — konwekcja sztuczna).

Warstwa dyfuzyjna powstaje przy różnicy stężeń jonów potencjałotwórczych bezpośrednio przy powierzchni elektrody i w głębi roztworu, wywołanej szybkim przebiegiem reakcji przejścia [2]; jony ulegające rozładowaniu w tej reakcji muszą dyfundować do powierzchni elektrody poprzez warstwę dyfuzyjną. Narastanie warstwy dyfuzyjnej jest proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z czasu i nie zależy od gęstości prądu ani też od

stężenia jonów metalu w roztworze elektrolitu.

Elektrokrystalizacja jest to proces elektrolitycznego wydzielania się metalu, obejmujący występujące kolejno reakcje i zjawiska do wbudowania się atomu metalu w sieć krystaliczną właściwie (rys. 1-1).



Rys. 1-1. Uproszczony schemat elektrokrystalizacji

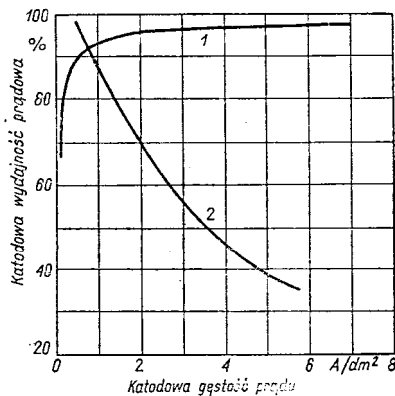
b. Ważniejsze parametry procesów galwanicznych

Metale osadzone elektrolitycznie mają strukturę krystaliczną, a postać zewnętrzna otrzymanych powłok zależy głównie od szybkości wzrostu kryształów i szybkości powstawania nowych zarodków krystalicznych. Jeżeli warunki zewnętrzne sprzyjają szybkiemu powstawaniu zarodków kryształów, to otrzymuje się osad drobnoziarnisty, natomiast w przypadku małej liczby zarodków i szybkiego ich wzrostu powstają stosunkowo duże kryształy. Do głównych czynników wpływających na wygląd powłoki zalicza się katodową gęstość prądu, stężenie elektrolitu, temperaturę, obecność substancji powierzchniowo czynnych i koloidów, rodzaj elektrolitu oraz własności metalu, na którym osadza się powłokę.

Gęstość prądu (średnia) — jest to stosunek całkowitego natężenia prądu $I(A)$ do całkowitej powierzchni $S (dm^2)$. Przy małych gęstościach prądu wyładowanie jonów następuje powoli i szybkość wzrostu powstałych już zarodków przekracza szybkość powstawania zarodków nowych. Warunki te sprzyjają powstawaniu powłok grubokrystalicznych. W miarę wzrostu gęstości prądu zwiększa się również szybkość powstawania zarodków i powłoka staje się dzięki temu bardziej drobnoziarnista. Przy bardzo dużych gęstościach prądu stężenie rozładowujących się jonów w po-

bluży katody bardzo maleje, w wyniku czego kryształy wykazują tendencję wzrostu w kierunku warstw roztworu, w których stężenie tych jonów jest większe. Na powłoce powstają w tym przypadku narosty (dendryty). Przy zwiększaniu gęstości prądu może dojść do wydzielania się wodoru, wskutek czego powłoki mogą być porowate i gąbczaste. Wyładowanie jonów wodorowych prowadzi do spadku ich stężenia przy katodzie, a więc zobojętnienia tego obszaru. W konsekwencji wraz z metalem mogą się osadzać wodorotlenki lub sole zasadowe. Inkludowanie wodorotlenków może powodować rozdrobnienie ziarna i pociemnienie powłoki. Wzrost gęstości prądu powoduje zwiększenie się polaryzacji, a więc potrzebę przykładania wyższych napięć na szyny wanny.

Opisana prawidłowość dotyczy procesów, w których reakcja na katodzie przebiega w zasadzie bez udziału wodoru. Gdy wodór bierze udział w redukcji kationu, zwiększenie jego stężenia w pobliżu katody — przy zwiększaniu gęstości prądu — może powodować wzrost wydajności prądowej osadzanego metalu (chromu lub niklu) — rys. 1-2.



Rys. 1-2. Wpływ gęstości prądu na katodową wydajność

1 — kąpiel do nikielowania o pH 2,2 (typ Watts),
2 — kąpiel cyjankowa do miedziowania (temp. 60°C) zawierająca 1–2 g NaCN/l

Oprócz gęstości prądu również wpływ ma jego rodzaj, a więc czy jest on rzeczywiście stały, czy też ma określone pulsacje. Stwierdzono [15], że stosując określoną pulsację, uzyskać zmniejszenie porowatości nakładanych w ten sposób powłok.

Stężenie elektrolitu. Wpływ stężenia elektrolitu, gęstości prądu i mieszania w znacznym stopniu uzupełniają się wzajemnie. Zwiększając stężenie, albo mieszając elektrolit,

można stosować większe gęstości prądu bez obawy tworzenia się struktury grubokrystalicznej lub wydzielania wodoru. Wpływ stężenia elektrolitu na szybkość powstawania zarodków w dalszym ciągu nie został ostatecznie wyjaśniony. Z kąpeli o dużym stężeniu elektrolitu otrzymuje się wprawdzie powłoki bardziej zwarte i dobrze przyczepne, ale stwierdzono, że szybkość powstawania zarodków maleje ze wzrostem stężenia, a polepszenie własności powłok jest związane ze zwiększeniem szybkości wzrostu kryształów wzdłuż powierzchni katody i ze spadkiem szybkości ich wzrostu w kierunku prostopadłym do tej powierzchni. Wzrost stężenia elektrolitu powoduje również wzrost przewodności kąpeli, a więc zmniejszenie spadku napięcia.

Wzrost stężenia wpływa również korzystnie na głębokość kąpeli.

Temperatura. Wzrost temperatury kąpeli ma dwójaki wpływ. Z jednej strony sprzyja ona dyfuzji, co zapobiega — w pewnym stopniu — powstawaniu struktury gruboziarnistej lub powłok gąbczastych przy dużych gęstościach prądu, z drugiej zaś strony zwiększa szybkość wzrostu kryształów, co sprzyja powstawaniu struktury gruboziarnistej. Wzrost temperatury powoduje również spadek nadnapięcia wodoru, co ułatwia wydzielanie wodoru gazowego. Wywołuje to zmniejszenie kwasowości roztworu w przestrzeni przykatodowej i wydzielanie się soli zasadowych. W temperaturach niezbyt wysokich przeważa zwykle wpływ pierwszego z wymienionych czynników, dzięki czemu jakość powłok jest lepsza. W wyższych temperaturach powstają powłoki gorszej jakości. Wzrost temperatury powoduje również wzrost przewodności roztworu, a więc i zmniejszenie spadku napięcia w kąpeli.

Wzrost temperatury wywołuje spadek polaryzacji, co pogarsza głębokość, lecz jednocześnie wywołuje wzrost przewodności, która głębokość poprawia; czynnik ten nieznacznie więc wpływa na tę własność kąpeli. Wzrost temperatury wpływa korzystnie na wydajność prądową procesu anodowego.

Mieszanie kąpeli. Mieszanie wpływa na obniżenie grubości warstwy dyfuzyjnej, a więc umożliwia podwyższenie gęstości prądu i w rezultacie szybkości osadzania. Czynnik ten, dzięki lepszemu odprowadzaniu jonów pochodzących z anody, również zmniejsza polaryzację anodową i umożliwia podwyższenie wydajności anodowej. W przypadku osadzania powłok błyszczących, których otrzymanie w dużym stopniu warunkowane jest dyfuzją

środków blaskotwórczych do katody, mieszanie odgrywa zasadniczą rolę, umożliwiając lepszy transport do katody tych, najczęściej elektrycznie obojętnych, związków.

Substancje powierzchniowo czynne. W wielu przypadkach, np. podczas ołowianowania z kąpeli octanowych, metale wydzielają się zwykle w postaci stosunkowo dużych kryształów, ale w obecności bardzo małych ilości substancji koloidalnych lub związków powierzchniowo czynnych otrzymuje się często powłoki o zadowalającej jakości. Jednakże nadmierny wzrost stężenia tych substancji może spowodować powstawanie powłok kruchych i źle przyczepnych do podłoża. Dodatki substancji powierzchniowo czynnych powodują obniżenie napięcia powierzchniowego, co ułatwia odrywanie się pęcherzyków wodoru od powierzchni katody. Substancje te określa się często jako *antypittingowe*. Substancje tego typu ulegają przypuszczalnie adsorpcji na zarodkach kryształów, hamując ich wzrost; wyładowujące się jony muszą zatem tworzyć nowe zarodki, co powoduje powstawanie powłok drobnokrystalicznych, podczas gdy w tych samych warunkach elektrolizy powstaje (bez dodatków) powłoka grubokrystaliczna.

Elektrolit. Rodzaj elektrolitu wywiera istotny wpływ na charakter powłoki. Na przykład ołów z roztworu azotanu ołowianego wydziela się w postaci grubokrystalicznej, a z roztworów krzemo- i borofluorków — w postaci drobnokrystalicznej; również miedź z roztworu kompleksowych cyjanoków wydziela się w postaci drobnokrystalicznej, a z roztworu siarczanów bez dodatków blaskotwórczych — w postaci grubokrystalicznej. Wpływ wartości kationu metalu przejawia się szczególnie wyraźnie w przypadku cynowania; i tak z roztworów cynianów, Sn(IV), uzyskuje się powłoki dobrej jakości, a z roztworów cyninów, Sn(II) — powłoki złej jakości. Być może, zachodzi to wskutek istnienia możliwości powstawania substancji koloidalnych, które sprzyjają powstawaniu powłok drobnociarnistych. W przypadku wydzielania np. ołowiu z roztworów krzemo- lub borofluorków mogą powstawać podczas hydrolizy pewne ilości koloidalnych wodorotlenków krzemu i boru w przestrzeni przykatodowej.

W praktyce stosuje się często kąpiele zawierające metal osadzany w postaci kompleksowego cyjanoku. Powłoki otrzymane z takich roztworów są zwykle drobnociarniste.

Mechanizm reakcji katodowej wydzielania metali z jonów kompleksowych jest bardzo złożony i mimo że istnieje już wiele materia-

łu doświadczalnego, nie został w dalszym ciągu ostatecznie wyjaśniony.

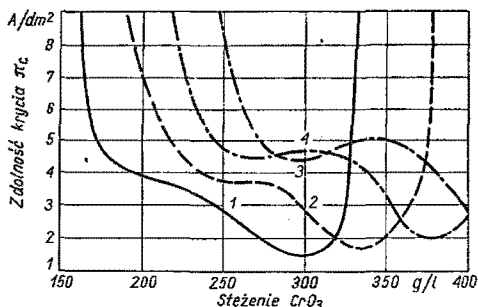
Metal elektrody. W wielu przypadkach stwierdzono, że orientacja kryształów w pierwszych warstwach powłoki jest przedłużeniem struktury materiału podłoża.

c. Własności kąpeli galwanicznych

Poniżej omówiono własności kąpeli galwanicznych w aspekcie osadzanych z nich powłok.

Wgłębność kąpeli, tj. tendencja do osadzania na całej powierzchni powłoki o jednakowej grubości, zależy od takich czynników, jak przewodność kąpeli, wielkość zmiany polaryzacji ze zmianą gęstości prądu oraz wielkość zmiany wydajności prądu ze zmianą jego gęstości.

Zdolność krycia kąpeli wg Rousselota [3] jest to minimalna gęstość prądu, przy której rozpoczyna się osadzanie powłoki galwanicznej. Zdolność krycia zależy od stężenia jonu metalu osadzanego, a przede wszystkim od gęstości prądu. Własność ta ma szczególne znaczenie przy chromowaniu dekoracyjnym, kiedy w celu całkowitego pokrycia powierzchni powłoką trzeba często stosować tzw. uderzenie prądowe. Jak wynika z wykresu na rys. 1-3, w kąpielach o różnych stężeniach



Rys. 1-3. Zdolność krycia kąpeli do chromowania w zależności od stężenia CrO_3 i H_2SO_4 . 1 — 2 g/l H_2SO_4 , 2 — 2,5 g/l H_2SO_4 , 3 — 3 g/l H_2SO_4 , 4 — 3,5 g/l H_2SO_4 .

CrO_3 i stosunkach $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ można uzyskać identyczną zdolność krycia, przy czym optimum tej własności w przypadku przedstawionym na wykresie osiąga się przy stężeniu CrO_3 300 g/l i H_2SO_4 2 g/l.

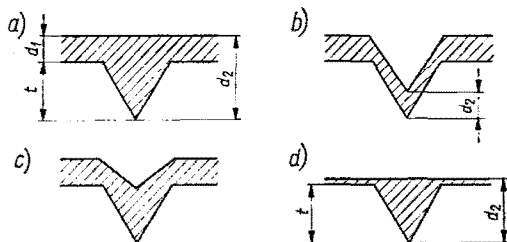
Stwierdzono, że zanieczyszczenie kąpeli do nikiłowania, w której osadzano podwarstwę nikiłu, wpływa w istotny sposób na zdolność krycia kąpeli do chromowania [4]; a więc

opisywana własność nie zależy wyłącznie od składu kąpeli i parametrów jej pracy.

Mikrowygładzanie jest to własność nowoczesnych kąpeli do osadzania powłok błyszczących, umożliwiającą uzyskiwanie powłok galwanicznych o gładkości wyższej niż gładkość podłoża. Zdolność wygładzania definiuje się często jako stosunek grubości powłoki w zagłębieniu rysy do jej grubości na brzegu (rys. 1-4)

$$Z = \frac{d_2 - d_1}{t} 100\% \quad (4)$$

gdzie: d_1 — grubość powłoki na brzegu rysy, d_2 — grubość powłoki na dnie rysy, t — głębokość rysy.



Rys. 1-4. Schemat mikrowygładzania szczegółu rysunku omówiono w tekście

Zdolność wygładzania wynosi 100%, gdy mikroprofil zostanie całkowicie wyrównany. Jeżeli pomimo nałożenia powłoki geometria mikroprofilu nie ulegnie zmianie, to zdolność wygładzania jest równa zero.

Jak wynika z analizy wzoru, zdolność mikrowygładzania wynosi 100%, gdy $d_2 - d_1 = t$, tj. wówczas, gdy powłokę osadza się tak, jak pokazano na rys. 1-4d. Można przyjąć, że grubość powłoki na brzegu rysy (d_1) jest praktycznie równa 0, a $d_2 = t$, więc we wzorze na Z iloraz $(d_2 - d_1)/t = 1$, $Z = 100\%$. Z rysunku tego widać również, że gdy $d_2 = d_1$ (rys. 1-4b), to $d_2 - d_1 = 0$ i cała prawa strona równania równa się zero, a więc mikrowygładzanie nie zachodzi. Na rys. 1-4a i c pokazano wartości pośrednie.

d. Własności powłok galwanicznych

Nowoczesna galwanotechnika stawia sobie za cel otrzymywanie powłok o zadanych własnościach fizycznych, chemicznych lub mechanicznych. Poniżej omówiono najważniejsze własności powłok.

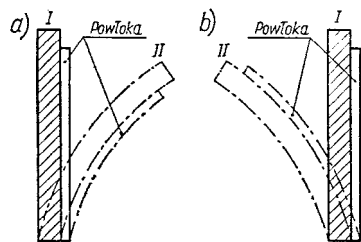
Przyczepność powłok powinna być taka, aby przy obróbce mechanicznej lub cieplnej nie

następowało. odwarstwianie się jej od podłoża. Ponieważ siły wiążące powłokę z podłożem mają charakter międzyatomowy, każda warstwa (np. tlenkowa) pośrednia znacznie je zmniejsza, zatem dla uzyskania idealnej przyczepności niezbędna jest duża czystość powierzchni. Czystość taką uzyskać nie jest bynajmniej łatwo, chociaż w praktyce bardzo często udaje się zbliżyć do takiego ideału [6, 7]. Teoretycznie największą przyczepność można osiągnąć wtedy, gdy między powłoką a podłożem jest odstęp tylko międzyatomowy, tj. gdy struktura krystaliczna powłoki jest przedłużeniem struktury podłoża (metal). To przedłużenie struktury jest również możliwe, gdy parametry sieci różnią się od $-2,4$ do $+12,5\%$ i to w ramach tego samego lub innego układu krystalograficznego. Stwierdzono jednak, że przedłużenie struktury nie stanowi koniecznego warunku doskonałej przyczepności; takie same wyniki można osiągnąć, stosując odpowiednio dobrane metody oczyszczania powierzchni przed osadzaniem powłok galwanicznych [8].

Metody pomiaru przyczepności są bardzo kłopotliwe, polegają bowiem w większości na pomiarze siły potrzebnej do oderwania powłoki [9], co nasuwa wiele trudności. Udało się jednak zmierzyć siłę przyczepności, np. miedzi do stali, przy czym była ona równa w przypadku doskonałego oczyszczenia ok. 300–400 MPa, tj. równa lub wyższa od wytrzymałości miedzi na rozerwanie.

Naprężenia własne w powłokach galwanicznych są często przyczyną różnych defektów tych powłok, jak pęknięcie, odwarstwianie się lub pokrywanie pęcherzami.

Pęknięcie powłoki następuje wówczas, gdy naprężenia rozciągające w niej są większe niż wytrzymałość (metal powłoki) na rozerwanie i gdy wytrzymałość fizyczna metalu podłoża jest mniejsza od wytrzymałości powłoki (np. chrom na mosiądzu lub niklu). Na rys.



Rys. 1-5. Wpływ naprężeń w powłoce galwanicznej na podłożu: a) naprężenia ściskające, b) naprężenia rozciągające [10]

1-5 przedstawiono działanie naprężeń własnych w powłoce galwanicznej na podłożu. W przypadku nakładania powłoki na blaszkę wskutek powstawania w niej naprężeń może ona ulec odkształceniu (rys. 1-5a).

Jeżeli przedmiot (w naszym przypadku blaszka) nie ma możliwości odkształcenia się, co często występuje w praktyce, to wskutek tendencji powłoki do zajęcia stanu II (rys. 1-5a), czyli kurczenia się, powstają w niej naprężenia przeciwdziałające, tj. naprężenia rozciągające, oznaczane znakiem (+).

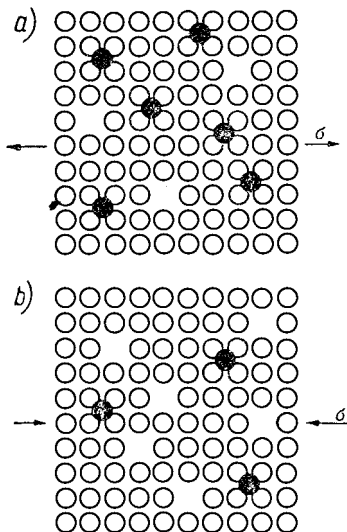
Gdy natomiast zachodzi przypadek, jak na rys. 1-5b, gdy powłoka ma tendencję do zwiększania swej objętości (stan II), to powstają w niej naprężenia ściskające oznaczane znakiem (-), ponieważ w rzeczywistości podłożu nie ulega odkształceniu, bowiem jak i w przypadku poprzednim jest sztywnie.

Jeżeli więc przy pomiarach w kontraktometrze pokrywana blaszka wygięta jest w kierunku anody, to w podłożu powstają naprężenia rozciągające (+), a gdy wygina się od anody — powstają w podłożu naprężenia ściskające (-).

W zwykłych warunkach elektrolizy, tj. bez dodatków blaskotwórczych, nikiel, kobalt, żelazo, rod, pallad, mangan i chrom osadzają się z naprężeniami rozciągającymi, natomiast cynk, kadm i ołów — z naprężeniami ściskającymi. Duże naprężenia rozciągające są szczególnie niebezpieczne, gdyż mogą przez wywołanie nieciągłości (spękań) lub nawet odwarstwianie powłok powodować znaczny spadek odporności korozyjnej.

Trudno jest ustalić, jaki wpływ mają parametry osadzania na powstawanie naprężeń, a nawet na ich znak. Najogólniej, z podwyższeniem temperatury osadzania następuje spadek naprężeń w powłokach, co wiąże się ze spadkiem polaryzacji, a więc ze zmniejszeniem „dodatkowego ładunku energii”, który sprzyja powstawaniu różnych defektów sieci. W praktyce prawie wyłącznie stosuje się specjalne antynaprężeniowe dodatki (organiczne) w celu obniżenia naprężeń rozciągających.

Z wielu teorii powstawania naprężeń własnych w powłokach należy wymienić teorię dyslokacyjno-adsorpcyjną Popereki [11]. Teoria ta tłumaczy powstanie naprężeń rozciągających spontanicznym ruchem dyslokacji w świeżo uformowanych kryształach w kierunku powierzchni i ich anihilacji na granicy ziaren. Naprężenia ściskające powstają wówczas, gdy wskutek adsorpcji wbudowują się pewne substancje, co powoduje powiększenie objętości przestrzeni międzykrystalicznych (rys. 1-6).

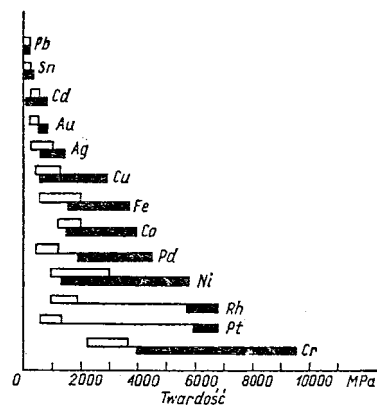


Rys. 1-6. Model powstawania naprężeń własnych w powłokach: a) sieć regularna — więcej atomów międzysieciowych niż miejsc pustych (naprężenia rozciągające), b) sieć regularna — więcej miejsc pustych niż atomów międzysieciowych (naprężenia ściskające)

Pomimo obszernych podstaw matematycznych wspomniana teoria ma wiele słabych stron. Wiadomo na przykład, że niektóre powłoki galwaniczne, zawierające stosunkowo dużo substancji obcych, mają bardzo duże naprężenia rozciągające. Teoria ta nie tłumaczy ponadto zależności między grubością powłok chromowych a powstawaniem siatki spękań [13]. Zależność taką wykazał teoretycznie Riedel [14], opierając się na założeniu konkretnych gęstości defektów sieciowych. Założenia te opierają się na zasadniczych dwóch możliwych wariantach: gdy liczba pustych miejsc w sieci jest większa niż atomów międzysieciowych — powstają naprężenia ściskające (rys. 1-6a), gdy natomiast liczba atomów międzysieciowych jest większa niż liczba pustych miejsc w sieci — powstają naprężenia rozciągające (rys. 1-6b). Nie wchodząc w dalsze szczegóły tej teorii ani jej podstaw matematycznych, można stwierdzić, że tłumaczy ona zadowalająco istnienie „krytycznej” grubości powłoki chromowej, przy której powstaje siatka spękań.

Twardość powłok galwanicznych stanowi jedną z ich najważniejszych cech. Metale osadzone galwanicznie są z reguły twardsze od otrzymywanych metodą hutniczą (rys. 1-7). Pomimo iż brak jest teorii wyjaśniającej zjawisko podwyższonej twardości powłok galwa-

nicznych, można podać pewne, obowiązujące w większości przypadków, prawidłowości. Wzrost gęstości prądu osadzania powoduje prawie zawsze wzrost twardości powłok, jednak krzywe te mają na ogół maksimum, po którego przekroczeniu następuje spadek twardości. Wzrostowi temperatury osadzania towarzyszy zwykle spadek twardości powłok. Obecność dodatków organicznych najczęściej wpływa na wzrost twardości powłok.



Rys. 1-7. Twardość metali osadzonych galwanicznie w porównaniu z twardością metali otrzymywanych metodą hutniczą [12]

□ metal wyżarzony lub walcowany
 ■ metal osadzony galwanicznie

Ponieważ zmiany twardości zależą od wielu czynników i ich nakładającego się wpływu, powłoki o z góry zadanej lub w ściśle określonych granicach twardości należy osadzać przy bardzo ściśle ustalonych parametrach fizykochemicznych. W praktyce, w szczególności przy chromowaniu, ustala się często bardzo wąskie granice parametrów, np. temperaturę w granicach $\pm 1^\circ\text{C}$, gęstość prądu $\pm 2-3 \text{ A/dm}^2$ itd.

Ścieralność powłok galwanicznych bardzo często określana jest — w pierwszym przybliżeniu — na podstawie pomiarów twardości. Postępowanie takie nie jest jednak słuszne, gdyż np. zbyt twarde powłoki wykazują często dużą ścieralność. W tabl. 1-1 zestawiono wyniki badań ścieralności w zależności od twardości powłok galwanicznych. Ze względu na brak ujednoliconej metodyki pomiaru ścieralności powłok porównanie wyników badań różnych autorów nastęrcza duże trudności i z tego względu zawsze podaje się bardzo dokładnie warunki przeprowadzania badań. Poza tym różne przyrządy pomiarowe pracują

w różny sposób i dlatego warunki badania ścieralności powinny, możliwie jak najlepiej, odpowiadać warunkom eksploatacji. Ponadto istotne znaczenie ma rodzaj (i gładkość) elementu współpracującego i wreszcie stosowanie środka smarującego.

Tablica 1-1. Ścieralność na mokro z dodatkiem szmerglu (obciążenie 5mN, droga ścierania 1000 m [10])

Metal powłoki	Twardość HV przy obciążeniu 1 N MPa	Ścieralność mg
Chrom	8320	3,9
	9200	3,5
	9650	1,6
	9970	0,9
	10110	0,9
	10200	0,7
Nikiel błyszczący	5600	7,6
Nikiel matowy	2860	10,2
Nikiel-cyna (65% Sn)	5480	32,6
	5650	33,6
	6020	40,4

W praktyce stwierdzono, że lepsze własności przeciwcierne mają zwykle powłoki galwaniczne, np. powłoki ze stopów łożyskowych, niż powłoki nanoszone z roztopionego metalu.

Przewodność elektryczna powłok galwanicznych, jeżeli osadza się bardzo czysty metal i powłoki są szczelne oraz bez defektów mechanicznych, nie różni się od przewodności metalu czystego, otrzymanego inną metodą. W praktyce powłoki galwaniczne, a w szczególności chemiczne, osadza się w obecności różnych dodatków, co zmienia ich własności elektryczne w istotny sposób. Nieznaczna już zawartość substancji obcych może zmienić w sposób zasadniczy opór właściwy metalu powłoki (tabl. 1-2).

Dla powłok galwanicznych stosowanych w elektrotechnice istotne znaczenie ma tzw. *opór przejścia* występujący w miejscach styku powierzchni przewodzących prąd elektryczny. Miejsca te pomimo najlepszej obróbki powierzchniowej mają powierzchnię przewodzenia prądu znacznie mniejszą, niż wynika to z geometrii konstrukcji w skali makro. Opór zatem takiego styku o danej powierzchni geometrycznej będzie znacznie większy od oporu stałego połączenia dwóch takich samych powierzchni metalicznych.

Na całkowity opór przejścia składa się:

1. Opór zawężenia powstający wskutek tego, że czynny przekrój przewodzący styku jest znacznie węższy od przekroju całego przewod-

Tablica 1-2. Opór właściwy srebra elektrolitycznego osadzonego z 0,5 M roztworu AgNO_3 i miedzi elektrolitycznej osadzonej z 1 M roztworu CuSO_4 w obecności różnych dodatków [10]

Substancja obca	Ilość wbudowanego dodatku % wag.	Opór właściwy (temp. otoczenia) $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
Czyste srebro z kąpieli cyjankowej	—	1,59
Glikokol (glicyna)	0,02	1,9
Kwas metafosforowy	0,87	300
Kwas cytrynowy	2,65	960
	3,5	1300
Kwas winowy	0,7	62,6
	1,2	270
Asparagina	0,7	17,6
Czysta miedź	—	1,72
Glikokol	0,01	1,7
Kwas metafosforowy	0,19	1,8
	0,2	17
Kwas cytrynowy	2,3	1350
Kwas asparaginowy	0,67	95,5
	2,6	290
	1,0	240
	1,3	460

nika. Opór ten zależy wprost proporcjonalnie od oporu właściwego metalu i odwrotnie proporcjonalnie od wielkości rzeczywistej powierzchni styku. Zwiększając siłę docisku, można do pewnego stopnia zwiększyć rzeczywistą powierzchnię styku, ale tylko do pewnych granic, gdyż przy dużych dociskach następuje wciskanie zanieczyszczeń w głąb materiału, co powoduje wzrost oporu zestyku.

2. Opór rozprzestrzenienia, na podstawie którego określa się geometryczne usytuowanie styków. Na przykład wzrost oporu może wywołać ekscentryczne ustawienie styków.

3. Opór warstwowy, który zależy od rodzaju i grubości warstewki powstającej na metalu. Warstewka ta, np. na aluminium, tworzy się natychmiast po obróbce mechanicznej lub chemicznej — na miedzi w ciągu kilku godzin, a na złocie w ciągu kilku dni. Warstewkę tę charakteryzuje współczynnik δ , który np. dla Cu wynosi $5 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Opór przejścia (R_p) w praktyce jest równy sumie oporu zawężenia (R_z) i oporu utworzonej warstwy (R_w)

$$R_p = R_z + R_w = \frac{\rho}{2a} + \frac{\delta}{2a^2}$$

gdzie: ρ — opór właściwy materiału, δ — opór 1 cm^2 powierzchni pokrytej tlenkami, a — czynne pole stykających się powierzchni.

Jak już wspomniano, siła dociskająca styki wpływa w istotny sposób na opór przejścia, a mianowicie

$$R_p = C \rho p^{-k}$$

gdzie: C — stała zależna od stanu powierzchni, ρ — opór właściwy materiału, p — siła docisku, k — stała docisku (0,3—0,5 teoretycznie i 0,7—1,0 empirycznie).

Opór przejścia dla powłok galwanicznych złożonych waha się w granicach 1—20 m Ω w zależności od rodzaju podłoża i typu powłoki złożonej.

Pomiar oporu przejścia polega na porównaniu spadku napięcia na oporniku wzorcowym (o znanym oporze) ze spadkiem napięcia na oporniku mierzonym. Wartość tę oblicza się ze wzoru

$$R_m = R \frac{V_x}{V}$$

gdzie: R — opór wzorcowy, V_x — spadek napięcia na oporniku badanym, V — spadek napięcia na oporniku wzorcowym.

Literatura

1. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А.: Методы исследования электроосаждения металлов. Москва 1960 с. 424.
2. Mohler J. B.: *Metal Finishing* 1956, 54, 53.
3. Rousselot R. H.: *Chrome Dur* 1955, 21—32.
4. Rousselot R. H.: *Chrome Dur* 1958, 52—62.
5. Żak T.: Mikrowygładzanie w kąpielach galwanicznych. Warszawa. WKiŁ 1969.
6. Kolanko Z., Żak T.: Tagungsberichtsband Interfinish'68. Hannover. München. Carl. Hanser Verlag 1968, s. 215.
7. Kolanko Z.: *Prace IMP* 1966, 14 (2) 6; (3) 6.
8. Коланко З., Сенковски С., Жак Т.: Труды III Конгресса по коррозии металлов. Т. 3. Москва, стр. 433.
9. Sękowski S., Zawadzka M.: *Prace IMP* 1965, 12 (48) 2.
10. Dettner H. W., Elze J., Raub E.: *Handbuch der Galvanotechnik*. München. Carl Hanser Verlag 1963.
11. Поперека М. И.: Внутренние напряжения электрически осажденных металлов, Новосибирск. СКИ 1966.
12. Fischer H.: *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*. Berlin. Springer Verlag 1954.
13. Żak T., Socha J., Biestek T.: *Galvanotechnik-Oberflächenschutz* 1966, 7, 12, 319.
14. Riedel W.: *Oberfläche-Surface* 1970, 11, 4, 141.
15. Ibl N.: Proc. 10th World Congress on Metal Finishing 1980, s. 9—16.

Rozdział 2

Metaloznawstwo

prof. dr hab. inż. Wacław Luty

a. Pojęcia i ogólna charakterystyka metalu, metalurgii i metaloznawstwa	22
b. Podstawowe wiadomości o budowie metali i stopów	24
c. Odształcanie plastyczne metali i rekrytalizacja	28
d. Badanie mechaniczne metali	31
e. Stopy żelaza	34
f. Niektóre metale nieszelazne i ich stopy	41
Literatura	45

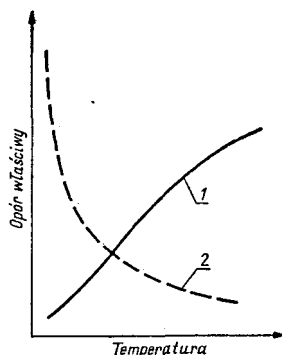
a. Pojęcia i ogólna charakterystyka metalu, metalurgii i metaloznawstwa

Ze względu na różnice w budowie atomów i wynikający z tej budowy odmienny charakter własności fizycznych i chemicznych wszystkie pierwiastki chemiczne można podzielić na trzy grupy: metale, niemetale (metaloidy) i pierwiastki o własnościach pośrednich. Spośród znanych 105 pierwiastków znaczną większość, bo ok. 80, stanowią metale. Z tego względu łatwiej jest wymienić pierwiastki nie należące do metali. Typowymi niemetalami są gazy szlachetne, wodór, tlen, azot, węgiel, bor, fluor, fosfor, siarka, chlor, brom, jod. Do pierwiastków grupy pośredniej zalicza się między innymi krzem, gal, german, selen i tellur.

Własności fizyczne i chemiczne pierwiastków zależą od budowy powłok elektronowych, a szczególnie powłok zewnętrznych. Pod tym względem metale odróżniają się od niemetali znacznie mniejszą liczbą elektronów w powłoce zewnętrznej (zwykle 1 lub 2), zwanych elektronami wartościowości (walencyjnymi). Elektrony te mają największą energię, lecz jako najbardziej oddalone od jądra są z nim związane najslabiej. Z tego też wynika łatwość uwalniania się elektronów walencyjnych i tym samym powstawania jonów dodatnich, które tworzą węzły sieci przestrzennej (rdzenie atomowe).

Również typ wiązań międzyatomowych, zwanych wiązaniami metalicznymi (lub stanem metalicznym), jest wynikiem łatwości uwalniania się elektronów walencyjnych, które mogą swobodnie przemieszczać się w przestrzeniach międzyatomowych i tworzą tzw. gaz elektronowy.

W ten sposób wiązanie metaliczne, w przeciwieństwie do innych typów wiązań międzyatomowych, nie ma charakteru zlokalizowanego i kierunkowego, a spójność metalu jest wynikiem sił przyciągania między elektronami wolnymi i jonami oraz odpychania się jonów znajdujących się w drgających węzłach sieci przestrzennej.



Rys. 2-1. Schemat zależności oporu elektrycznego właściwego od temperatury
1 — metale, 2 — niemetale

Prawie wszystkie metale są w temperaturach bliskich temperaturze otoczenia krystalicznymi ciałami stałymi. Wyjątek stanowią rtęć, cez i gal o temperaturach topnienia odpowiednio $-38,9$, $+28$ i $+29^{\circ}\text{C}$. Do charakterystycznych własności fizycznych metali zalicza się znaczne przewodzenie ciepła i duża przewodność elektryczną, wzrost oporu elektrycznego ze wzrostem temperatury (w przeciwieństwie do niemetali — rys. 2-1), nieprzeźroczystość w stanie stałym i ciekłym, zdolność do odbijania światła (połysk metaliczny), dużą zdolność do odkształceń plastycznych w temperaturach podwyższonych, a niekiedy również normalnych i obniżonych. Jako najbardziej typową cechę przynależności pierwiastka do grupy metali uważa się ujemny temperaturowy współczynnik przewodności elektrycznej (rys. 2-1), gdyż dowodzi on istnienia gazu elektronowego. Wymieniony zespół własności cechuje metale tylko w stanie stałym i częściowo ciekłym, natomiast w stanie gazowym pierwiastki te nie wykazują cech metalicznych. Niektóre własności fizyczne czystych metali zestawiono w tablicy na drugiej wyklejce.

Podstawową własnością chemiczną metali jest tworzenie tlenków i wodorotlenków, które w reakcjach z kwasami dają sole.

W praktyce wykorzystuje się metale czyste technicznie, bądź ich stopy z innymi metalami lub niemetalami. Technicznie czysty metal zawiera zawsze oprócz podstawowego pierwiastka metalicznego zanieczyszczenia innymi metalicznymi bądź niemetalicznymi pierwiastkami, których nie wprowadzono celowo, lecz pochodzą z rud lub powstają w wyniku kontaktu metalu ze środowiskiem (np. atmosfera, wyłożenie pieca) podczas procesu metalurgicznego. Stop metalowy zawiera również dodatki metali lub niemetali, lecz dodatki te wprowadzane są celowo dla uzyskania określonych zmian własności. Zawartości pierwiastków zanieczyszczających są zwykle niewielkie, lecz mogą dochodzić nawet do kilku procent, natomiast ocena, czy dany pierwiastek może być uznany jako dodatek stopowy, nie jest zależna od jego zawartości, lecz wyłącznie od tego czy wprowadzono go celowo. Stopy metalowe są w praktyce znacznie częściej stosowane niż metale czyste technicznie ze względu na lepsze zazwyczaj własności technologiczne i użytkowe.

Prawie wszystkie metale, z wyjątkiem niektórych metali szlachetnych, występują w przyrodzie w postaci związków chemicznych (najczęściej tlenków), które wraz ze zwykle

towarzyszącymi im innymi minerałami noszą nazwę rud. Pozyskiwanie metali z rud przez redukcję tlenków lub przy pomocy innych procesów chemicznych i fizykochemicznych oraz przetwarzanie metali surowych w materiały użytkowe jest przedmiotem nauki zwanej *metalurgią*. Metalurgia ogniowa lub piro-metalurgia zajmuje się procesami redukcji tlenków metali oraz tzw. świeżenia, czyli utleniania pierwiastków, zachodzącego podczas procesów oczyszczania (rafinacji) ciekłych metali surowych. Wiele metali nieżelaznych otrzymuje się metodami hydrometalurgicznymi, polegającymi na działaniu roztworami wodnymi na rozdrobnione rudy lub ich koncentraty (tzw. ługowanie). W wyniku ługowania metal z rudy przechodzi do roztworu i jest odzyskiwany najczęściej przy pomocy elektrolizy. Niekiedy metalurgia żelaza nazywana jest czarną, natomiast metalurgia metali nieżelaznych kolorową.

Galwanotechnik stosuje w swej praktyce technicznie czyste metale głównie pod postacią anod o różnym stopniu czystości, określonym odpowiednimi normami. Zależnie od rodzaju metalu i metalurgicznych metod jego produkcji anody mogą mieć postać płyt lub prętów walcowanych na gorąco lub na zimno, prętów kutych, a niekiedy kul lanych (np. anody kadmowe). Anody wysokiej czystości otrzymywane są zazwyczaj metodą rafinacji elektrolitycznej w postaci płyt katodowych.

W literaturze anglosaskiej pojęcie metalurgii ma zakres szerszy i obejmuje również dziedzinę określaną w nauce wielu krajów europejskich, również w Polsce, mianem metaloznawstwa.

Metaloznawstwo jest to nauka o budowie i własnościach wytrzymałościowych, fizycznych i fizykochemicznych metali oraz ich stopów. Omawiając budowę metali uwzględnia się oczywiście również wpływ różnych czynników, jak np. obróbki plastycznej i cieplnej. Pewien zasób praktycznej wiedzy o metalach jest tak stary, jak cywilizacja oparta na ich stosowaniu, lecz metaloznawstwo jako wyodrębniona dyscyplina naukowa — oparta na ogólnych podstawach fizyki, chemii i krystalografii — powstała na przełomie XIX i XX w. Początkowo głównym przedmiotem badań była budowa metali, którą oceniano metodami makro- i mikroskopowymi, a także zmiany tej budowy w zależności od temperatury. Ten zakres badań wraz z opisem stosowanych technik nosi nazwę *metalografii*. Następnie stosowano metody rentgenograficzne i dyfrakcji elektronowej do badania sieci przestrzennych

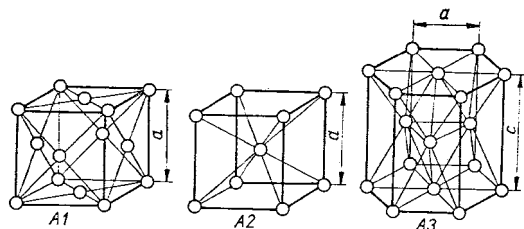
(krystalograficznych), prowadzono badania własności mechanicznych, fizycznych, chemicznych (zwłaszcza odporności korozyjnej) i innych. W ten sposób współczesne metaloznawstwo stało się obszerną dziedziną wiedzy o głębokich powiązaniach z naukami podstawowymi.

b. Podstawowe wiadomości o budowie metali i stopów

Budowa krystaliczna i wielkość ziarna. Metale i stopy w stanie stałym mają budowę krystaliczną. Oznacza to, że ich jony dodatnie zajmują w przestrzeni określone geometrycznie miejsca, a ściślej mówiąc, drgają wokół punktów, które można traktować jako węzły sieci przestrzennej. Atomy można sobie wyobrazić jako kule, których środki znajdują się w węzłach sieci przestrzennej.

Elementami sieci są płaszczyzny sieciowe, proste (kierunki) i węzły. Dla scharakteryzowania kształtu i wielkości komórki elementarnej wystarczy podać długość jej trzech krawędzi (parametry sieci lub stałe sieciowe a , b , c wyrażane w nm) kąty między krawędziami (α , β , γ) oraz liczbę i położenie atomów wchodzących w skład komórki elementarnej. Komórka elementarna jest najmniejszym zespołem atomów, który powtarzając się wielokrotnie tworzy sieć krystaliczną. Położenie płaszczyzn i kierunków sieci krystalicznej względem układu współrzędnych (x , y , z), pokrywających się z krawędziami komórki elementarnej, oznacza się przy pomocy tzw. *wskaźników Millera* zdefiniowanych w podręcznikach metaloznawstwa i krystalografii.

W krystalografii rozróżnia się 7 podstawowych układów — regularny, tetragonalny, rombowski, heksagonalny, trygonalny (romboedryczny), jednoskośny i trójskośny. Jednak znaczna większość metali krystalizuje w dwóch odmianach układu regularnego oraz w układzie heksagonalnym. Na rys. 2-2 podano



Rys. 2-2. Typy elementarnych sieci przestrzennych metali

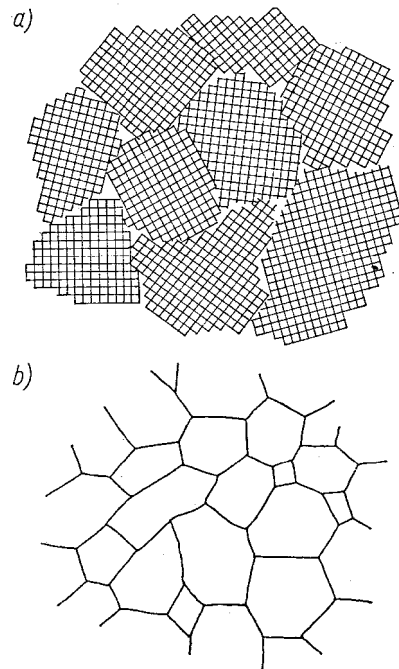
A1 — regularna o centrowanych ścianach (szescienna zwarta), A2 — regularna przestrzennie centrowana, A3 — heksagonalna zwarta

rozmieszczenie atomów oraz przyjęte umownie oznaczenia tych układów (A1, A2, A3). Budowę sieci A1 i A2 charakteryzuje jeden parametr a , natomiast sieć A3 określają parametry a i c . W układach okresowych pierwiastków podawane są zwykle typy sieci przestrzennych, w których te pierwiastki krystalizują. Typy sieci dla niektórych metali podano w tabl. 2-1.

Tablica 2-1. Typy sieci przestrzennych niektórych metali

Typ A1	Typ A2	Typ A3	Typy inne
Al	Fe α	Zn	α Mn
Cu	Fe $\alpha(\delta)$	Mg	β Mn
Ag	Cr α	Cd	Sb
Au	Mo	Be α	Bi
Fe γ	W	Ti α	β Sn
Co β	V	Co α	C
Ni	Nb	Zr α	Si
Cr β	Zr β		In
Pb	Mn δ		.
Mn γ	Ti β		

Gęstość rozmieszczenia atomów w różnych płaszczyznach sieciowych nie jest jednakowa. Tłumaczy to znane zjawisko anizotropii własności mechanicznych, fizycznych i chemicz-



Rys. 2-3. Schemat różnokierunkowego układu ziarn w agregacie polikrystalicznym (a) oraz granice ziarn (b)

nych, tj. zależności tych własności od kierunku względem płaszczyzn lub osi symetrii kryształu. Niektóre jednak własności fizyczne nie mają charakteru kierunkowego.

Stosowane w praktyce metale składają się prawie zawsze z wielkiej liczby drobnych kryształów (ziarn), tzn. są ciałami polikrystalicznymi o budowie ziarnistej (rys. 2-3). Wskutek przypadkowej orientacji krystalograficznej poszczególnych ziarn względem siebie anizotropia (różnokierunkowość) znacznie się zmniejsza lub całkowicie zanika. Współczesna technika, a zwłaszcza elektronika, wykorzystuje często specyficzne własności pojedynczych kryształów (monokryształów), których produkcja wymaga specjalnych metod i urządzeń oraz niemal laboratoryjnej precyzji.

Wielkość ziarn w metalach i stopach lanych lub poddanych obróbce plastycznej zależy od wielu czynników i może się wahać w szerokich granicach, w przybliżeniu 0,001—0,2 mm. Ze względu na duży wpływ wielkości ziarna na własności fizyczne, a szczególnie mechaniczne, opracowano i znormalizowano różne metody określania tej wielkości. Na przykład metoda makroskopowa polega na wykonaniu przełomu i subiektywnym porównaniu obserwowanej ziarnistości z umownie przyjętym zestawem przełomów wzorcowych. W przypadku stali najbardziej rozpowszechniona jest dziesięciostopniowa skala Jernkontoret (szwedzka). Na podobnej zasadzie opiera się mikroskopowa metoda ASTM (amerykańska), ujęta również w PN-66/H-04507, zgodnie z którą

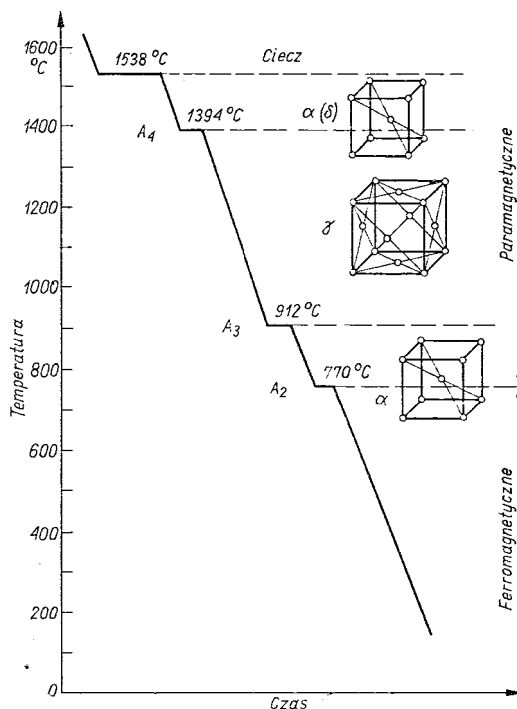
$$n = 2^{N-1}$$

gdzie: n — liczba ziarn na 1 cm^2 przy powiększeniu 100-krotnym, N — numer wzorca.

Według tej zależności ziarno najgrubsze nr 1 ma średnią średnicę rzeczywistą 0,25 mm, a najdrobniejsze nr 14 — średnicę 0,0027 mm. Metale o wielkości ziarna do nr 4 uważane są jako gruboziarniste, nr 5—8 jako drobnoziarniste i nr 9—14 jako bardzo drobnoziarniste.

Zjawisko polimorfizmu. Jest to występowanie niektórych substancji w kilku postaciach krystalicznych lub zmianą budowy krystalicznej pod wpływem temperatury lub ciśnienia. Różne odmiany krystaliczne tego samego pierwiastka nazywają się *odmianami alotropowymi*. Sam proces przemiany alotropowej związany jest z wydzielaniem (przy chłodzeniu) lub pochłanianiem (przy nagrzewaniu) ciepła i stąd temperatury tych przemian, zwane *punktami krytycznymi*, mogą być określone metodą analizy cieplnej, tj. przy pomocy

krzywych nagrzewania lub chłodzenia w zależności od czasu. Na rys. 2-4 podano przykładowo krzywą chłodzenia żelaza, na której „przystanki” (odcinki poziome) określają po-



Rys. 2-4. Krzywa chłodzenia żelaza z uwidocznionymi przemianami alotropowymi A3 i A4 oraz przemianą magnetyczną A2

łożenie punktów krytycznych oznaczonych literą A z odpowiednim indeksem. Przemiana A2 nie jest jednak w przypadku żelaza związana z przebudową sieci krystalicznej jak A3 i A4, lecz ma charakter przemiany magnetycznej i nosi nazwę *punktu Curie*.

Odmiany alotropowe metali oznaczane są literami alfabetu greckiego obok symbolu pierwiastka. W tabl. 2-1 podano typy sieci przestrzennych odmian alotropowych niektórych metali. Z przemian alotropowych, tj. z przebudowy sieci przestrzennej, wynikają zmiany — niekiedy radykalne — niemal wszystkich własności metalu. Typowym przykładem może tu być żelazo, które w odmianie α rozpuszcza znikome ilości węgla (0,02% w temp. 727°C), natomiast dla odmiany γ w tej samej temperaturze rozpuszczalność ta wynosi 0,77%. Na tym zjawisku opierają się możliwości bardzo znacznych zmian własności stali przez obróbkę cieplną. Innym przykładem może

być cyna, która w odmianie β , tzw. cyna biała, jest trwała termodynamicznie w temperaturach wyższych od $13,2^{\circ}\text{C}$ i krystalizuje w układzie tetragonalnym — ma typowe własności metaliczne, natomiast odmiana α , tzw. cyna szara, o strukturze typu diamentu jest trwała poniżej temperatury pokojowej. Przemiana $\beta \rightarrow \alpha$ ulega jednak łatwo przechłodzeniu do temperatur znacznie niższych od 0°C .

Rzeczywista budowa sieci przestrzennej. Kryształy idealne, tj. takie w których wszystkie atomy zajmują położenie odpowiadające ściśle geometrii danego układu krystalograficznego, w rzeczywistości nie występują. W praktyce sieć krystaliczna wykazuje mniejsze lub większe zaburzenia w rozmieszczeniu atomów, zwane ogólnie *defektami*. Mogą to być defekty punktowe, liniowe i płaskie.

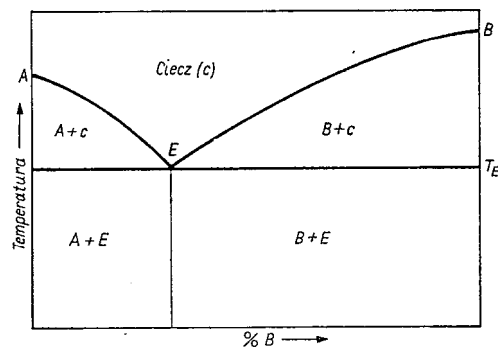
Defekty punktowe polegają na braku atomów w niektórych węzłach sieci (wakanse) lub na zajęciu przez niektóre atomy przestrzeni międzywęzłowych (defekt Frenkla). W obydwu przypadkach sieć otaczająca defekt ulega odkształceniu.

Defekty liniowe, są to tzw. dyslokacje krawędziowe lub o orientacji śrubowej. Bliższy opis tych defektów i ich znaczenia, jako wchodzący w zakres bardzo złożonej teorii dyslokacji, musi tu być pominięty. Należy jednak wspomnieć, że dyslokacje wywierają bardzo istotny wpływ na różne własności, zwłaszcza wytrzymałościowe, metali i że teoria ta wyjaśnia wiele zjawisk i własności.

Do obszarów szczególnie silnie zdefektowanych należą granice ziarn, co między innymi tłumaczy się odkształceniami sieci na powierzchniach granicznych wskutek różnej orientacji krystalograficznej sąsiadujących ziarn. Tego typu wady oraz zakłócenia w kolejności

nakładania się warstw atomowych oraz niewielkie zmiany kąta między fragmentami tego samego kryształu (tzw. struktura blokowa lub mozaikowa z granicami małego kąta — rys. 2-5) należą do grupy *defektów płaskich*.

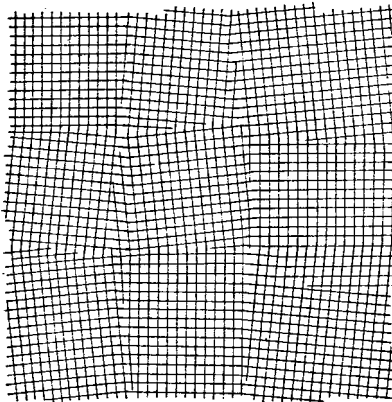
Układy równowagi fazowej i struktura stopów. Pod pojęciem fazy rozumie się jednorodną część układu (np. czysty metal ciekły lub stały, roztwór ciekły lub stały, związek międzymetaliczny lub chemiczny), która od innych części w układach wielofazowych oddzielona jest powierzchniami rozdziału. Stan fazowy stopów w warunkach równowagi termodynamicznej (przy bardzo powolnym chłodzeniu lub ogrzewaniu) w zależności od temperatury i składu chemicznego stopu przedstawiany jest wykreślnie w postaci tzw. układów równowagi. W zależności od liczby pierwiastków w stopie — z wyłączeniem pierwiastków śladowych i zanieczyszczających — rozróżnia się układy podwójne, potrójne itd. Badanie i wykreślnie przedstawianie układów trój- i kilkuskładnikowych jest bardzo skomplikowane i rzadko stosowane, natomiast układy podwójne i tzw. pseudopodwójne (ze stałą zawartością trzeciego składnika) stanowią podstawę rozważań i badań metaloznawczych.



Rys. 2-6. Układ równowagi stopów o całkowitym braku rozpuszczalności w stanie stałym

Stopy metalowe otrzymuje się najczęściej przez dyfuzję w stanie ciekłym lub stałym (metodami obróbki cieplno-chemicznej) oraz niekiedy wskutek osadzania elektrolitycznego. W stanie ciekłym stopy tworzą najczęściej roztwory nieograniczone, w których po skrzepnięciu może występować całkowity brak rozpuszczalności, całkowita (nieograniczona) rozpuszczalność oraz rozpuszczalność częściowa (ograniczona).

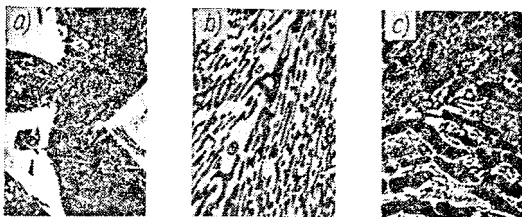
Po skrzepnięciu stopu, tj. w stanie stałym, mogą zachodzić przemiany fazowe w wyniku



Rys. 2-5. Schemat struktury blokowej z granicami małego kąta

zmian rozpuszczalności, przemian alotropowych oraz tworzenia związków. Spośród wielu typów układów równowagi i wynikających z nich struktur poniżej omówiono typowe prostsze przykłady.

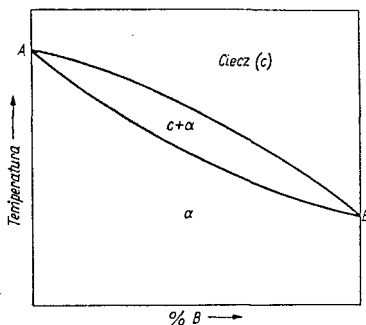
Na rysunku 2-6 przedstawiono układ równowagi stopów dwóch metali (A i B) wykazujących całkowity brak rozpuszczalności w stanie stałym. Linie AE i BE są liniami początku a linia pozioma T_E linią końca krzepnięcia stopu. Jeżeli stop ma skład na lewo lub na prawo od punktu E, to krzepnięcie rozpoczyna się od wydzielania czystego metalu A lub B, a kończy się zawsze wydzieleniem mieszaniny o stałym składzie E i stałej temperaturze krzepnięcia T_E . Mieszanina w punkcie E nosi nazwę *eutektyki* (od greckiego słowa niskotopliwy). Stopy o składzie na lewo od punktu E są *stopami podeutektycznymi*, a na prawo — *stopami nadeutektycznymi*. Ten typ układu równowagi mają np. stopy: Sn—Zn, Si—Sn, Pb—W, Hg—Zn, Bi—Cu, Bi—Cd. Na rys. 2-7 przedstawiono przykładowo mikro-



Rys. 2-7. Mikrostruktury stopów bismut-kadm o składzie: a) podeutektycznym (białe kryształy Bi na tle eutektyki), b) skład eutektyczny, c) nadeutektyczny (czarne kryształy Cd na tle eutektyki)

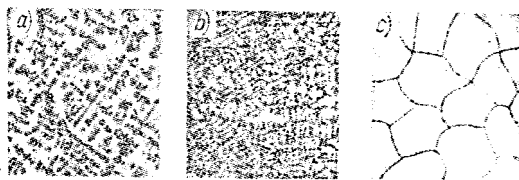
struktury stopów Bi—Cd o składzie podeutektycznym, eutektycznym (przy większym powiększeniu) i nadeutektycznym.

Układ równowagi stopów podwójnych z całkowitą (nieograniczoną) rozpuszczalnością w stanie stałym przedstawiono na rys. 2-8.



Rys. 2-8. Układ równowagi stopów o nieograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym

Kryształy roztworów stałych przyjęto oznaczać literami alfabetu greckiego, w tym przypadku α . Zakres współistnienia fazy ciekłej i stałej ograniczony jest górną linią początku krzepnięcia (linia likwidusu) i dolną linią końca krzepnięcia (linia solidusu). Ten typ układu równowagi mają np. stopy Fe—Mn, Fe—Ni, Ag—Au, Cu—Ni, Bi—Cu. Struktura omawianych stopów powinna być utworzona z jednorodnych kryształów roztworu stałego. W rzeczywistości jednak ze względu na inny i zmienny w czasie krzepnięcia skład chemiczny kryształów w stosunku do stopu ciekłego oraz zbyt wolno przebiegające procesy dyfuzyjnego ujednorodniania się składu tych kryształów występuje zjawisko segregacji (niejednorodności), ujawniające się łatwo przy badaniu mikroskopowym. Dopiero odpowiednio długie wytrzymanie stopu w temperaturze bliskiej linii solidusu, zwane *homogenizowaniem*, doprowadza do jego ujednorodnienia. Stopień segregacji krystalicznej jest tym większy, im większa jest odległość między liniami likwidusu i solidusu. Na rys. 2-9

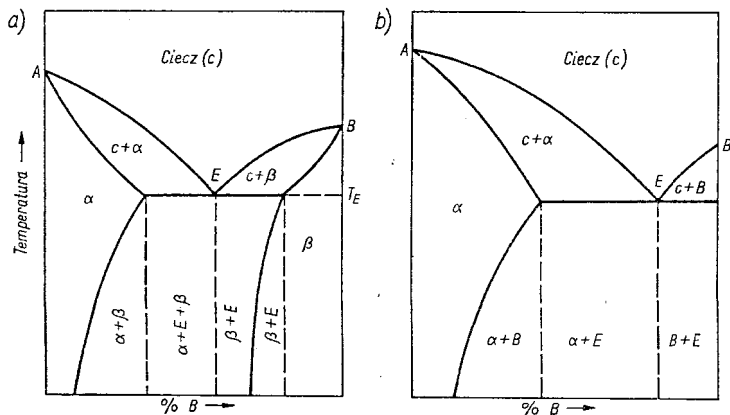


Rys. 2-9. Wpływ ujednorodniania na mikrostrukturę roztworów stałych: a) stop niejednorodny wytrawiony odczynnikiem silniej działającym na metal A, b) stop niejednorodny po wytrawieniu odczynnikiem silniej działającym na metal B, c) stop ujednorodniony

przedstawiono wpływ homogenizacji na mikrostrukturę stopów typu roztworów stałych nieograniczonych.

Z punktu widzenia galwanotechniki skład fazowy stopu i jego jednorodność nie są obojętne. Na roztworach stałych, np. mosiądzu jednofazowym, znacznie łatwiej jest wytworzyć powłoki galwaniczne wysokiej jakości niż na stopach eutektycznych, np. lutowiacz miękkich, stanowiących mechaniczną mieszaninę metali o różnych własnościach chemicznych.

Na rysunku 2-10 przedstawiono dwa przykłady układów równowagi z ograniczoną i zmienną rozpuszczalnością w stanie stałym w zależności od temperatury. Równocześnie roztwory stałe graniczne (rys. 2-10a) lub roztwór stały i składnik B, którym może być czysty metal lub związek chemiczny (rys. 2-10b), tworzą mieszaniny eutektyczne o składzie E. Składniki strukturalne występujące w



Rys. 2-10. Układy równowagi z ograniczoną i zmienną w stanie stałym rozpuszczalnością: a) rozpuszczalność obustronnie zmienna, lecz w stopach z dużą zawartością metalu A malejąca, a w stopach z dużą zawartością metalu B rosnąca, b) jednostronna rozpuszczalność ograniczona

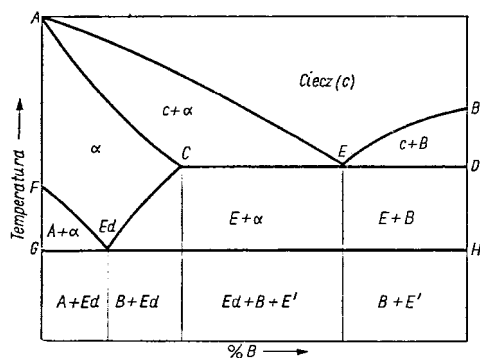
stopach o różnych zawartościach metali A i B podane są na wykresach. Graniczna rozpuszczalność może się ze spadkiem temperatury zmniejszać lub zwiększać, lecz znacznie częściej występuje przypadek pierwszy. To zjawisko spadku rozpuszczalności granicznej wraz ze spadkiem temperatury i wydzielania wtórnego¹⁾ jest wykorzystywane do polepszania własności mechanicznych stopu przez obróbkę cieplną.

Oprócz opisanych już najprostszych układów równowagi stopów dwuskładnikowych istnieje wielka różnorodność znacznie bardziej skomplikowanych układów, zwłaszcza gdy składniki stopu tworzą związki międzymetaliczne lub chemiczne. Rozważanie tych układów musi być tu pominięte, lecz nieodzowne

jest rozpatrzenie przypadku, gdy podstawowy składnik stopu ulega przemianie alotropowej. Taki bowiem przypadek występuje w stopach żelazo-węgiel, które mają najszersze zastosowanie techniczne. Rzeczywisty wykres równowagi tych stopów przedstawiono na rys. 2-21, natomiast na rys. 2-11 widoczny jest układ, w którym składnik B (w przypadku stopów żelazo-węgiel składnikiem tym jest węgiel Fe_3C zwany cementytem) ma ograniczoną rozpuszczalność w składniku A, przy czym roztwór graniczny o składzie C tworzy ze składnikiem B eutektykę E. Rozpuszczalność ta maleje ze spadkiem temperatury wg linii C—Ed. Metal A tworzy z metalem B roztwór stały α , trwały tylko w obszarze ACEdF. Wzdłuż linii F—Ed zachodzi przemiana alotropowa metalu A, który w temperaturach poniżej tej linii nie rozpuszcza składnika B. W związku z tym w punkcie Ed następuje równoczesne wydzielenie z roztworu stałego składników A i B w stałej temperaturze, co uwidacznia linia GH. Mieszanina ta nosi nazwę eutektoidu Ed przez analogię do eutektyki wydzielającej się z roztworu ciekłego. W stopach żelazo-węgiel eutektoidem jest perlit. Skład fazowy stopów o różnej zawartości składnika B podany jest na rys. 2-11 symbolami poszczególnych faz.

c. Odształcanie plastyczne metali i rekrytalizacja

Mechanizm odształceń plastycznych i umocnienia. Plastyczność, jedna z najbardziej charakterystycznych cech metali, może być określona jako podatność do odształceń trwałych pod działaniem sił zewnętrznych bez zniszczenia spójności. Istota odształcenia plastycznego sprowadza się do poślizgów w o-

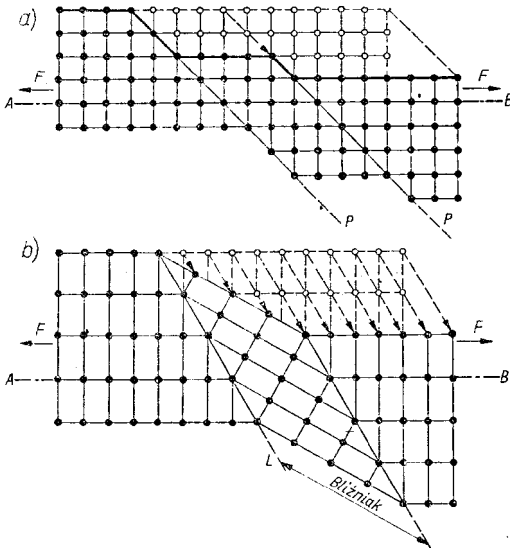


Rys. 2-11. Układ równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością składników B w A, przemianą alotropową składnika A i tworzeniem mieszaniny eutektoidalnej A+B

1) Wydzielanie kryształów z fazy ciekłej nazywa się *kryształacją pierwotną*, natomiast wydzielanie z przesyconego roztworu stałego *kryształacją wtórną*. W niektórych układach, np. Fe—C, może zachodzić wydzielanie trzeciorzędowe.

kreślonych grupach równoległych płaszczyzn krystalograficznych poszczególnych kryształów. Płaszczyznami łatwych poślizgów są płaszczyzny z najgęstszym ułożeniem atomów. Wynika to z większego wzajemnego oddalenia tych płaszczyzn i tym samym mniejszych sił międzyatomowych niż w płaszczyznach o mniejszym zagęszczeniu atomów. Te grupy równoległych płaszczyzn ułatwionem poślizgu porównywane są często do talii kart, które pod wpływem sił odpowiednio skierowanych łatwo przesuwały się względem siebie bez utraty wzajemnego przylegania całymi powierzchniami. Oczywiście w polikrystalicznym ciele kierunek poślizgów jest różny w różnych kryształach. Płaszczyzny poślizgów mogą być łatwo widoczne na zglądach metalograficznych przy odpowiednim wytrawianiu, a niekiedy dostrzegalne są nawet makroskopowo (zwłaszcza w monokryształach).

Drugim możliwym mechanizmem odkształceń plastycznych jest *bliźniakowanie* polegające na obrocie pewnej grupy płaszczyzn atomowych o określony kąt. Zasadę poślizgu i bliźniakowania wyjaśniono na rys. 2-12. Jak

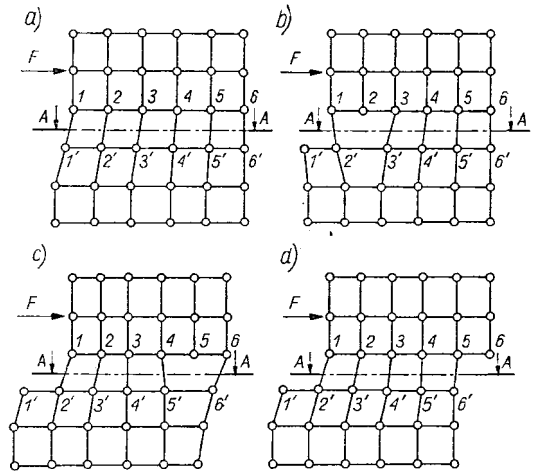


Rys. 2-12. Schemat odkształcenia plastycznego przez poślizg (a) i bliźniakowanie (b)

widać, orientacja krystalograficzna w ziarnie podczas poślizgu nie ulega zmianie, natomiast bliźniakowanie taką zmianę wywołuje.

W opisanym modelu odkształcania plastycznego przez poślizg przyjmuje się, że przesunięcie w płaszczyznach łatwych poślizgów zachodzi równocześnie na całym przekroju kryształu. Blizsze badania i obliczenia teoretycz-

ne wykazują jednak, że tego rodzaju poślizg wymagałby użycia wielokrotnie większych sił stycznych, niż to wynika z badań doświadczalnych. Tę rozbieżność wyjaśnia wspomniane uprzednio zjawisko istniejących bądź powstających pod wpływem odkształcania dyslokacji w kryształach. Uwzględnienie tego zjawiska modyfikuje mechanizm zachodzenia poślizgu w sposób przedstawiony schematycznie na rys. 2-13. Według tego mechanizmu siła F wy-



Rys. 2-13. Dyslokacyjny schemat poślizgu

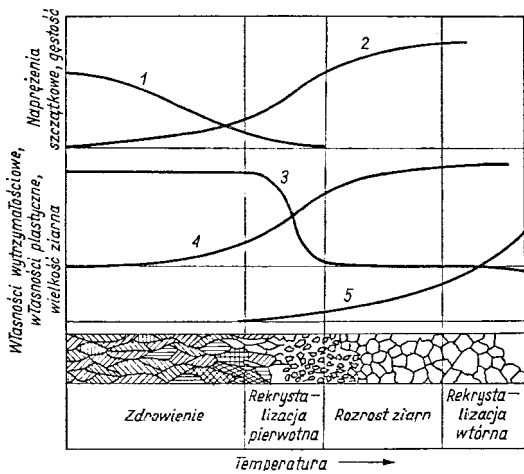
wołuje najpierw przesunięcia sprężyste atomów w rzędach 1-3 nad płaszczyzną A—A (rys. 2-13a), a dalszy wzrost siły powoduje powstanie dyslokacji krawędziowej (rys. 2-13b). Dalszy poślizg w płaszczyźnie A—A polega już tylko na przemieszczaniu się tej dyslokacji o kolejne odległości międzyatomowe, aż do wyjścia na powierzchnię kryształu (rys. 2-13d), co wymaga już znacznie mniejszej siły stycznej.

Ze wzrostem stopnia odkształcenia plastycznego, mierzonego względnym zmniejszeniem się przekroju poprzecznego, następuje zagęszczenie dyslokacji, wywołujące z kolei hamowanie lub blokowanie ich ruchu. Jest to równoznaczne ze wzrostem oporu, który należy pokonać przy dalszym odkształcaniu. Ten wzrost oporu przy odkształcaniu nosi nazwę *umocnienia* lub *zgniotu*, który przejawia się wzrostem twardości i wytrzymałości oraz zmniejszeniem się plastyczności. Pod wpływem zgniotu zmieniają się również własności fizyczne i chemiczne metalu. Na przykład zgnieciony metal ma mniejszą przewodność elektryczną, mniejszą gęstość i większą rozpuszczalność w kwasach.

Przy wysokim stopniu obróbki plastycznej powstaje wyraźnie ukierunkowana orientacja ziarn, zwana *teksturą*.

Rekrystalizacja i rozrost ziarn. W wyniku przeróbki plastycznej na zimno lub jakiegokolwiek odkształcenia trwałego (np. zginanie, skręcanie) ziarna i podziarna (bloki) ulegają rozbiciu, a w budowie sieci przestrzennej powstają zaburzenia, np. w postaci dyslokacji. Metal jest w stanie naprężonym i ma większy zasób energii wewnętrznej w porównaniu ze stanem przed odkształceniem. Dla większości metali ten stan równowagi nietrwałej utrzymuje się dowolnie długo w temperaturach otoczenia i podwyższonych, lecz niektóre metale, jak cynk, cyna, ołów, kadm, uwalniają się od skutków zgniotu nawet w temperaturze otoczenia.

Podczas nagrzewania metali zgniecionych w wyniku wzrostu ruchliwości atomów zachodzi szereg zjawisk, które schematycznie przedstawiono na rys. 2-14. Zachodzące w za-



Rys. 2-14. Schemat zmian struktury i własności zachodzących w metalach odkształconych plastycznie na zimno w zależności od temperatury wygrzewania

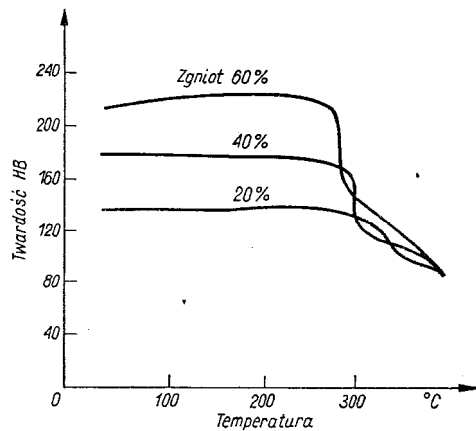
1 — naprężenia szcztkowe, 2 — gęstość, 3 — własności wytrzymałościowe, 4 — własności plastyczne, 5 — wielkość zrekrystalizowanych ziarn

leżności od temperatury i w mniejszym stopniu od czasu procesy dzieli się zwykle na podane na tym rysunku etapy, które jednak nie są rozdzielone wyraźnymi granicami.

W *etapie zdrowienia*, który w przypadku żelaza zachodzi w zakresie temperatur ok. 300—400°C (zależnie od stopnia zgniotu), następuje jedynie zmniejszenie lub zanik naprężeń. Mikrostruktura natomiast nie ulega żad-

nym, a własności mechaniczne tylko bardzo nieznacznie zmianom. W nieco większym stopniu zmieniają się pod wpływem zdrowienia własności fizyczne i chemiczne.

W odkształconych plastycznie ziarnach metalu po ogrzaniu do temperatury, w której może wystąpić samodyfuzja, zarodkują nowe ziarna kosztem ziarn odkształconych. Jest to proces *rekrystalizacji*, prowadzący do przywrócenia prawidłowej mikrostruktury i własności zbliżonych do własności metalu przed zgniotem. Temperaturę rekrystalizacji określa nagle zmiana niemal wszystkich własności, np. twardości (rys. 2-15), pod wpływem grzania.



Rys. 2-15. Wpływ stopnia zgniotu na temperaturę rekrystalizacji miedzi

Dalszy wzrost temperatury powoduje rozrost ziarn większych kosztem mniejszych, wskutek migracji granic dużego kąta. Proces ten wywołany jest naturalnym dążeniem układu do zmniejszenia swojej energii wewnętrznej. W temperaturach znacznie przewyższających temperaturę rekrystalizacji powstaje niekiedy gwałtowny rozrost ziarn, zwany *rekrystalizacją wtórną*.

Temperatura rekrystalizacji dla danego metalu lub stopu przy określonej czystości i stopniu zgniotu jest wartością stałą i w przybliżeniu proporcjonalną do bezwzględnej temperatury topnienia (tabl. 2-2). Temperatura rekrystalizacji jest równocześnie naturalną granicą między obróbką plastyczną na zimno i na gorąco. Dlatego też obróbka plastyczna ołowiu lub cyny w temperaturach bliskich temperatury otoczenia jest z punktu widzenia naukowego obróbką na gorąco.

Wygrzewanie metali i stopów uprzednio poddanych obróbce plastycznej na zimno (np. przez kucie, walcowanie, przeciąganie) w

Tablica 2-2. Temperatury rekrytalizacji (T_r) i krzepnięcia (T_k) niektórych metali

Metal	T_r K	T_k K	T_r/T_k
Au	473	1336	0,35
Ag	472	1234	0,38
Cu	473—503	1357	0,35—0,37
Fe	623—723	1803	0,35—0,40
Ni	803—933	1724	0,46—0,54
W	1473	3630	0,40
Ta	1273	3124	0,41
Mo	1173	2773	0,42
Al	423—513	923	0,45—0,55
Zn	280—348	692	0,40—0,50
Sn	270—298	505	0,53—0,59
Cd	280	394	0,49
Pb	270	600	0,45
Pt	723	2037	0,35
Mg	423	923	0,45

temperaturach wyższych od temperatury rekrytalizacji nazywa się *wyżarzaniem rekrytalizującym*. W praktyce tego rodzaju wyżarzanie stosowane jest jako zabieg międzyoperacyjny lub końcowy w celu usunięcia skutków zgniotu, jeżeli są one niepożądane ze względu na dalsze operacje technologiczne lub na własności użytkowe gotowego wyrobu. Często jednak zgniot wykorzystywany jest jako metoda zwiększania twardości, wytrzymałości i sprężystości.

d. Badanie mechaniczne metali

Własności mechaniczne tworzyw metalowych są decydującym kryterium ich doboru w budowie maszyn i konstrukcji. Własności te określa się najczęściej przy pomocy różnego rodzaju znormalizowanych prób. W zależności od charakteru i szybkości działania sił w czasie tych prób rozróżnia się próby statyczne (powolny wzrost siły), dynamiczne (nagłe obciążenia) i zmęczeniowe (cykliczną zmienność wartości i kierunku przyłożonych sił). Do najczęściej stosowanych prób statycznych zalicza się próbę rozciągania i próbę twardości w kilku odmianach metodycznych, opisanych poniżej.

Statyczna próba rozciągania. Szczegółowe warunki przeprowadzania i przedstawiania wyników tej próby podano w PN-80/H-04310. Polega ona na rozciąganiu aż do zerwania próbek o przekrojach zazwyczaj okrągłych lub prostokątnych i umożliwia określenie szeregu ważnych cech materiału, głównie

1) umownej granicy sprężystości $R_{0,05}$, N/mm² lub MPa;

2) wyraźnej (R_e) lub umownej granicy plastyczności $R_{0,2}$, N/mm² lub MPa;

3) wytrzymałości na rozciąganie R_m , N/mm² lub MPa;

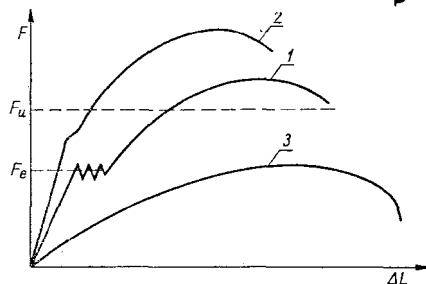
4) wydłużenia względnego A , %;

5) przewężenia względnego Z , %;

Indeksy 0,05 i 0,2 przy oznaczeniach umownej granicy sprężystości i plastyczności określają względną wartość wydłużenia $t_{\text{trwałego}}$, przyjętego umownie jako granicznego, przy którym odczytywana jest wartość siły obciążającej F .

Najczęściej stosowane są tzw. *próbki proporcjonalne*, co oznacza, że długość pomiarowa próbki L_0 jest wielokrotnością średnicy początkowej d_0 ($L_0 = 5d_0$ lub $L_0 = 10d_0$) lub w przypadku próbek płaskich wielokrotnością pierwiastka kwadratowego z przekroju początkowego S_0 ($L_0 = 5,65\sqrt{S_0}$ lub $L_0 = 11,3\sqrt{S_0}$). W zależności od wielokrotności długości pomiarowej wydłużenie oznaczane jest jako A_5 lub A_{10} .

Zależność między siłą obciążającą F a trwałym wydłużeniem bezwzględnym ΔL rejestrowana jest w maszynach wytrzymałościowych automatycznie w postaci wykresu rozciągania. Na rys. 2-16 przedstawiono typowe wykresy



Rys. 2-16. Typowe wykresy rozciągania próbek 1 — ze stali niskowęglowej, 2 — ze stali średniowęglowej, 3 — z miedzi wyżarzonej

dla stali niskowęglowej, która ma wyraźną granicę plastyczności przy obciążeniu F_e , dla stali średniowęglowej i dla miedzi wyżarzonej. Należy zwrócić uwagę, że chociaż w momencie zerwania próbki siła obciążająca F_u jest mniejsza od maksymalnej, to jednak naprężenie rozrywające, jako odniesione do jednostki przekroju, jest w tym momencie maksymalne, ponieważ występuje ono w miejscu przewężenia się próbki (w szyjce).

Próba twardości sposobem Brinella (PN-78/H-04350). Próba polega na wciskaniu twardej kulki w powierzchnię metalu i zmierzeniu średnicy trwałego odcisku po odciążeniu. Twardość określana jest jako stosunek siły

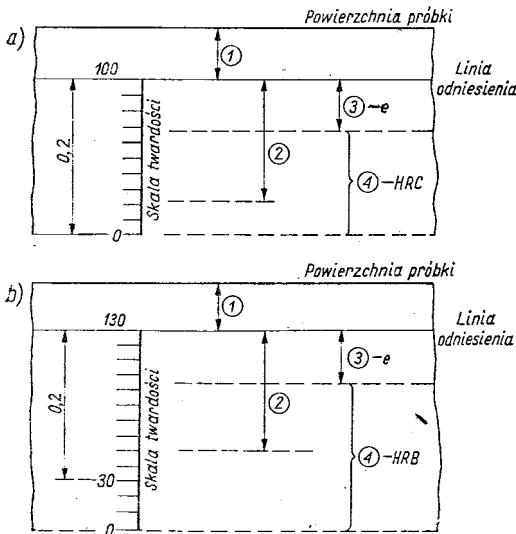
obciążającej do powierzchni odcisku w kształcie czaszy kulistej i oznaczana jest w niemianowanych jednostkach HB. Najczęściej stosowana jest kulka o średnicy 10 mm, obciążenie 29400 N (3000 kG), a czas działania obciążenia 10–15 s. W tych przypadkach oznaczenie twardości przyjmuje postać np. 293 HB. Jeżeli warunki badania są inne, to w oznaczeniu należy podać średnicę kulki, obciążenie i czas jego działania; w tych przypadkach oznaczenie przyjmuje postać np.

163 HB 5/7350/20

co określa, że zastosowano kulkę o średnicy 5 mm, obciążenie 7350 N (750 kG) i czas obciążenia 20 s.

Przy twardościach do 450 HB stosuje się kulki stalowe hartowane, a przy twardościach 450–650 HB — kulki z węglików spiekanych. Średnica kulki może wynosić 10, 5, 2,5, 2 i 1 mm, a obciążenie jest określone wielokrotnością kwadratu średnicy kulki. Dokładność pomiaru zależy od dotrzymania szeregu określonych normą warunków, dotyczących między innymi grubości badanego przedmiotu, stanu powierzchni, odległości odcisku od krawędzi, odległości między odciskami itp.

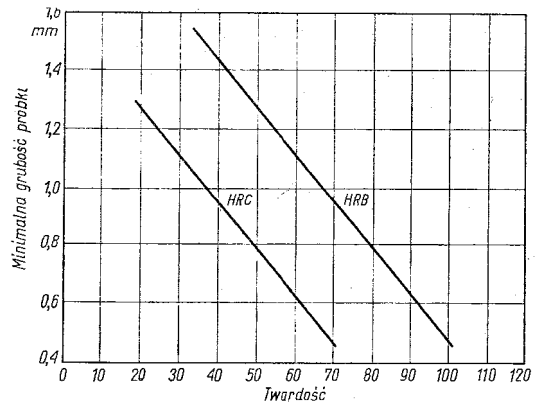
Próba twardości sposobem Rockwella (PN-78/H-04355). Zasada próby polega na dwu-



Rys. 2-17. Zasada budowy skal C (a) i B (b) przy pomiarze twardości metodą Rockwella
1 — głębokość odcisku pod obciążeniem wstępnym, 2 — przyrost głębokości odcisku wywołany obciążeniem głównym przy jednoczesnym działaniu obciążenia wstępnego, 3 — trwały przyrost głębokości odcisku po usunięciu obciążenia głównego, 4 — twardość $HRC = 100 - e$ lub $HRB = 130 - e$

stopniowym wciskaniu w badany metal kulki stalowej o średnicy 1/16 cala (skala B) lub stożka diamentowego (skala C) o kącie wierzchołkowym 120° przy określonych normą warunkach oraz pomiarze trwałego przyrostu głębokości odcisku e po odciążeniu. Jako jednostkę głębokości odkształcenia trwałego przyjęto 0,002 mm. Pierwszy stopień wciskania węgelnika (penetratora) przeprowadza się pod obciążeniem wstępnym 98 N (10 kG), natomiast obciążenie główne wynosi 1373 N (140 kG) przy pomiarze w skali C i 883 N (90 kG) przy pomiarze w skali B. Obciążenie całkowite wynosi więc odpowiednio 1471 N (150 kG) lub 981 N (100 kG). Pomiar głębokości odcisku po usunięciu obciążenia głównego i pozostawieniu obciążenia wstępnego odbywa się za pomocą czujnika wyskalowanego w jednostkach skali C i B. Zasadę tych skal przedstawiono na rys. 2-17, z którego wynika, że $HRC = 100 - e$, natomiast $HRB = 130 - e$. Rzeczywistemu pomiarowi podlega więc tylko wartość trwałego przyrostu głębokości odcisku e .

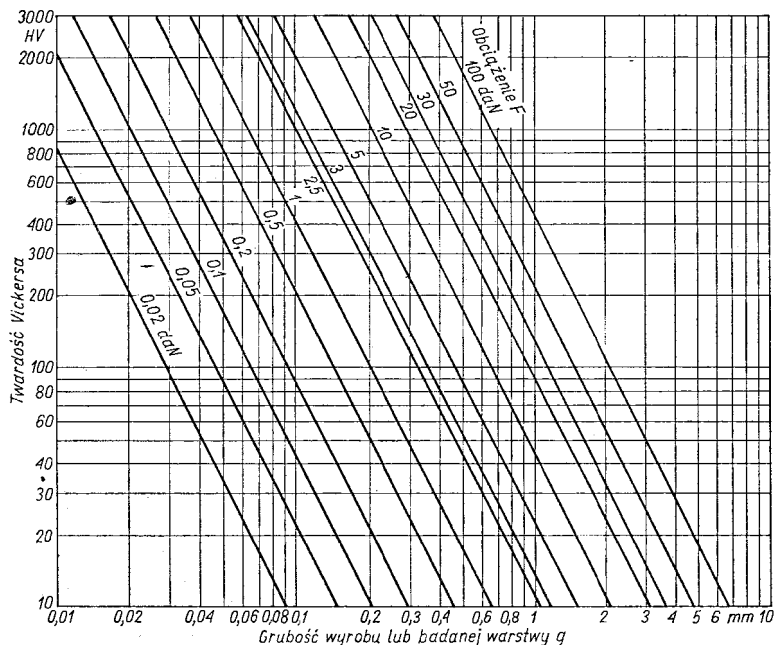
Skalę C stosuje się dla stali hartowanych i innych stopów o twardości większej niż 200 HB, natomiast skalę B dla stali miękkich oraz metali nieżelaznych i ich stopów. Minimalna grubość próbki, której twardość może być mierzona metodą Rockwella, zależy od twardości materiału i jest przedstawiona zgodnie z PN-78/H-04355 na rys. 2-18. Metoda ta jest



Rys. 2-18. Minimalna grubość badanej próbki w zależności od twardości HRC i HRB

bardzo dogodna przy kontroli dużej liczby części ze względu na krótkotrwałość i prostotę pomiaru. W przypadku posługiwania się skalą C odciski są zazwyczaj tak małe, że nie niszczą badanego przedmiotu.

Próba twardości sposobem Vickersa (PN-78/H-04360). Próba polega na wciskaniu pod ob-



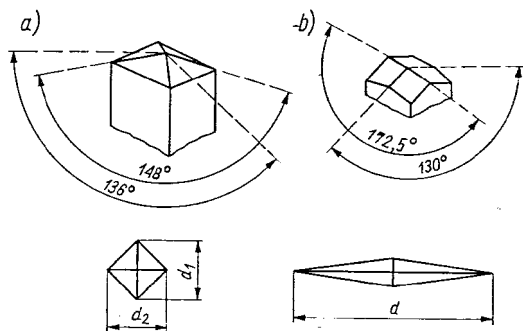
Rys. 2-19. Najmniejsza dopuszczalna grubość wyrobu lub warstwy w zależności od sił obciążających węgelnik Vickersa i twardości metalu wg PN-74/H-04360

ciężeniem 9,8 N (1 kG) lub większym diamentowego ostrosłupa o kącie między przeciwległymi ścianami 136° oraz pomiarze wielkości przekątnych odcisku. Twardość Vickersa jest ilorazem siły obciążającej węgelnik (N) i powierzchni pobocznic odcisku (mm^2). Jako zasadnicze obciążenie przyjęto 294 N (30 kG), lecz w zależności od grubości badanego przedmiotu i jego twardości dopuszcza się obciążenia 0,19—981 N (0,02—100 kG). W przypadku zastosowania obciążenia 294 N liczbę twardości oznacza się symbolem HV i uznaje się ją jako wartość niemianowaną, natomiast przy innych obciążeniach za symbolem HV dodaje się wielkość obciążenia w kG, np. 640 HV10. W normie zamieszczone są tablice pomocnicze do określania twardości na podstawie średniej wartości zmierzonych przekątnych odcisku, bez konieczności obliczania powierzchni pobocznic odcisku. Na rys. 2-19 podano wykresy najmniejszej dopuszczalnej grubości wyrobu lub warstwy w zależności od obciążenia węgelnika i twardości metalu.

Mikrotwardość (PN-80/H-04614). W badaniach powłok metalowych o grubości przekraczającej $5 \mu\text{m}$ największe zastosowanie znalazły metody pomiaru mikrotwardości węgelnikami Vickersa (HV) i Knoopa (HK). Samo pojęcie mikrotwardości przyjęto jako twardość

określaną pod obciążeniami nie większymi niż 10 N.

Węgelniki Vickersa i Knoopa oraz kształty ich odcisków przedstawiono na rys. 2-20. Mi-



Rys. 2-20. Węgelniki i kształty odcisku: a) Vickersa, b) Knoopa

krotwardość Vickersa, podobnie jak twardość wg tej metody, określana jest stosunkiem siły obciążenia w kG do powierzchni pobocznic odcisku w mm^2 . Mikrotwardość Knoopa natomiast jest stosunkiem obciążenia do powierzchni rzutu odcisku, przy zachowaniu tych samych jednostek jak dla mikrotwardości Vickersa.

Mikrotwardość powłok metalowych określa się bądź to na całych wyrobach, jeżeli mieszczą się one na stoliku przedmiotowym aparatu, bądź na próbach wyciętych z tych wyrobów, bądź wreszcie na tzw. próbkach zastępczych. W tym ostatnim przypadku materiał próbki oraz warunki nakładania powłoki powinny być identyczne, jak dla wyrobów reprezentowanych przez te próbki. Podstawowym warunkiem poprawności wyników pomiaru jest również to, aby grubość powłoki była co najmniej 10-krotnie większa niż głębokość odcisku lub 1,4-krotnie większa od długości przekątnej odcisku Vickersa lub wreszcie 0,35-krotnie większa od dłuższej przekątnej odcisku Knoopa. Powierzchnia pomiarowa powinna być płaska i dostatecznie gładka.

Obciążeniami stosowanymi przy pomiarach HV i HK są 0,049, 0,098, 0,0245, 0,490, 0,981, 4,90 oraz 9,81 N. Za pomocą odpowiedniego mikroskopu, wchodzącego w skład mikrotwardościomierza, dokonuje się przy powiększeniu 400—500-krotnym pomiaru obydwu przekątnych odcisku węglnikiem Vickersa lub tylko dłuższej przekątnej odcisku węglnikiem Knoopa. Przy obciążeniach mniejszych niż 0,981 N (0,1 kG) nawet niewielkie drgania mogą wprowadzić niedopuszczalny błąd pomiaru. Szczegółowe przepisy w tym zakresie oraz inne warunki pomiaru określa wymieniona norma.

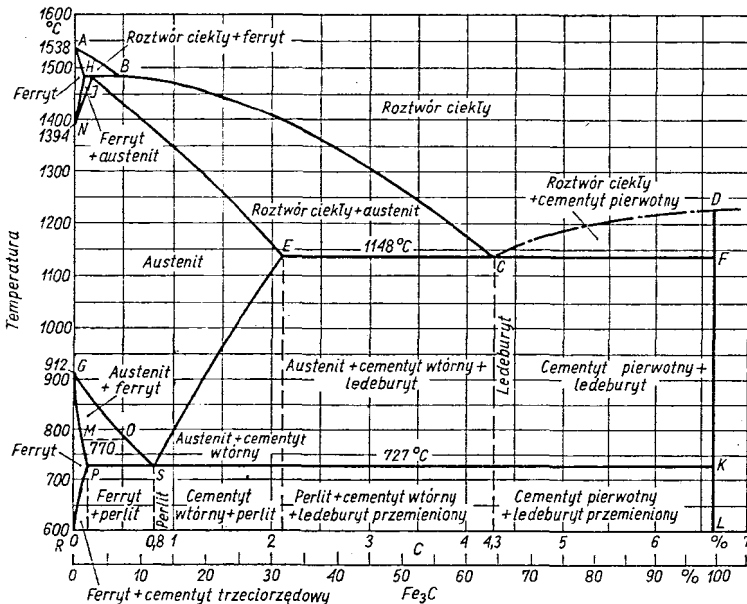
Na podstawie pomiarów przekątnych kilku odcisków oblicza się twardość HV lub HK

przy pomocy odpowiednich wzorów lub tablic podanych w normie. Sposób zapisu wyniku jest analogiczny jak w przypadku opisanego uprzednio próby twardości Vickersa.

e. Stopy żelaza

Stopy żelaza z węglem i ewentualnie innymi pierwiastkami są niewątpliwie najważniejszymi stopami, gdyż współczesna technika budowy maszyn i konstrukcji opiera się głównie na tworzywach stalowych i żeliwnych. Podstawowe znaczenie dla zrozumienia struktury i własności stopów żelaza ma układ równowagi żelazo-węgiel. Układ ten może być również traktowany jako układ żelazo-cementyt, gdyż w praktyce w stopach nie zawierających poza żelazem i węglem większych ilości innych pierwiastków (zwłaszcza krzemu) nie występuje węgiel elementarny jako składnik strukturalny, lecz trwały jego związek z żelazem Fe_3C , zwany *cementytem*. Układy równowagi, chociaż określają strukturę stopów tylko po bardzo powolnym nagrzewaniu i chłodzeniu, mają jednak istotne znaczenie praktyczne, gdyż struktury te stanowią stan odniesienia w stosunku do struktur po obróbce cieplnej. Ponadto z układu równowagi można określić dla danego stopu rodzaje obróbki cieplnej i ich zakresy temperatur.

Układ równowagi żelazo-cementyt. W układzie tym (rys. 2-21), można wyodrębnić dwa obszary:



Rys. 2-21. Układ równowagi żelazo-cementyt

obszar krystalizacji pierwotnej między liniami likwidus ABCD i solidus AHJECF, obszar krystalizacji wtórnej, tj. przemian fazowych zachodzących w stanie stałym.

Największą rolę odgrywa drugi z wymienionych obszarów i to tylko w części do zawartości ok. 2% C.

Tablica 2-3. Przemiany w układzie równowagi Fe—Fe₃C

Oznaczenie	Temperatura, °C	Określenie rodzaju przemiany
A ₀	230	przemiana magnetyczna cementytu
A ₁	727	przemiana eutektoidalna (perlityczna)
A ₂	770—727	przemiana magnetyczna ferrytu
A ₃	912—727	przemiana alotropowa Fe α \rightleftharpoons Fe γ
A ₄	1394—1495	przemiana alotropowa Fe γ \rightleftharpoons Fe δ (δ)
A _{cm}	727—1148	rozpuszczanie cementytu w austenicie lub jego wydzielanie

W stopach Fe—Fe₃C zachodzą w stanie stałym przemiany podane w tabl. 2-3. Ważniejszymi liniami układu są .

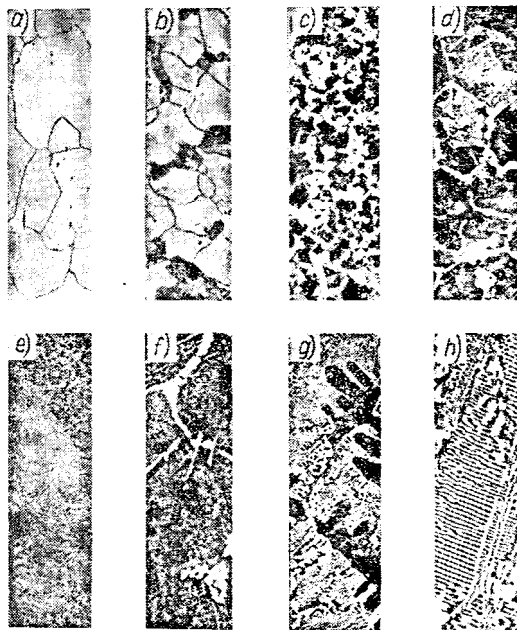
1. ECF (1148°C) określająca temperaturę równowagi stopu ciekłego o składzie C z eutektyką zwaną *ledeburytem*, składającą się z austenitu E i cementytu F. Przemiana eutektyczna zachodzi w stopach zawierających 2,11—6,67% C.

2. PSK (727°C) określająca temperaturę równowagi A₁ austenitu S z eutektoidem zwanym *perlitem*, składającym się z ferrytu P i cementytu K. Przemiana eutektoidalna zachodzi w stopach zawierających od 0,02 (punkt P) do 6,67% C. W stopach zawierających więcej niż 2,1% C przemianie tej ulega również austenit wchodzący w skład ledeburytu, który dlatego w temperaturach poniżej 727°C nazywa się *ledeburytem przemianym*.

3. MOS określa przemianę magnetyczną ferrytu A₂ (punkt Curie) w stopach zawierających do 0,8% C.

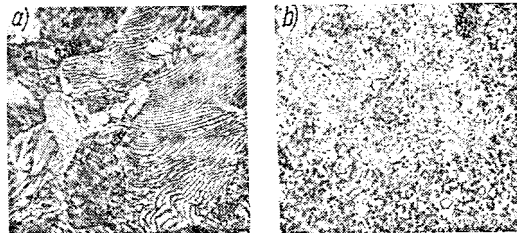
4. GS określa temperatury przemiany Fe α \rightleftharpoons Fe γ (A₃) dla stopów zawierających do 0,8% C. Na odcinku OS przemiany A₂ i A₃ zachodzą w tych samych temperaturach,

5. SE określa temperatury równowagi austenitu z cementytem wtórnym A_{cm} dla stopów zawierających 0,8—2,11% C.



Rys. 2-22. Mikrostruktury stopów żelazo-cementyt (powiększenie 200-krotne): a) ferryt, b) ferryt i perlit w stali 0,15% C, c) ferryt i perlit w stali 0,40% C, perit, d) ferryt na granicach ziarn w stali 0,60% C, e) perlit w stali 0,80% C, f) cementyt na granicach ziarn perlitu w stali 1,30% C, g) perlit na tle ledeburytu przemianego w żeliwie zawierającym 3,0% C, h) ledeburyt przemieniony w żeliwie 4,3% C

Na rysunku 2-22 przedstawiono podstawowe mikrostruktury stopów żelazo-cementyt. W stalach wysokowęglowych długotrwałe wyżarzanie w temperaturach zbliżonych do A₁ wywołuje sferoidyzację cementytu płytkowego, co zmienia w sposób istotny obraz mikrostruktury (rys. 2-23).



Rys. 2-23. Perlit oraz cementyt kulkowy (sferoidyt) w stali zawierającej ok. 1% C (powiększenie 500-krotne)

Stopy żelaza z węglem o zawartości węgla do ok. 2% i ewentualnymi domieszkami innych pierwiastków mają własności umożliwiające ich przeróbkę plastyczną na gorąco i noszą ogólną nazwę *stali*. Stopy o zawartości

3—4,5% C, otrzymywane przez redukcję rud żelaza węglem w tzw. wielkich piecach, nazywane są *surówką*, a po ponownym przetopieniu ze złomem stalowym i dodatkami żelazostopów (zazwyczaj żelazokrzemu i żelazomanganu) otrzymuje się stopy zwane *żeliwami*. W żeliwach węgiel może występować albo w postaci grafitu, albo cementytu (Fe_3C), albo w obydwu tych postaciach. Jeżeli znaczna część węgla w żeliwie ma postać grafitu, to nazywa się ono *szarym*, gdyż taka jest barwa jego przełomu. Typową mikrostrukturą żeliwa szarego z płatkowym grafitem pierwotnym (wydzielonym z roztworu ciekłego) przedstawiono na rys. 2-24. Żeliwo, w którym



Rys. 2-24. Mikrostruktura żeliwa szarego o zawartości 4,3% C (powiększenie 250-krotne)

cały lub prawie cały węgiel występuje w postaci cementytu, ma przełom biały i mikrostrukturę ledeburytu przemienionego i cementytu. Możliwe jest również wytwarzanie żeliwa o strukturze mieszanej, zwanego *żeliwem pstrym*. Struktura żeliw zależy głównie od ich składu chemicznego i szybkości stygnięcia, przy czym krzem oraz powolne stygnięcie sprzyjają wydzieleniu grafitu, natomiast mangan oraz szybkie stygnięcie — wydzieleniu cementytu.

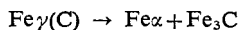
W stalach stopowych występować mogą różne fazy, które ogólnie podzielić można na roztwory stałe o sieci przestrzennej $Fe\alpha$ lub $Fe\gamma$, węgliki żelaza z domieszkami innych pierwiastków lub węgliki innych metali oraz fazy międzymetaliczne.

Przemiany fazowe przechłodzonego austenitu. Położenie linii i współrzędne punktów układu równowagi żelazo-cementyt odnoszą się tylko do stanu równowagi, tzn. nie uwzględniają bardzo ważnego praktycznie czynnika czasu, a tym samym szybkości grzania lub chłodzenia. Położenie punktów krytycznych, oznaczanych dla stanu równowagi literą *A* z odpowiednim indeksem cyfrowym (tabl. 2-4), zależy od szybkości grzania, a zwłaszcza chłodzenia. W związku z tym do oznaczenia wprowadzono dodatkowy indeks „c” określa-

jący grzanie, lub „r” określający chłodzenie. Na położenie punktów krytycznych w stalach stopowych zasadniczy wpływ ma oczywiście skład chemiczny tych stali.

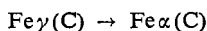
Nagrzewanie stali do temperatur nadkrytycznych i tym samym wytwarzanie austenitu, a następnie chłodzenie z odpowiednią szybkością stanowi podstawę szeregu odmian wyżarzania i hartowania, tj. obróbki cieplnej zmieniającej strukturę, a w konsekwencji własności stali. W związku z tym zależność przemian austenitu w inne struktury od szybkości chłodzenia lub od temperatur przebiegu tych przemian (stopnia przechłodzenia) ma zasadnicze znaczenie dla zrozumienia istoty wymienionych rodzajów obróbki cieplnej.

Austenit jest roztworem stałym węgla w żelazie γ i może być oznaczony jako $Fe\gamma(C)$. Podczas powolnego chłodzenia ulega on przemianie na perlit składający się z ferrytu i cementytu, co może być zapisane w postaci



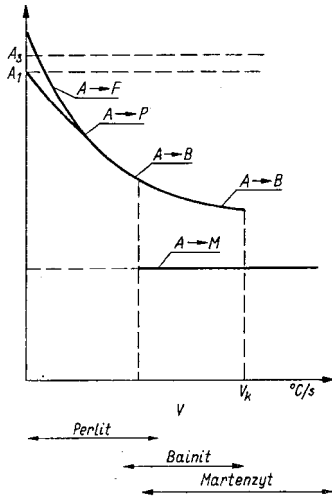
Produkty tej przemiany różnią się w sposób zasadniczy zawartością węgla i między sobą ($Fe\alpha$ rozpuszcza znikome ilości węgla, a Fe_3C zawiera go 6,67%) i w porównaniu z austenitem. Stąd wynika, że przemiana ta wymaga dyfuzyjnego przemieszczania się węgla i że może ona zachodzić tylko w takim zakresie temperatur i przy takich szybkościach chłodzenia, które tę dyfuzję umożliwiają. Przemiana perlityczna jest więc przemianą o dyfuzyjnym mechanizmie przebiegu, a stopień dyspersji składników strukturalnych i tym samym własności mechaniczne zależą od szybkości chłodzenia lub temperatury przemiany, jeżeli zachodzi ona izotermicznie.

Jeżeli austenit chłodzony jest z tak dużą szybkością, że ani węgiel, ani tym bardziej pierwiastki metaliczne nie mogą przemieszczać się dyfuzyjnie, natomiast alotropowa odmiana $Fe\gamma$ musi ulec przemianie na trwałą w niskich temperaturach odmianę $Fe\alpha$, co nie wymaga dyfuzji, to taka bezdyfuzyjna przemiana może być zapisana w postaci



Z zapisu tego wynika, że po przemianie węgiel pozostał w pseudoroztworze stałym, ale nie w $Fe\gamma$, tylko w $Fe\alpha$. Ponieważ jednak $Fe\alpha$ prawie zupełnie nie rozpuszcza węgla (rozpuszczalność ta wynosi 0,02% w temp. 727°C i parę tysięcznych procenta w temperaturze otoczenia), przeto parametry wymiarowe sieci przestrzennej $Fe\alpha$ ulegają odkształceniom przez zatrzymane w niej atomy węgla. Taka faza α z siecią przestrzenną tetra-

gonalną i rozproszonym w niej węglem nosi nazwę *martenzytu* i jest bardzo twarda wskutek naprężeń międzyatomowych. Przemiana ta wymaga odpowiednio dużej, tzw. nadkrytycznej, szybkości chłodzenia, a tego rodzaju zabieg obróbki cieplnej zwany jest *hartowaniem*.



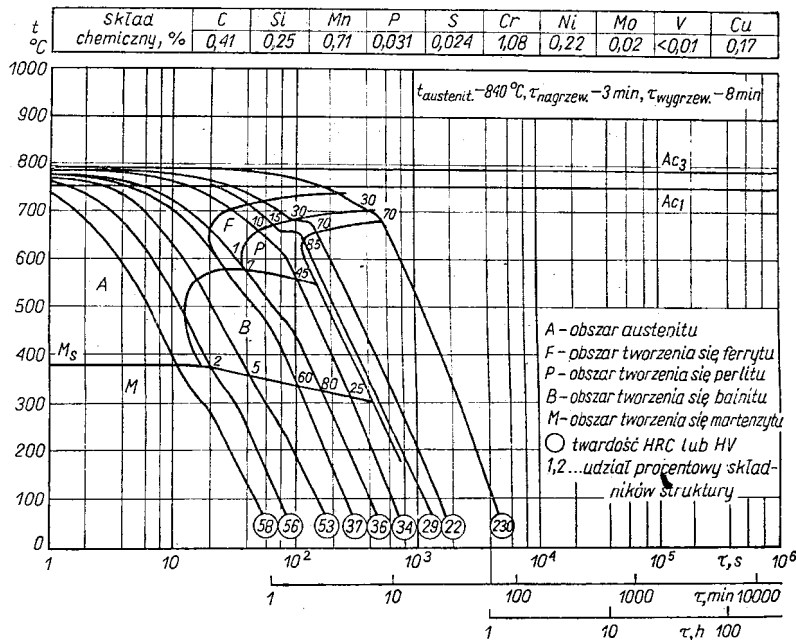
Rys. 2-25. Zależność temperatur krytycznych oraz typu przemian przechłodzonego austenitu od szybkości chłodzenia
A — austenit, F — ferryt, P — perlit, B — bainit, M — martenzyt

Przemiana przebiega w określonym dla każdego gatunku stali i składu chemicznego austenitu zakresie temperatur, którego początek określany jest symbolem M_s , a trudny do określenia koniec M_f . Temperatura M_f dla wielu stali leży znacznie poniżej 0°C, co powoduje, że w tych stalach po hartowaniu pozostaje pewna ilość austenitu, zwanego *austenitem szczałkowym*.

Przy pośrednich szybkościach chłodzenia austenitu w stosunku do szybkości wywołujących przemiany perlityczną i martenzytyczną zachodzi przemiana częściowo dyfuzyjna i częściowo bezdyfuzyjna. Taka struktura wysokodispersyjnego cementytu i ferrytu oraz martenzytu i austenitu szczałkowego nosi nazwę *bainitu*, a sama przemiana nazywana jest pośrednią lub bainityczną.

Opisaną powyżej zależność rodzaju przemian przechłodzonego austenitu od szybkości chłodzenia, a także położenie temperatur krytycznych i rodzajów struktur będących produktem tych przemian, przedstawiono schematycznie na rys. 2-25.

Układ równowagi Fe—Fe₃C nie informuje o kinetyce przemian przechłodzonego austenitu, ponieważ, jak już wspomniano, nie uwzględnia czynnika czasu. W związku z tym metaloznawcy opracowali dla poszczególnych gatunków stali wykresy przemian fazowych w układzie temperatura—czas, przy czym ze względu na to, że wpływ czynnika czasu jest



Rys. 2-26. Wykres CTP_c dla stali 40H

znacznie słabszy niż temperatury, dla parametru czasu przyjęto skalę logarytmiczną. Tego typu wykresy, nazywane *wykresami CTP* (czas-temperatura-przemiana), opracowywane są w dwóch wersjach: jako wykresy CTP_1 — dla izotermicznych warunków przebiegu przemian oraz CTP_c — dla przemian przy chłodzeniu ciągłym. Na rys. 2-26 przedstawiono przykład wykresu CTP_c dla stali 40H, z którego można odczytać skład strukturalny i twardość stopu w zależności od szybkości chłodzenia (pęk krzywych przecinających obszary trwałości poszczególnych faz). Na wykresach CTP_1 odczytywanie struktur i twardości przeprowadza się nie wzdłuż krzywych chłodzenia, lecz wzdłuż odpowiednich izoterm, tj. linii równoległych do poziomej osi czasu.

Obróbka cieplna stopów żelaza. Zgodnie z PN-76/H-01200 do ogólnych pojęć obróbki cieplnej zalicza się

1) termin obróbka cieplna jako pojęcie nadrzędne w stosunku do jej wszystkich rodzajów i odmian technologicznych;

2) nazwy grup rodzajowych obróbki cieplnej (zwykła, cieplno-chemiczna, cieplno-plastyczna);

3) pojęcia operacji, zabiegu i czynności obróbki cieplnej.

Obróbka cieplna w znaczeniu ogólnym jest dziedziną technologii obejmującą zespół zabiegów, w wyniku których zmienia się własności mechaniczne i fizykochemiczne metali i stopów w stanie stałym, przede wszystkim przez wywołanie zmian struktury, zależnych przede wszystkim od temperatury, czasu i oddziaływania ośrodka.

Obróbka cieplna zwykła obejmuje grupę rodzajów tej obróbki, w których zmiany struk-

tury i własności zależą głównie od temperatury i czasu (ośrodek nie odgrywa istotnej roli).

Obróbka cieplno-chemiczna różni się od zwykłej tym, że ośrodek, w którym jest przeprowadzana, wywiera istotny wpływ na skład chemiczny i strukturę warstwy wierzchniej.

W pozostałej grupie rodzajowej obróbki cieplnej czynnikiem wywierającym istotny wpływ na strukturę i własności oprócz temperatury i czasu jest odkształcenie plastyczne.

Operacją obróbki cieplnej jest część procesu technologicznego wykonywanego w sposób ciągły w zasadzie na jednym stanowisku roboczym, np. operacja hartowania, wyżarzania itp.

Zabiegiem obróbki cieplnej jest część operacji, np. nagrzewanie, wygrzewanie, chłodzenie. Do najważniejszych zabiegów zalicza się

1) nagrzewanie, tj. ciągłe lub stopniowe podwyższanie temperatury,

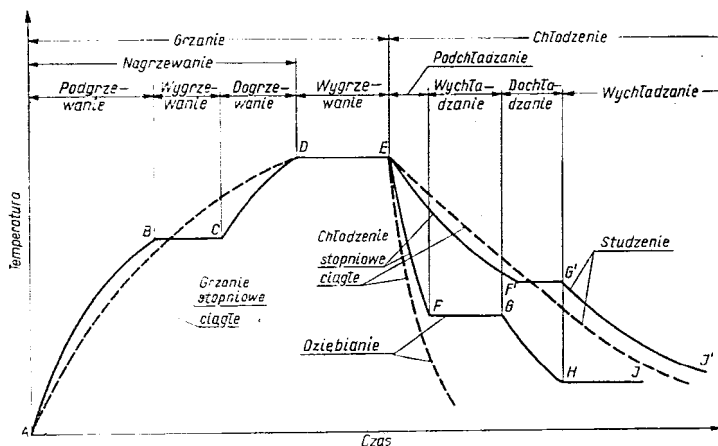
2) wygrzewanie, tj. wytrzymanie w temperaturze pośredniej lub docelowej (np. w celu wytworzenia struktury austenicznej, czyli austenityzowania),

3) chłodzenie, tj. ciągłe lub stopniowe obniżanie temperatury, które może być przeprowadzone z małą szybkością (studzenie) lub dużą (oziebianie),

4) wychładzanie, tj. wytrzymanie w pośredniej lub docelowej temperaturze chłodzenia.

Znaczenie wymienionych głównych rodzajów zabiegów obróbki cieplnej oraz pojęć pochodnych wyjaśniono na rys. 2-27.

W tabelicy 2-4 podano określenia ważniejszych rodzajów obróbki cieplnej zwykłej i cieplno-chemicznej stopów żelaza, natomiast w tabl. 2-5 zdefiniowano mikrostruktury po-



Rys. 2-27. Znaczenie pojęć zabiegów obróbki cieplnej wg PN-76/H-01200

— grzanie lub chłodzenie stopniowe
 - - - grzanie lub chłodzenie ciągłe

Tablica 2-4. Określenia ważniejszych rodzajów obróbki cieplnej stopów żelaza
(wg PN-76/H-01200)

Rodzaj obróbki cieplnej	Określenie
Operacje wyżarzania	
Wyżarzanie	nagrzanie do określonej temperatury, wygrzanie w tej temperaturze i chłodzenie z szybkością umożliwiającą otrzymanie struktury bardziej zbliżonej do stanu równowagi
Wyżarzanie ujednorodniające (ujednorodnianie, homogenizowanie)	nagrzanie do temperatury niewiele niższej od temperatury solidusu, długotrwałe wygrzanie w tej temperaturze i chłodzenie w celu zmniejszenia niejednorodności składu chemicznego struktury
Wyżarzanie normalizujące (normalizowanie)	nagrzanie do temperatury powyżej A_{c3} lub $A_{c_{cm}}$, wygrzanie w tej temperaturze i studzenie w spokojnym powietrzu w celu uzyskania drobnego ziarna lub równomiernego rozłożenia składników strukturalnych
Wyżarzanie zupełne	nagrzanie do temperatury nieznacznie powyżej A_{c3} lub $A_{c_{cm}}$, wygrzanie w tej temperaturze i studzenie do temperatury poniżej A_{r1} w celu zupełnego przekrystalizowania stali
Wyżarzanie niezupełne	nagrzanie do temperatur między A_{c1} a A_{c3} lub A_{c1} a $A_{c_{cm}}$ i studzenie do temperatury poniżej A_{r1} w celu częściowego przekrystalizowania stali
Wyżarzanie sferoidyzujące (sferoidyzowanie)	nagrzanie do temperatury bliskiej A_{c1} , wygrzanie w tej temperaturze i studzenie w celu sferoidyzacji węglików; rozróżnia się sferoidyzowanie: <i>wahadłowe</i> — polegające na cyklicznym nagrzewaniu do temperatury nieco powyżej A_{c1} i chłodzeniu nieco poniżej A_{r1} , <i>izotermiczne</i> — gdy przemiana austenitu zachodzi izotermicznie w temperaturze poniżej A_{r1}
Wyżarzanie izotermiczne	nagrzanie do temperatury powyżej A_{c3} lub powyżej A_{c1} dla stali nadeutektoidalnych, wygrzanie w tej temperaturze, szybkie podchłodzenie do temperatury między A_{r1} a temperaturą najmniejszej trwałości przechłodzonego austenitu oraz izotermiczne wytrzymanie do czasu zakończenia przemiany perlitycznej
Wyżarzanie grafityzujące (grafityzowanie)	nagrzanie do temperatury powyżej A_{c3} , w której zachodzi rozkład cementytu, wygrzewanie w tej temperaturze i następnie: a) szybkie chłodzenie w celu uzyskania perlitycznej struktury osnowy (np. perlityczne żeliwo ciągliwe), b) studzenie do temperatury A_{r1} i wytrzymanie w tej temperaturze w celu uzyskania ferrytycznej struktury osnowy (np. białe lub czarne żeliwo ciągliwe)
Wyżarzanie przegrzewające (prze-grzewanie)	nagrzanie do temperatury, w której następuje rozrost ziarna, wygrzanie w tej temperaturze i studzenie w celu otrzymania struktury gruboziarnistej
Wyżarzanie rekrytalizujące (rekrystalizowanie)	nagrzanie stali utwardzonej plastycznie na zimno do temperatury nieco wyższej od temperatury początku rekrytalizacji, wygrzanie w tej temperaturze i chłodzenie, w celu usunięcia skutków zgniotu i uzyskania określonej wielkości ziarna
Wyżarzanie odprężające (odprężanie)	nagrzanie do temperatury poniżej A_{c1} , wygrzanie w tej temperaturze i studzenie, w celu zmniejszenia naprężeń własnych
Stabilizowanie	wygrzewanie przedmiotu nie hartowanego w temperaturze dostosowanej do temperatury pracy — zwykle nie przekraczającej 150°C lub wytrzymanie w temperaturze otoczenia w celu dokonania się zmian wymiarowych; rozróżnia się stabilizowanie <i>naturalne</i> (w temperaturze otoczenia) i <i>przyspieszone</i> (w temperaturach podwyższonych)
Operacje hartowania i odpuszczania	
Hartowanie	austenityzowanie i następne oziębianie z szybkością umożliwiającą uzyskanie struktury martenzytycznej lub bainitycznej
Hartowanie martenzytyczne	hartowanie na strukturę martenzytyczną; zależnie od sposobu oziębiania rozróżnia się hartowanie a) <i>zwykle</i> (oziębianie ciągle w ośrodku o temperaturze niższej od M_s), b) <i>stopniowe</i> (pierwszy stopień oziębiania do temperatury wyższej od M_s , w czasie niezbędnym na oziębianie całego przekroju, lecz nie dłuższym od czasu trwałości austenitu; drugi stopień oziębiania do temperatury otoczenia w powietrzu)

Rodzaj obróbki cieplnej	Określenie
Hartowanie bainityczne	hartowanie na strukturę bainityczną; zależnie od sposobu oziębiania rozróżnia się hartowanie a) <i>zwykle</i> (z oziębianiem ciągłym), b) <i>z przemianą izotermiczną</i> (z oziębianiem w kąpeli o temperaturze wyższej od M_3 i wytrzymaniem w czasie do prawie całkowitego ukończenia przemiany bainitycznej)
Hartowanie objętościowe	hartowanie, w którym austenitzowanie obejmuje całą objętość przedmiotu, a grubość warstwy zahartowanej jest zależna od hartowności materiału i szybkości chłodzenia
Hartowanie powierzchniowe	hartowanie z szybkim nagrzewaniem (indukcyjnym, płomieniowym lub kąpielowym) tylko wierzchniej warstwy materiału
Hartowanie po nawęglaniu (lub węglaozotowaniu)	hartowanie (najczęściej martenzytyczne, zwykle) stosowane do przedmiotów nawęglonych lub węglaozotowanych; zależnie od zamierzonego celu lub sposobu przeprowadzania operacji rozróżnia się a) <i>hartowanie bezpośrednie</i> — bezpośrednio z temperatury procesu dyfuzyjnego lub z ewentualnym podchłodzeniem do temperatury nie niższej niż A_{r3} dla rdzenia lub A_{r1} dla warstwy dyfuzyjnej; b) <i>hartowanie jednokrotne</i> — hartowanie przedmiotów nawęglonych lub węglanoazotowanych ochłodzonych do temperatur podkrytycznych i nagranych do temperatury wyższej niż A_{c3} dla rdzenia lub A_{c1} dla warstwy dyfuzyjnej; c) <i>hartowanie dwukrotne</i> — składające się z pierwszego hartowania z austenitzowaniem w temperaturze właściwej dla rdzenia i z drugiego, z austenitzowaniem w temperaturze właściwej dla warstwy dyfuzyjnej
Odpuszczanie	grzanie uprzednio zahartowanego przedmiotu do temperatury niższej od A_{c1} i chłodzenie; zależnie od zakresu temperatur rozróżnia się odpuszczanie a) <i>niskie</i> — w zakresie ok. 150—250°C, b) <i>średnie</i> — w zakresie ok. 250—500°C, c) <i>wysokie</i> — w zakresie ok. 500°C do A_{c1}
Ulepszanie cieplne	kolejno wykonane operacje hartowania i wysokiego lub średniego odpuszczania
Przesycanie i starzenie	
Przesycanie	nagrzewanie do temperatury rozpuszczania się faz i następne oziębianie w celu otrzymania metastabilnego roztworu stałego w temperaturze otoczenia
Starzenie	wytrzymanie uprzednio przesyconego stopu w temperaturze otoczenia lub w innej temperaturze niższej od temperatury rozpuszczania, w celu wydzielenia o odpowiednim stopniu dyspersji faz znajdujących się w roztworze stałym; rozróżnia się starzenie a) <i>naturalne</i> — w temperaturze otoczenia, b) <i>sztuczne</i> (przyspieszone) — w temperaturze podwyższonej
Utwardzanie wydzieleniowe (dyspersyjne)	kolejno wykonane operacje przesykania i starzenia
Obróbka cieplno-chemiczna	
Nawęglanie	dyfuzyjne nasycanie węglem wierzchniej warstwy stali
Azotowanie	dyfuzyjne nasycanie azotem wierzchniej warstwy stali
Węglaozotowanie	dyfuzyjne nasycanie wierzchniej warstwy stali równocześnie węglem i azotem; rozróżnia się: a) <i>węglaozotowanie wysokotemperaturowe</i> (lub austenityczne), przeprowadzane w zakresie temperatur, w których dominuje dyfuzja węgla (w przypadku przeprowadzania procesu w kąpeli solnej nosi ono również nazwę <i>cyjanowania wysokotemperaturowego</i>); b) <i>węglaozotowanie niskotemperaturowe</i> (lub ferrytyczne), przeprowadzane w zakresie temperatur, w których dominuje dyfuzja azotu (w przypadku przeprowadzania procesu w kąpeli solnej nosi ono również nazwę <i>cyjanowania niskotemperaturowego</i>)

Uwaga. W tablicy pominięto szereg rodzajów obróbki cieplnej; czytelnik znajdzie ich definicje w PN-76/H-01200.

Tablica 2-5. Terminologia i charakterystyka mikrostruktur stali po obróbce cieplnej

Nazwa struktury		Określenie struktury	Przybliżony zakres temperatury powstawania °C	Przybliżona twardość	
aktualna	dawna			HB	HRC
Struktury powstające w wyniku przemian przechłodzonego austenitu					
Perlit	Perlit	eutokteidalna mieszanina płytek cementytu i ferrytu	A_{r1} —650	180—280	—
Perlit drobny	Sorbit hartowania	dyspersyjna mieszanina ferrytu i cementytu płytkowego; odróżnia się od perlitu większą dyspersją płytek	650—550	280—380	30—40
Bainit górny	Troostyt hartowania	produkt przemiany przechłodzonego austenitu, składający się z bardzo drobnych cząstek cementytu wydzielonych w nieznacznie przesyconym w węgiel ferrycie o budowie „pierzastej”	550—450	380—450	40—46
Bainit dolny	Troostyt iglasty, bainit	produkt przemiany przechłodzonego austenitu, składający się z bardzo drobnych cząstek cementytu, wydzielonych wzdłuż określonych płaszczyzn krystalograficznych przesyconego węglem ferrytu o budowie iglastej	450— M_s	450—600	46—58
Martenzyt	Martenzyt tetragonalny	silnie przesycony roztwór stały węgla w żelazie α o odkształconej (tetragonalnej) sieci przestrzennej i charakterystycznej budowie iglastej	M_s — M_f	600—670	59—65
Struktury powstające w wyniku odpuszczania					
Martenzyt odpuszczony	Martenzyt regularny, troostyt odpuszczania	produkt rozpadu martenzytu wskutek odpuszczania niskiego (do ok. 300°C) i średniego (300—450°C). Nisko odpuszczony martenzyt jest mieszaniną niejednorodnego roztworu węgla w żelazie α o iglastej budowie i ultradrobnych cząstek metastabilnego węgla ϵ ; w średnio odpuszczonym martenzycie (troostycie odpuszczania) zamiast węgla ϵ występują bardzo drobne sferoidalne cząstki cementytu; iglasta budowa ferrytu jest zachowana	150—300 300—450	650—500 500—400	65—50 50—40
Sorbit	Sorbit odpuszczania	mieszanina drobnych cząstek cementytu i zrekrystalizowanego ferrytu	500—600	400—250	40—25
Sferoidyt	Perlit kulkowy, cementyt kulkowy	mieszanina większych niż w sorbitcie sferoidalnych cząstek cementytu w osnowie ferrytycznej	700— A_{c1}	150—250	—

wstające w wyniku przemian przechłodzonego austenitu oraz odpuszczania niskiego, średniego i wysokiego. W normie podano również określenia dotyczące obróbki cieplnej metali nieżelaznych i ich stopów oraz kontroli jakości i atmosfer stosowanych w obróbce cieplnej.

Klasyfikacja stali. Jako kryteria podziału stali na grupy gatunków przyjmuje się najczęściej skład chemiczny w ujęciu ogólnym (węglowe i stopowe) i szczegółowym (wg głównych pierwiastków stopowych), stopień czystości (jakość) oraz zastosowanie w ujęciu ogólnym (konstrukcyjne, narzędziowe, o szczególnych własnościach) i szczegółowym. W tabl. 2-6 zestawiona jest klasyfikacja stali wg tych kryteriów.

f. Niektóre metale nieżelazne i ich stopy

Miedź i jej stopy. Do najbardziej charakterystycznych własności miedzi (patrz tabl. 2-1) określających stosunkowo szerokie jej zastosowanie w technice zalicza się wysoką przewodność elektryczną i cieplną, odporność na korozję atmosferyczną (jeżeli atmosfera nie zawiera dwutlenku siarki) oraz dużą plastyczność. Zwiększenie małej twardości (ok. 33 HB), granicy wytrzymałości (ok. 230 MPa) i bardzo małej granicy plastyczności (ok. 57 MPa) możliwe jest tylko przez stosowanie obróbki plastycznej na zimno.

Tablica 2-6. Klasyfikacja stali (wg PN-57/H-01000)

Rodzaj stali		Przeznaczenie stali		Numer PN
Stale węglowe	konstrukcyjne	zwykłej jakości	ogólnego przeznaczenia	84020
		wyższej jakości	o określonym przeznaczeniu	84024 84027 84028 84023
			ogólnego przeznaczenia	84019
			o określonym przeznaczeniu	84023
	najwyższej jakości	na drut na liny	84028	
	narzędziowe	płytko i głęboko hartujące się		85020
	o szczególnych własnościach	magnetycznie miękkie, łatwo obrabialne (automatowe)		84023 84026
Stale stopowe	konstrukcyjne	niskostopowe (BN-63/0631-01)		84021 (92149)
		sprężynowe		84032
		do nawęglania		84029 84035
		do ulepszenia cieplnego		84030 84035
		do azotowania		84034
		na łożyska toczne		84041
	narzędziowe	do pracy na zimno		85023
		do pracy na gorąco		85021
		szybkotnące		85022
	o szczególnych własnościach	do pracy przy podwyższonych temperaturach	na rury	84024
			na blachy kotłowe	92132 92148
			śruby i ściągi do kotłów	93015
			na odkuwki do kotłów	94009
		odporne na korozję		86020
		żaroodporne (w tym zaworowe)		86022
o szczególnych własnościach magnetycznych		84038		
o szczególnych własnościach fizycznych (BN-65/0631.04)		—		

W wilgotnym powietrzu miedź pokrywa się zasadowym węglanem (patyna), który silnie hamuje dalszą korozję. Jeżeli atmosfera zawiera dwutlenek siarki, to na powierzchni wytwarza się zasadowy siarczan miedziowy, którego budowa nie zapobiega pogłębianiu się korozji.

Własności fizyczne i mechaniczne miedzi, a w szczególności jej przewodność elektryczna, zależą w dużym stopniu od zawartości zanieczyszczeń. W podwyższonych temperaturach, a zwłaszcza podczas topienia, w kontakcie z powietrzem powstaje tlenek miedziawy Cu_2O który tworzy z miedzią eutektykę o zaw.

ści 0,39% tlenu. Wydziela się ona na granicach ziarn i może być przyczyną różnych niekorzystnych zjawisk i pogorszenia własności. Najmniej zanieczyszczeń zawiera miedź rafinowana elektrolitycznie (miedź katodowa), która po przerobieniu na blachy, pręty i drut stosowana jest głównie w elektrotechnice. Gatunki handlowe miedzi i ich oznaczenia podano w tabl. 2-7.

tycznej ujęte są w PN-77/H-87025, a mosiądzów odlewniczych w PN-79/H-87026. Oprócz miedzi i cynku, jako składników głównych, niektóre gatunki mosiądzów, tzw. specjalne, zawierać mogą szereg innych składników, jak Pb, Mn, Fe, Al, Sn, Si, Ni, które nadają im odpowiednie własności. I tak np. dodatek ołowiu polepsza obrabialność skrawaniem, cyna — odporność na korozję w wodzie mor-

Tablica 2-7. Gatunki miedzi (wg PN-74/H-82120)

Rodzaj miedzi	Gatunek		Cu + Ag minimum	Główne zastosowanie
	znak	cecha		
Beztlonowa	Cu 99,99B	MOOB	99,99	elektronika, radiotechnika, elektrotechnika
	Cu 99,95B	MOB	99,95	
Katodowa	Cu 99,95K	MOK	99,95	półwyroby i wyroby z miedzi i jej stopów
Katodowa przetopiona	Cu 99,9E	M1E	99,90	półwyroby i wyroby dla elektrotechniki
Odtleniona	Cu 99,9R	M1R	99,90	półwyroby i wyroby do ogólnych celów; gatunki M1R, M2R i M3R są przeznaczone szczególnie na elementy spawane
Rafinowana ogniowo	Cu 99,7G	M2G	99,70	
Odtleniona	Cu 99,7R	M2R	99,70	
Rafinowana ogniowo	Cu 99,5G	M3G	99,50	
Odtleniona	Cu 99,5R	M3R	99,50	
Odlewnicza	Cu 99	M4	99,00	odlewy kształtowe z miedzi i jej stopów

Miedź ma bardzo szerokie zastosowanie do wytwarzania różnego rodzaju stopów, z których najbardziej rozpowszechnione są mosiądze i brązy.

Mosiądze są stopami miedzi z cynkiem. Ze względu na stosunkowo niską cenę cynku, którego zawartość w mosiądzach dochodzi do 45%, a także ze względu na wiele cennych własności technologicznych i użytkowych stopy te są szeroko stosowane w produkcji wielu wyrobów otrzymywanych zarówno przez obróbkę plastyczną na zimno i na gorąco, jak i przez odlewanie. Ze względu na skład chemiczny (głównie zawartość cynku) i wynikającą stąd mikrostrukturę różni się mosiądze jednofazowe (mosiądze α) i dwufazowe ($\alpha + \beta'$). Pod względem własności technologicznych natomiast różni się mosiądze do obróbki plastycznej na zimno (jednofazowe α o zawartości cynku do ok. 32%), do obróbki plastycznej na gorąco (dwufazowe $\alpha + \beta'$ o zawartości cynku ok. 40—45%) oraz odlewnicze o strukturze $\alpha + \beta'$, lecz z dodatkami innych metali polepszających własności odlewnicze. Gatunki, skład chemiczny i własności mosiądzów przeznaczonych do przeróbki plas-

skiej, a aluminium, krzem, nikiel i żelazo — własności mechaniczne.

Brązy stanowią drugą dużą grupę stopów miedzi. Są to stopy, które z wyjątkiem cynku i niklu jako składników głównych, zawierać mogą różne dodatki stopowe, jak Sn, Al, Be, Si, Pb, As, P. Do nazwy brązu dodawany jest przymiotnik określający rodzaj głównego składnika stopowego, np. brąz cynowy, aluminiowy (lub brązal), berylowy itd. Gatunki brązów, podobnie jak i mosiądzów, oznacza się symbolami chemicznymi głównych składników stopu i liczbami określającymi średnią zawartość w procentach, np. CuSn10Pb10, CuAl10Fe3 itd.

Brązy zawierające mniej niż 2% głównego składnika są zazwyczaj jednofazowe i cechują się dobrymi własnościami plastycznymi, natomiast brązy wieloskładnikowe lub o większej zawartości składnika stopowego niż 2% są stopami przeważnie dwufazowymi o złych własnościach plastycznych, lecz bardzo dobrych odlewniczych.

Brązy stanowią liczną grupę stopów o bardzo zróżnicowanych własnościach i tym samym zastosowaniach. Niektóre z nich, np.

berylowe i krzemowe, poddawane są obróbce cieplnej, która polega na przesycaaniu i późniejszym starzeniu, tj. na utwardzaniu dyspersyjnym, natomiast brązy aluminiowe poddaje się niekiedy hartowaniu i normalizowaniu. Najbardziej typowe brązy cynowe zawierają 4—25% Sn i niewielkie dodatki innych pierwiastków, jak fosfor, cynk, nikiel. Stopy te odznaczają się dużą odpornością na korozję i ścieranie, a ich własności wytrzymałościowe wzrastają ze wzrostem zawartości cyny.

I tak przy zawartości ok. 5% Sn stopy te stosowane są np. na monety i medale, przy ok. 7—10% Sn na sprężyny i inne części maszyn, przy ok. 24% Sn na dzwony i odlewy artystyczne. Brązy otrzymywane z kąpeli galwanicznych w postaci powłok zawierają zwykle 5—6% Sn.

Cynk i jego stopy. Ważniejsze własności fizyczne i mechaniczne cynku podano w tabl. 2-1. W zależności od metody produkcji i rafinacji (stopnia czystości) rozróżnia się kilka rodzajów tego metalu, a mianowicie rektyfikowany przy zastosowaniu destylacji (temperatura wrzenia wynosi 906°C) — znak N, rafinowany elektrolitycznie — znak E, rafinowany ogniowo — znak Raf., oraz hutniczy — znak H — otrzymywany przez redukcję tlenku cynku. Największy stopień czystości (99,99% Zn) osiąga cynk N/E, a najmniejszy (97,5% Zn) cynk H.

Cynk charakteryzuje się dużą odpornością na korozję atmosferyczną, gdyż w wilgotnym powietrzu pokrywa się ścisłą warstewką węglanu zasadowego, która chroni go od dalszej korozji.

W temperaturze otoczenia metal ten jest kruchy, lecz po nagraniu do temp. 100—150°C plastyczność jego znacznie się poprawia. Umożliwia to otrzymywanie cienkich blach walcowanych i drutu ciągnionego.

Największe zastosowanie przemysłowe cynku polega na pokrywaniu nim wyrobów stalowych w celu ochrony przed korozją. Powłoki te są typu powłok anodowych, co oznacza, że nawet ich nieszczelności mogą być tolerowane, gdyż nie powodują utraty odporności korozyjnej. Poza tym znane jest zastosowanie cynku w budownictwie (w postaci blach) oraz jako głównego składnika w stopach z aluminium, miedzią i magnezem, zwanych *znalami*.

Gatunki stopów typu znal określa PN-80/H-87101. Mogą to być stopy odlewnicze lub do przeróbki plastycznej. Do wad tych stopów zalicza się skłonność do samorzutnego starze-

nia wywołującego kruchość. Wadzie tej zapobiega się przez odpowiednio wysoką czystość składników, a zwłaszcza cynku, lub wprowadzenie niewielkich dodatków magnezu (do 0,08%). Stopy te można łatwo obrabiać na automatach, spawać, lutować oraz pokrywać galwanicznie nikiem i chromem. Zawartość aluminium w znalach wynosi 3,5—30%, a miedzi 1—6%.

Stopy odlewnicze stosowane są głównie na odlewy kokilowe i wykonywane pod ciśnieniem. Stopy do przeróbki plastycznej zawierają do ok. 4,5% Al i do 3,7% Cu. Produkowane są przez walcowanie i prasowanie w postaci blach, taśm, rur, prętów i drutu.

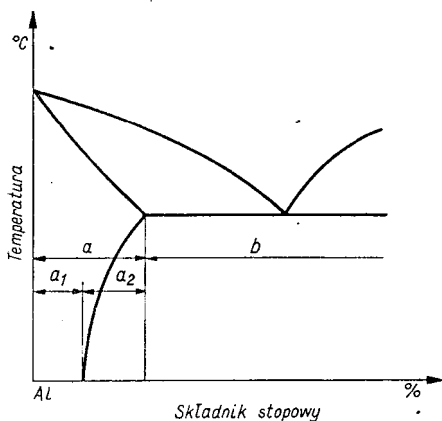
Aluminium i jego stopy. Do głównych własności aluminium, które określają jego zastosowanie w stanie technicznie czystym zalicza się małą gęstość (prawie 3-krotnie mniejszą niż żelaza), bardzo dobrą plastyczność umożliwiającą uzyskiwanie bardzo cienkich folii, dobre przewodzenie ciepła i dużą przewodność elektryczną, dobrą odporność na korozję atmosferyczną i wiele środowisk chemicznych (kwasy tlenowe, chlor, amoniak, CO₂, SO₂). Metal ten ma silne powinowactwo do tlenu, lecz warstewka tlenku jest szczelna i dobrze przylegająca, co zabezpiecza go przed pogłębianiem się procesu utleniania.

Dziedziny zastosowań aluminium czystego i jego stopów są bardzo różnorodne, a między innymi stosowany jest do części maszyn i konstrukcji, których masa powinna być możliwie mała (np. lotnictwo, motoryzacja), do aparatur dla przemysłu chemicznego i spożywczego, urządzeń gospodarstwa domowego (naczynia), do wyrobu folii na opakowania środków spożywczych, kosmetyków itp., w przemyśle elektrotechnicznym (przewody, folia kondensatorowa), metalurgii (otrzymywanie metali metodą aluminotermiczną oraz odtlenianie stali).

W zależności od przeznaczenia produkowane są gatunki aluminium różniące się głównie zawartością zanieczyszczeń. Gatunki najczystsze zawierają do 0,005% zanieczyszczeń, a gatunki najniższe do 1%. Dopuszczalne zanieczyszczenia i oznaczenia gatunków określa PN-79/H-82160.

Własności mechaniczne czystego aluminium są stosunkowo słabe (tabl. 2-1). W związku z tym jako materiały konstrukcyjne, szerokie zastosowanie znalazły tzw. stopy lekkie, zawierające oprócz aluminium różne pierwiastki umożliwiające znaczne polepszenie własności mechanicznych lub uzyskanie innych pożądanych cech. Najczęściej stosowanymi pierwiast-

kami stopowymi dwu- i wieloskładnikowych stopów aluminium są Cu, Si, Zn, Mn, Mg. Metale te tworzą z aluminium roztwory stałe graniczne o rozpuszczalności malejącej ze spadkiem temperatury oraz fazy międzymetaliczne. Te dwa typy faz przy zawartościach składników przekraczających graniczną rozpuszczalność tworzą mieszaniny eutektyczne, które zazwyczaj cechują się dobrymi własnościami odlewniczymi. Roztwory stałe natomiast łatwe są do obróbki plastycznej, a malejąca ze spadkiem temperatury rozpuszczalność umożliwia umacnianie tych stopów przez obróbkę cieplną, polegającą na przesycaaniu i starzeniu naturalnym lub sztucznym (w temperaturach podwyższonych).



Rys. 2-28. Ogólny schemat podziału stopów aluminium
 a — stopy obrabialne plastycznie, a_1 — nieobrabialne cieplnie, a_2 — obrabialne cieplnie, b — stopy odlewnicze

W związku z powyższym wszystkie stopy aluminium można podzielić na odlewnicze i przerabiane plastycznie, a te ostatnie na obrabialne i nie obrabialne cieplnie. Ta zasada

podziału przedstawiona jest na schematycznym rys. 2-28. Nie wyklucza to jednak stosowania niektórych stopów zarówno jako odlewniczych, jak i nadających się do przeróbki plastycznej. Obrabione plastycznie i cieplnie stopy aluminium osiągają twardość do ok. 150 HB i wytrzymałość na rozciąganie do ok. 450 MPa.

Klasyfikację odlewniczych stopów aluminium podaje PN-76/H-88027, a obrabialnych plastycznie PN-79/H-88026.

Literatura

1. Rudnik St.: Metaloznawstwo. Warszawa. PWN 1980.
2. Wendorff Z.: Metaloznawstwo. Warszawa. WNT 1972.
3. Wesołowski K.: Metaloznawstwo i obróbka cieplna. Warszawa. WNT 1972.
4. Poradnik Inżyniera. Obróbka cieplna stopów żelaza. Praca zbiorowa pod red. W. Lutego. Warszawa. WNT 1977.
5. PN-66/H-04507 Oznaczenie wielkości ziarna metali.
6. PN-80/H-04310 Próba statyczna rozciągania metali.
7. PN-78/H-04350 Pomiar twardości metali sposobem Brinella.
8. PN-78/H-04355 Pomiar twardości metali sposobem Rockwella. Skala A, B, C, F.
9. PN-78/H-04360 Pomiar twardości metali sposobem Vickersa przy obciążeniu 9,8 do 980 N (1 do 100 kG).
10. PN-80/H-04614 Ochrona przed korozją. Określanie mikrotwardości powłok metalowych.
11. PN-76/H-01200 Obróbka cieplna metali. Nazwy i określenia.
12. PN-57/H-01000 Stal. Klasyfikacja ogólna.
13. PN-77/H-82120 Miedź. Gatunki.
14. PN-77/H-87025 Mosiądz do przeróbki plastycznej.
15. PN-79/H-87026 Odlewnicze stopy miedzi. Gatunki.
16. PN-80/H-87101 Stopy cynku do przeróbki plastycznej. Gatunki.
17. PN-79/H-82160 Aluminium do przeróbki plastycznej. Gatunki.
18. PN-76/H-88027 Odlewnicze stopy aluminium. Gatunki.
19. PN-79/H-88026 Stopy aluminium do przeróbki plastycznej. Gatunki.

Część II

Procesy technologiczne

Rozdział 3

Dobór powłok galwanicznych i ich normalizacja

prof. dr inż. Tadeusz Biestek

a. Ogólna charakterystyka procesu elektrolitycznego osadzania metali i znaczenie właściwego doboru powłok . . .	48
b. Klasyfikacja powłok galwanicznych	49
c. Czynniki wpływające na korozję powłok galwanicznych	51
d. Szybkość korodowania powłok galwanicznych w typowych warunkach atmosferycznych	51
e. Czynniki decydujące o wyborze powłoki	51
f. Dobór powłok do poszczególnych zastosowań	56
g. Normalizacja w dziedzinie powłok galwanicznych i metod ich badań	62
Literatura	72

a. Ogólna charakterystyka procesu elektrolitycznego osadzania metali i znaczenie właściwego doboru powłok

Do najważniejszych korzyści wynikających ze stosowania metody elektrolitycznego osadzania metali w porównaniu z innymi metodami należą:

- 1) duża równomierność otrzymywanych powłok,
- 2) możliwość otrzymywania powłok o żądanej grubości (w stosunkowo szerokim zakresie),
- 3) niska temperatura pracy kąpieli (nie przekraczająca temperatury wrzenia wody),
- 4) stosunkowo mała porowatość otrzymywanych powłok,
- 5) duża czystość nakładanych powłok,
- 6) możliwość ściślejszej kontroli przebiegu procesu osadzania,
- 7) małe straty osadzanego metalu,
- 8) możliwość osadzania wielu metali i stopów jako powłok jedno- i wielowarstwowych,
- 9) możliwość otrzymywania powłok o różnych twardościach i o różnej odporności korozyjnej w zależności od środowiska, w którym mają być użytkowane,
- 10) dobra przyczepność powłok,
- 11) duża szybkość nakładania powłok,
- 12) możliwość automatyzacji procesu nakładania powłok.

W poszczególnych przypadkach zastosowań procesu elektrolitycznego osadzania metali jedna lub więcej z wymienionych korzyści uzasadnia często wyższość tej metody nad innymi metodami nakładania powłok metalowych.

Procesy elektrolitycznego nakładania metali nadają się do stosowania wówczas, gdy chodzi o uzyskanie powłok czystych, jedno- lub wielowarstwowych, raczej o niedużych dokładnie regulowanych grubościach, najczęściej nie przekraczających kilkudziesięciu mikrometrów, na stosunkowo małych powierzchniach.

Do właściwego zastosowania danego rodzaju powłoki galwanicznej w określonych warunkach użytkowania konieczna jest dokładna znajomość wielu ściśle ze sobą powiązanych czynników. Czynniki te wynikają zarówno z charakterystyki środowiska korozyjnego, w którym mają być użytkowane wyroby pokryte powłokami galwanicznymi, jak i z własności metalu powłoki i metalu podłoża. Bez dokładnej znajomości tych czynników oraz czynników ekonomicznych, związanych z kosztami nakładania powłok, niemożliwe jest projektowanie produkcji jakichkolwiek wyrobów, których powierzchnie mają być pokrywane powłokami galwanicznymi.

Właściwy dobór powłoki decyduje o możliwości nałożenia jej przy najniższych kosztach produkcji, z równoczesnym za

niem powierzchni pokrywanych wyrobów wymaganej jakości oraz przewidywanego okresu użytkowania wyrobów.

Odpowiednio dobrane i właściwie wykonane powłoki galwaniczne przyczyniają się do ogólnej poprawy jakości wyrobów, ich właściwego i niezawodnego funkcjonowania oraz do przedłużenia czasu ich użytkowania.

W wielu przypadkach wprowadzenie pewnych dodatkowych operacji w procesach elektrolitycznych osadzania metali pociąga za sobą (u producenta) pewną podwyżkę kosztów produkcji (przeważnie stosunkowo nieznaczna), niemniej jednak daje w ostatecznym wyniku znaczne efekty ekonomiczne, odczuwalne dopiero przez użytkownika.

Przy założonym efekcie działania powłoki można dążyć do minimalizacji kosztów produkcji tylko dzięki usprawnieniom w prowadzeniu procesu (np. zmniejszenie operacji mechanicznego polerowania powierzchni przez zastosowanie powłok błyszczących otrzymywanych wprost z kąpeli, stosowanie wydajnych kąpeli i procesów, nakładanie powłok w urządzeniach automatycznych, stosowanie niedeficytowych i możliwie jak najtańszych materiałów), lecz nigdy w wyniku skrócenia lub pominięcia operacji w danym procesie.

W niektórych przypadkach względy ekonomiczne mogą mieć decydujące znaczenie, jeżeli chodzi o dokonanie wyboru metody ochrony. W przypadkach gdy stosowanie powłok galwanicznych staje się nieopłacalne i nie ma możliwości zastąpienia ich innymi rodzajami powłok (zarówno metalowych nakładanych innymi metodami, jak i niemetalowych) stosuje się, w miarę możliwości, inne rodzaje tworzyw konstrukcyjnych, które są wystarczająco odporne bez stosowania powłok lub dają się pokrywać galwanicznie bez konieczności stosowania większych nakładów.

b. Klasyfikacja powłok galwanicznych

Klasyfikacja powłok galwanicznych w zależności od ich przeznaczenia

Stosowane w praktyce powłoki galwaniczne z punktu widzenia ich przeznaczenia można podzielić na następujące grupy:

- 1) *powłoki ochronne* — mające za zadanie wyłącznie ochronę metalu podłoża przed korozją,
- 2) *powłoki dekoracyjne* — nakładane dla poprawy wyglądu zewnętrznego powierzchni (barwa, połysk, gładkość),

3) *powłoki ochronno-dekoracyjne* — stosowane jako ochrona przed korozją z jednoczesnym nadaniem i zachowaniem własności dekoracyjnych powierzchni metalu podłoża,

4) *powłoki techniczne* (funkcjonalne) — stosowane w celu uzyskania określonych własności fizycznych lub technologicznych powierzchni, np. zwiększenie odporności na ścieranie, zmiana współczynnika tarcia, poprawa własności elektrycznych powierzchni, poprawa zdolności łączenia przez lutowanie, zmiana wymiarów pokrywanych części, regeneracja zużytych powierzchni, uzyskanie zwiększonego stopnia odbicia i połysku powierzchni, zabezpieczenie określonych powierzchni w czasie wykonywania innych procesów obróbki powierzchniowej oraz uzyskiwania grubych warstw w galwanoplastyce.

Klasyfikacja z punktu widzenia składu chemicznego i rodzaju powłoki

- 1) powłoki metalowe nakładane elektrolitycznie,
- 2) powłoki stopowe,
- 3) powłoki konwersyjne — niemetalowe, nieorganiczne
 - a) chromianowe,
 - b) fosforanowe,
 - c) szczawianowe,
 - d) tlenkowe na aluminium, otrzymywane metodą anodowego oksydowania,
 - e) tlenkowe na innych metalach.

Klasyfikacja z punktu widzenia sposobów nakładania lub wytwarzania powłok

- 1) powłoki elektrolityczne,
 - a) jednowarstwowe,
 - b) wielowarstwowe,
- 2) powłoki osadzone metodą chemiczną (chemiczne),
- 3) powłoki konwersyjne
 - a) wytwarzane chemicznie,
 - b) wytwarzane elektrochemicznie.

Klasyfikacja z punktu widzenia stanu powierzchni i struktury powłoki

- 1) powłoki matowe,
- 2) powłoki błyszczące,
- 3) powłoki półbłyszczące,
- 4) powłoki z połyskiem lustrzanym,
- 5) powłoki mikrospekane,
- 6) powłoki mikroporowate,
- 7) powłoki szczelne (bez porów i spękań).

Klasyfikacja z punktu widzenia dodatkowej obróbki powłok po ich osadzeniu lub wytworzeniu

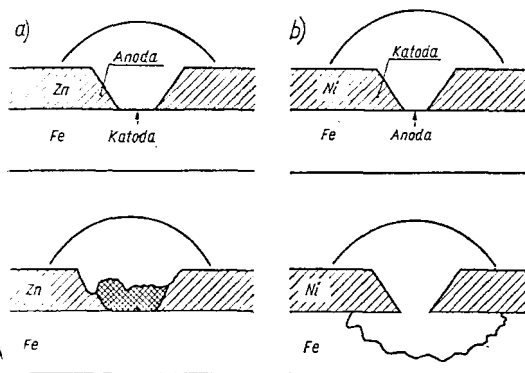
- 1) powłoki polerowane (mechanicznie, chemicznie lub elektrochemicznie),
- 2) powłoki obtapiane (dotyczy wyłącznie powłok cynowych),
- 3) powłoki barwione,
- 4) powłoki uszczelniane,
- 5) powłoki impregnowane.

Klasyfikacja z punktu widzenia mechanizmu ochrony metalu podłoża przez powłoki

1) powłoki anodowe — z metalu, który w określonym środowisku korozyjnym wykazuje potencjał niższy od potencjału metalu podłoża i w związku z tym nie tylko izoluje go od otaczającego środowiska, lecz również chroni elektrochemicznie, ulegając sam korozji; w przypadku powstania ogniwa elektrochemicznego korozji ulega metal powłoki (np. powłoki cynkowe i kadmowe na stali),

2) powłoki katodowe — z metalu, który w określonym środowisku korozyjnym wykazuje potencjał elektrochemiczny wyższy od potencjału metalu podłoża i w związku z tym chroni go przez odizolowanie jego powierzchni od otaczającego środowiska; w przypadku powstania ogniwa elektrochemicznego korozji ulega metal podłoża (np. powłoki niklowe na stali).

Schemat korozji powłok anodowych i katodowych przedstawiono na rys. 3-1.



Rys. 3-1. Schemat przebiegu korozji powłok: a) anodowe, b) katodowe

Klasyfikacja z punktu widzenia warunków użytkowania wyrobów pokrywanych powłokami

1) powłoki stosowane w warunkach korozyjnych lekkich L,

2) powłoki stosowane w warunkach umiarkowanych U lub S (w starszych normach),

3) powłoki stosowane w warunkach ciężkich C,

4) powłoki stosowane w warunkach wyjątkowo ciężkich W.

Podział i oznaczenia powłok galwanicznych i konwersyjnych podano w PN-73/H-04652.

Zgodnie z tą normą oznaczenie powłoki podawane w dokumentacji powinno zawierać

- a) symbol metalu podłoża,
- b) symbol rodzaju powłoki (sposób nakładania),
- c) oznaczenie metalu powłoki,
- d) grubość powłoki lub poszczególnych warstw w powłoce (μm) podaną bezpośrednio po symbolu metalu stanowiącej powłokę lub warstwę pośrednią w powłoce,
- e) symbol literowy oznaczający sposób wykończenia powierzchni powłoki,
- f) oznaczenie rodzaju powłoki konwersyjnej wytworzonej dodatkowo na powłoce metalowej.

Tablica 3-1. Symbole rodzajów powłok metalowych (wg PN-73/H-04652)

Symbol wg PN-73/H-04652	Nazwa
An	powłoka tlenkowa anodowa wytwarzana metodą elektrochemiczną
b	powłoka błyszcząca
br	powłoka barwiona
c	powłoka chromianowa
CH	powłoka chemiczna
Cr f	powłoka chromowa wolna od spękań
Cr mp	powłoka chromowa mikroporowata
Cr r	powłoka chromowa zwykła (konwencjonalna)
d	powłoka podwójna lub potrójna z jednego metalu
D	powłoka dyfuzyjna
F	powłoka fosforanowa
Fc	powłoka fosforanowa cienka
Fg	powłoka fosforanowa gruba
i	powłoka impregnowana
m	powłoka matowa
N	powłoka metalizowana (natryskiwana)
Ox	powłoka tlenkowa na metalach wytwarzana metodą chemiczną (bezpładową)
p	powłoka matowa lub półbłyszcząca wymagająca dla uzyskania pełnego połysku polerowania mechanicznego
P	powłoka platerowa
Sn f	powłoka cynowa obtapiana
u	powłoka uszczelniona
Z	powłoka zanurzeniowa (ogniowa)

Symbole pisze się w oryginalnym brzmieniu bez transliteracji

Rodzaje symboli stosowanych do oznaczania powłok oraz ich określenia podano w tabl. 3-1.

W związku z tym np. oznaczenie powłoki galwanicznej kadmowej o grubości 12 μm , chromianowanej, na stali jest następujące:

Fe/Cd12c lub Cd12c

a powłoki galwanicznej trójwarstwowej miedź-nikiel-błyszczący chrom mikroporowaty o grubości warstwy miedzi 20 μm , niklu 30 μm , nałożonej na stali

Fe/Cu20 Ni30b Cr mp lub Cu20 Ni30b Cr mp

Jeżeli z dokumentacji technicznej wynika rodzaj metalu podłoża, symbol podłoża można opuścić.

c. Czynniki wpływające na korozję powłok galwanicznych

Przebieg i szybkość korozji powłok są uzależnione od czynników wynikających zarówno z własności metalu powłoki i układu metal powłoki-metal podłoża, jak też z własności środowiska korozyjnego oraz występujących w nim narażeń.

Spśród czynników wynikających z własności powłoki i układu metal podłoża-metal powłoki należy wymienić

1) rodzaj metalu powłoki i jego zdolność do tworzenia naturalnych warstewek ochronnych,

2) zanieczyszczenie metalu powłoki,

3) grubość powłoki,

4) szczelność powłoki,

5) stopień gładkości powierzchni metalu podłoża i powłoki,

6) naprężenia własne w powłoce,

7) rodzaj i kształt przedmiotów pokrytych powłokami metalowymi,

8) sposób dodatkowej obróbki powierzchniowej powłok galwanicznych (np. stosowanie powłok konserwacyjnych).

Do czynników wynikających z własności środowiska korozyjnego należą

1) czynniki meteorologiczne (atmosferyczne) — temperatura, wilgotność względna, częstość zmian temperatury i wilgotność, opady atmosferyczne, kierunek i siła wiatrów,

2) jakościowy i ilościowy skład chemiczny środowiska korozyjnego oddziałującego na powłoki metalowe, ze szczególnym uwzględnieniem rodzajów i ilości zanieczyszczeń występujących stale lub przypadkowo w danym środowisku korozyjnym,

3) obecność na powierzchni powłok zanieczyszczeń, takich jak kurz, brud, sadza, od-

ciski palców, tłuszcz, pozostałości past polewniczych itp.,

4) naprężenia pochodzące od sił zewnętrznych,

5) bezpośrednie zetknięcie z innymi tworzywami lub metalami.

d. Szybkość korodowania powłok galwanicznych w typowych warunkach atmosferycznych

Jednym z podstawowych czynników decydujących o możliwości zastosowania danego rodzaju powłoki w określonym przewidywanym czasie ich użytkowania, tj. czasie w jakim ona spełniać swoje zadania ochronne, dekoracyjne lub techniczne, jest szybkość korodowania powłok. Szybkość korodowania powłok metalowych zależy od rodzaju metalu powłoki, rodzaju metalu podłoża oraz od agresywności środowiska korozyjnego, w którym są użytkowane wyroby pokryte tymi powłokami.

Tablica 3-2. Szybkości korozji typowych powłok galwanicznych w atmosferach naturalnych

Rodzaj metalu powłoki	Szybkość korozji w atmosferze $\mu\text{m}/\text{r}$.			
	przemysłowej	miejskiej	nadmorskiej	wiejskiej
Cynk ^{*)}	4,8—7,6	2,6—4,0	2,1—2,7	1,2—2,1
Kadm ^{*)}	12,0	7,0	4,6	4,4
Cyna ^{*)}	15,4	8,6	23,0	—
Miedź ^{2*)}	3,2—4,0	1,5—2,9	3,8	1,9
Nikiel ^{2*)}	4,0—5,8	2,4	2,8	1,1
Ołów ^{2*)}	1,8—3,7	1,3—2,0	1,8	0,7—1,4

^{*)} Szybkości korodowania określone dla typowych naturalnych atmosfer w Polsce: przemysłowa (Chorzów), miejska (Warszawa), nadmorska (Gdynia), wiejska (Brwinów), w wyniku badań prowadzonych w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej.

^{2*)} Szybkości korozji określone dla typowych atmosfer naturalnych w Europie środkowej i zachodniej (wg DIN 50960).

W tablicy 3-2 podano szybkość korodowania powłok galwanicznych w typowych naturalnych atmosferach.

e. Czynniki decydujące o wyborze powłoki

Przed podjęciem decyzji odnośnie zastosowania danej powłoki galwanicznej na określonym wyrobie i w ściśle określonych warun-

kach użytkowania należy wziąć pod uwagę wiele czynników mających w tych przypadkach decydujące znaczenie.

Przede wszystkim należy wyraźnie określić 1) zadanie jakie ma spełniać powłoka (ochronne, dekoracyjne, ochronno-dekoracyjne oraz funkcjonalne, tj. zmianę własności fizycznych lub technologicznych powierzchni); w związku z tym należy uwzględnić również wymagany wygląd powierzchni (barwę, gładkość, połysk);

2) rodzaj środowiska korozyjnego, w którym ma być użytkowany wyrób składający się z części przewidzianych do pokrywania powłokami galwanicznymi; klasyfikację środowisk korozyjnych z punktu widzenia użytkowania powłok galwanicznych według PN-68/H-04650

Tablica 3-3. Klasyfikacja środowisk korozyjnych z punktu widzenia użytkowania wyrobów pokrytych powłokami galwanicznymi

(wg PN-71/H-04651 oraz PN-80/H-97030)

Rodzaj klasyfikacji	Klasyfikacja*)	Oznaczenia
Makroklimaty	klimat umiarkowany	N
	klimat zimny	F
	klimat tropikalny wilgotny	TH
	klimat tropikalny suchy	TA
	klimat morski	M
	klimat tropikalno-morski	MT
Mikroklimaty	przestrzeń otwarta	1
	otwarte, zadaszone pomieszczenie	2
	pomieszczenie zamknięte	3
	pomieszczenie klimatyzowane	4
Agresywne czynniki korozyjne*)	kondensacja pary wodnej	AK
	występowanie gazów i par agresywnych	AG
	występowanie roztworów elektrolitów	AE
	występowanie pyłu, kurzu i piasku	AP
	bez występowania dodatkowych czynników agresywnych	AO

*) Określenia podano dla makroklimatów w PN-68/H-04650 oraz dla mikroklimatów i agresywnych czynników korozyjnych w PN-71/H-04651

Tablica 3-4. Klasyfikacja stopni agresywności środowisk korozyjnych dla części wyrobów pokrywanych powłokami galwanicznymi, z uwzględnieniem makroklimatu, mikroklimatu oraz dodatkowo działających czynników korozyjnych

Makroklimat*)	Mikroklimat*)	Dodatkowo działające czynniki korozyjne*)				
		AO	AP	AK	AG	AE
N	1	U	U	U	W	W
	2	L	L	U	C	W
	3	B	B	L	C	W
	4	B	—	B	—	W
F	1	U	U	U	W	W
	2	L	L	U	C	W
	3	B	B	L	C	W
	4	B	—	B	—	W
TA	1	U	U	U	W	W
	2	L	L	U	C	W
	3	B	B	L	C	W
	4	B	—	B	—	W
TH	1	C	W	W	W	W
	2	U	C	C	W	W
	3	U	C	C	W	W
	4	B	—	U	W	W
M	1	W	—	W	W	W
	2	C	—	C	W	W
	3	L	—	C	C	W
	4	B	—	U	—	W

*) Klasyfikacja i objaśnienia symboli podane w tabl. 3-3.

B — środowisko bardzo lekko agresywne,
 U — środowisko umiarkowanie agresywne,
 W — środowisko wyjątkowo silnie agresywne,
 L — środowisko lekko agresywne,
 C — środowisko silnie agresywne.

galwanicznymi; w tym przypadku szczególnie wnikliwie należy dokonać doboru powłok na części o ściśle określonych tolerancjach wymiarowych, bowiem produkty korozji powstające na powierzchniach pokrytych powłokami galwanicznymi mogą wpłynąć ujemnie na działanie całego urządzenia, spowodować jego awarię, a nawet całkowite zniszczenie.

Biorąc pod uwagę pokrywany przedmiot, konieczne jest uwzględnienie

1) rodzaju metalu podłoża (rodzaje metali wymagające ochrony w różnych warunkach użytkowania podano w tabl. 3-5),

2) stanu powierzchni metalu podłoża (gładkość, stan obróbki mechanicznej i chemicznej, zanieczyszczenia powierzchni),

3) kształtów i wymiarów pokrywanych przedmiotów,

4) określenia powierzchni wyrobu istotnie ważnych.

podano w tabl. 3-3, a określenie ich agresywności korozyjnej wg PN-71/H-04651 — w tabl. 3-4;

3) czas w jakim powłoka ma chronić skutecznie metal podłoża przed korozją;

4) sposób działania i odpowiedzialność za właściwe funkcjonowanie części urządzenia przewidzianych do pokrywania powłokami

Tablica 3-5. Rodzaje metali wymagających i nie wymagających ochrony w warunkach klimatu tropikalnego

Metal	Rodzaj klimatu tropikalnego		
	tropikalny suchy TA	tropikalny wilgotny TH	tropikalny morski MT
Aluminium	-	+	+
Brązy cynowe o dużej zawartości miedzi	-	+	+
Brązy cynowo-fosforowe	-	+	+
Brązy inne niż fosforowe i cynowe	-	+	+
Magnez i stopy magnezu	+	+	+
Miedź	-	+	+
Miedź berylowa	-	+	+
Mosiądze zwykłe i specjalne	-	+	+
Odlawy ze stopów cynku	-	+	+
Stal	+	+	+
Stal nierdzewne inne niż austenityczne	-	+	+
Żeliwo	-	+	+

- nie istnieje konieczność stosowania powłok ochronnych
+ konieczne stosowanie powłok ochronnych

Rodzaj metalu podłoża nie tylko wpływa na wyeliminowanie pewnej liczby powłok elektrolitycznych, lecz ma również duży wpływ na jakość powłoki. W związku z tym, np. powłoka nadająca się do zabezpieczenia wyrobu wykonanego z metalu niezależnego może być zupełnie nieodpowiednia do pokrycia wyrobu ze stali. Niezależnie od tego w pewnych przypadkach rodzaj metalu podłoża może decydować o rodzaju kąpieli, jaka może być zastosowana do otrzymania określonej powłoki.

Rodzaje stosowanych warstw bezpośrednich i pośrednich na różnych metalach podłoża podano w tabl. 3-6.

Stan powierzchni metalu podłoża wpływa w bardzo dużym stopniu na jakość nakładanych powłok (im gładsza, czystsza i staranniej przygotowana jest powierzchnia metalu podłoża, tym większa jest odporność korozyjna i trwałość powłok). Szczególnie duże wymagania odnośnie gładkości powierzchni stawiane są w przypadku powłok ochronno-dekoracyjnych miedź-nikiel-chrom.

Kształty pokrywanych wyrobów decydują w wielu przypadkach ogólnie o możliwościach zastosowania określonych rodzajów powłok przy zachowaniu wymaganej minimalnej ich grubości. W związku z tym należy dążyć do konstruowania wyrobów o możliwie jak najmniej profilowanych powierzchniach i nie wy-

kazujących niedostępnych i trudnych do pokrycia wgłębień i szczelin.

Szczególne znaczenie ma określenie *istotnie ważnych powierzchni wyrobu*, to jest powierzchni przewidywanych do pokrywania powłoką, ważnych ze względu na zadanie jakie dana powłoka ma spełniać i na których jakość powłoki (grubość, szczelność, połysk, gładkość, odporność korozyjna) ma odpowiadać wszystkim wymaganiom stawianym w normach dotyczących jakości osadzanych powłok. Powierzchnie istotnie ważne powinny być każdorazowo określane w normach przedmiotowych lub w umowie między dostawcą i odbiorcą oraz oznaczone na rysunkach konstrukcyjnych.

Biorąc pod uwagę metal powłoki należy uwzględnić

1) własności fizyczne i chemiczne metalu powłoki (w zależności od przeznaczenia powłok: trwałość, przewodność elektryczną itp.),

2) odporność korozyjną metalu przewidzianego na powłokę w określonym środowisku korozyjnym,

3) możliwość tworzenia się na powierzchni metalu powłoki warstewek pasywnych,

4) własności elektrochemiczne układu metal powłoki-metal podłoża w danym środowisku korozyjnym,

5) rodzaj metali i innych tworzyw stykających się po złożeniu całego urządzenia z powierzchnią pokrytą powłoką galwaniczną lub w przypadku tworzyw sztucznych — pozostających w bliskim sąsiedztwie części pokrytych powłokami galwanicznymi,

6) grubość i szczelność osadzanych powłok. Własności fizyczne i chemiczne różnych powłok podano w tabl. 3-11 oraz w rozdziałach omawiających procesy osadzania poszczególnych metali i w publikacjach Meckleburga [1, 2].

Rodzaje metali stykających się w gotowym urządzeniu z powierzchniami części pokrytych powłokami galwanicznymi powinny być wzięte pod uwagę ze względu na duże możliwości występowania korozji kontaktowej, szczególnie w przypadku zetknięcia dwóch metali o dużych różnicach potencjałów. Rodzaje połączeń metali pokrytych różnymi powłokami metalowymi w zetknięciu z innymi pokrytymi i nie pokrytymi metalami, nadające się do stosowania w środowiskach korozyjnych o różnych agresywnościach, podano w tabl. 3-7.

Coraz powszechniejsze stosowanie tworzyw sztucznych w wielu urządzeniach wykazuje, że w praktycznym użytkowaniu produkty rozkładu tworzyw sztucznych mogą wywierać w pe-

Tablica 3-6. Rodzaje stosowanych bezpośrednich i pośrednich warstw elektrolitycznych na różnych metalach

1	Rodzaj powłoki galwanicznej										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Pokrywany metal (jako tworzywo lub jako uprzednio nalożona powłoka galwaniczna)	cyna	cynek	chrom	kadm	miedź, mosiądz, tombak (z kąpielami cyjankowymi)	miedź z kąpielą kwasną	nikiel	olów	srebro	złoto	
Cyna	bezpśrednio na pocynowanych ogniwowo powierzchniach, dla zwiększenia odporności korozyjnej	—	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	—	—	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	bezpśrednio lub MZ z Cu cyj. albo Ms cyj.	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	MK z Cu cyj.	
Cynk	bezpśrednio	—	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	—	—	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	bezpśrednio lub MZ z Cu cyj. albo Ms cyj.	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	bezpśrednio lub MZ z Cu cyj. albo Ms cyj.	MZ z Cu cyj. lub Ms cyj.	
Kadm	jw.	—	bezpśrednio — nawet na "byszczących" powierzchniach kadmu uzyskuje się powłoki matowe; międzywarstwy z Cu cyj., Ni nie zalecane	—	—	bezpśrednio tylnko w przypadku cienkich warstw, MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	bezpśrednio	bezpśrednio	MZ z Cu cyj. lub Ms cyj.	—	
Miedź i stopy miedzi (mosiądz, tombak, brąz)	jw.	bezpśrednio	bezpśrednio dla Ms Mz z Ni	bezpśrednio	bezpśrednio	bezpśrednio	bezpśrednio	bezpśrednio	bezpśrednio lub z uprzednim amalgowaniem	bezpśrednio	
Nikiel	—	—	bezpśrednio	—	—	bezpśrednio	bezpśrednio nie jest przyzeczny, MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	bezpśrednio	
Olów i stopy ołowiu	bezpśrednio	—	MK z Cu cyj., Ni Ms cyj., Ni	bezpśrednio	—	bezpśrednio jako międzywarstwa przed chromowaniem	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	bezpśrednio	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	
Srebro	—	—	bezpśrednio otrzymuje się powłoki matowe, MZ Ni bardzo cienka (1-2 min niklowania)	—	—	bezpśrednio jako międzywarstwa przed chromowaniem	MK z Cu cyj. lub Ms cyj.	bezpśrednio	bezpśrednio	bezpśrednio	
Żelazo i stal (rodzaje stali nie zawierające chromu lub niklu)	bezpśrednio	bezpśrednio	bezpśrednio w przypadku twardego chromowania, w innych przypadkach MZ z Ni lub Cu-Ni	bezpśrednio	—	MK z Cu cyj. lub Ni	bezpśrednio MZ z Cu cyj. lub Ms cyj.	bezpśrednio dla wyrobów profilowanych, MZ z cyny	bezpśrednio	MK z Cu cyj. lub Ni	

bezpśrednio — możliwość bezpośredniego osadzania danych metali na metalu podłoża bez żadnych trudności. MZ — zalecane zastosowanie międzywarstwy z innego (podanego) metalu, MK — bezwzględnie konieczne zastosowanie międzywarstwy z innego (podanego) metalu; Cu — miedź, Ms — mosiądz, Ni — nikiel, cyj. — kąpiel cyjankowa.

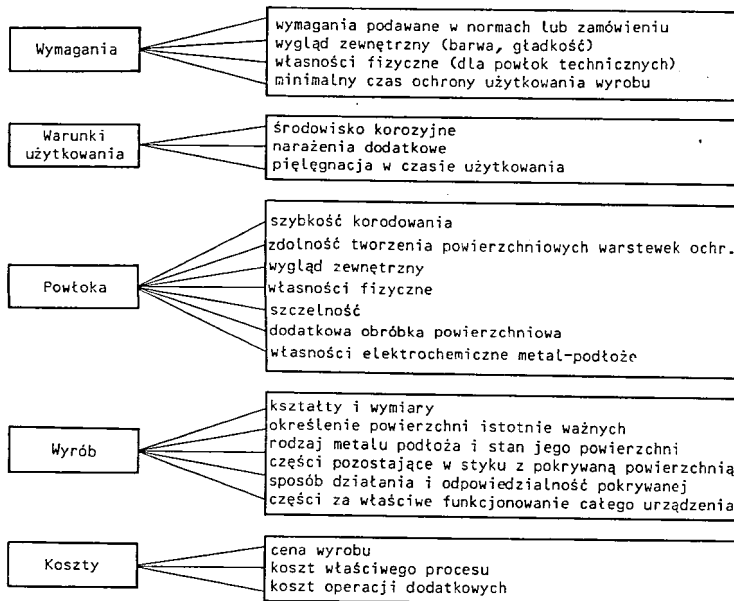
Tabela 3-7. Zalecenia dotyczące połączeń metali, które wykazują ogólnie dobre zachowanie się w praktycznych warunkach użytkowania. Grubość nakładanych powłok powinna odpowiadać grubościom podanym w normach (Opracowane na podstawie British Standard Code of Practice CP 1014:1963)

Metal lub powłoka metalowa	W zetknięciu z metalem lub powłoką metalową													
	stopy aluminium			miedź i stopy o dużej zawartości miedzi			stale			stopy cynku				
	oksydowane anodowo	bez powłoki	srebrzone*)	srebrzone	niklowane	kadmowane	cynkowane i chromianowane	cynkowane	bez powłoki	kadmowane	cynkowane i chromianowane	stal nierdzewna 18/8**)	cynkowane ogniowo	stopy magnezu chromianowane
Stopy aluminium oksydowane anodowo bez powłoki srebrzenie*)	a	b	c	c	c	a	b	b	c	a	c	c	b	c
	c	b	c	c	c	b	b	b	c	b	b	c	b	c
	c	c	b	c	b	c	c	c	c	c	c	c	c	c
	c	c	b	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c
	c	c	b	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	x
Miedź i stopy o dużej zawartości miedzi srebrzone niklowane kadmowane cynkowane i chromianowane bez powłoki	c	c	b	a	b	c	c	c	b	c	c	b	b	x
	c	c	b	b	b	c	c	c	b	c	c	b	c	x
	a	b	c	c	c	a	b	b	c	a	b	c	b	c
	b	b	c	c	c	b	a	b	c	b	a	c	c	c
	c	c	c	b	b	b	b	a	b	c	c	b	c	c
Stale kadmowane cynkowane i chromianowane cynkowane stal nierdzewna 18/8***) cynkowane ogniowo	a	b	c	c	c	a	b	b	c	a	c	c	b	c
	b	b	c	c	c	b	a	b	c	a	c	c	a	b
	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	b
	c	c	b	b	b	c	c	b	b	c	c	a	a	x
	c	b	c	b	b	b	a	c	c	b	a	a	a	a
Stopy cynku chromianowane	b	b	c	c	c	b	b	c	c	b	b	a	a	b
	c	c	x	x	x	c	b	c	c	c	b	x	b	b
Stopy magnezu chromianowane i malowane	c	c	x	x	x	c	b	c	c	c	b	x	b	b

*) Srebrzenie stopów aluminium jest zalecane w angielskich dokumentach normalizacyjnych CP 1014:1963 oraz DTD 919 B.

**) W przypadku stosowania innych stali nierdzewnych, np. zawierających powyżej 12% chromu lub stali H17N2, potencjały elektrochemiczne mogą się różnić od potencjału elektrodowego stali 18/8, co należy uwzględnić przy podejmowaniu decyzji dotyczących zastosowania tych stali.

Przydatność poszczególnych połączeń metali dla określonych warunków klimatycznych oznaczono następującymi literami: a — połączenie dla warunków ciężkich i bardzo ciężkich (W i C), b — połączenie dla warunków średnich (S, U), c — połączenie dla warunków lekkich i najłżejszych (L i D), x — połączenie niezalecane.



Rys. 3-2. Schemat ustalania rodzaju i grubości powłok galwanicznych

wnych przypadkach wpływ korodujący na znajdujące się w najbliższym otoczeniu metale i powłoki metalowe.

Ogólny schemat ustalenia rodzaju i grubości powłok galwanicznych podano na rys. 3-2.

f. Dobór powłok do poszczególnych zastosowań

Powłoki ochronne

Jako typowe powłoki ochronne na stali stosowane są głównie powłoki anodowe, do których należą powłoki cynkowe i kadmowe.

Grubości tych powłok dla poszczególnych zastosowań ustala się biorąc pod uwagę wszystkie czynniki, jakie powinny być uwzględnione przy doborze powłoki (pkt 3e), szybkość korodowania danej powłoki w oznaczonej atmosferze (tabl. 3-2) oraz po określeniu stopnia agresywności korozyjnej środowiska (tabl. 3-3 i 3-4) grubości zalecane w odpowiednich normach.

Grubości powłok galwanicznych według norm polskich podano w tabl. 3-8, a grubości powłok według projektów zaleceń międzynarodowych ISO (z którymi uzgodnione są gru-

Tablica 3-8. Minimalne grubości powłok elektrolitycznych (wg Polskich Norm, stan na dzień 01. 01. 1984 r.)

Rodzaj powłoki	Rodzaj metalu podłoża	Norma	Warunki użytkowania	Minimalna grubość powłok lub warstw pośrednich i zewnętrznych μm
1	2	3	4	5
Cynkowa	stal	PN-82/H-97005	W C U L	Fe/Zn 25 Fe/Zn 12 Fe/Zn 8 Fe/Zn 5
Kadmowa	stal	PN-82/H-97008	W C U L	Fe/Cd 25 Fe/Cd 12 Fe/Cd 8 Fe/Cd 5
Cynowa	stal	PN-74/H-97011	W C U L L	Fe/Sn 30 Fe/Sn 20 Fe/Sn 12 Fe/Sn 4 Fe/Sn 4f ^b

tabl. 3-8 cd.

1	2	3	4	5
	miedź i stopy miedzi	PN-74/H-97011	W C U L L	Cu/Sn 30 Cu/Sn 15 Cu/Sn 8 Cu/Sn 4 Cu/Sn 4f ^{a)}
Ołowiana	stal	PN-74/H-97007	W C U L	Fe/Pb 40 Fe/Pb 25 Fe/Pb 12 Fe/Pb 6
Niklowa	stal	PN-83/H-97006	W C U L B	Fe/Ni40b Fe/Ni30b Fe/Ni20b Fe/Ni10b Fe/Ni5b
Dwuwarstwowa: nikiel-chrom	stal	PN-83/H-97006	W	Fe/Ni40b Cr mc Fe/Ni40b Cr mp Fe/Ni40p Cr r Fe/Ni30p Cr mc Fe/Ni30p Cr mp Fe/Ni40d Cr r Fe/Ni30d Cr mc Fe/Ni30d Cr mp
			C	Fe/Ni40b Cr r Fe/Ni30b Cr mc Fe/Ni30b Cr mp Fe/Ni30p Cr r Fe/Ni25p Cr mc Fe/Ni25p Cr mp Fe/Ni30d Cr r Fe/Ni25d Cr mc Fe/Ni25d Cr mp
			U ^{b)}	Fe/Ni20b Cr r
			L ^{b)}	Fe/Ni10b Cr r
			B	Fe/Ni5b Cr r
Trójwarstwowa: miedź-nikiel-chrom ^{c)}	stal	PN-83/H-97006	W	Fe/Cu20 Ni30b Cr mc Fe/Cu20 Ni30b Cr mp Fe/Cu20 Ni30p Cr r Fe/Cu20 Ni25p Cr mc Fe/Cu20 Ni25p Cr mp Fe/Cu20 Ni30d Cr r Fe/Cu20 Ni25d Cr mc Fe/Cu20 Ni25d Cr mp
			C	Fe/Cu20 Ni35b Cr r Fe/Cu20 Ni25b Cr mc Fe/Cu20 Ni25b Cr mp Fe/Cu15 Ni25p Cr r Fe/Cu15 Ni20p Cr mc Fe/Cu15 Ni20p Cr mp Fe/Cu15 Ni25d Cr r Fe/Cu15 Ni20d Cr mc Fe/Cu15 Ni20d Cr mp
			U	Fe/Cu20 Ni10b Cr r
			L ^{b)}	Fe/Cu10 Ni5b Cr r
			B	Fe/Cu5 Ni5b Cr r

1	2	3	4	5
Niklowa	Miedź i jej stopy	PN-83/H-97009	W	nie stosuje się
			C ^{b)}	Cu/Ni20b
			U ^{b)}	Cu/Ni10b
			L ^{b)}	Cu/Ni5b
			B	Cu/Ni3b
Dwuwarstwowa: nikiel-chrom	miedź i jej stopy	PN-83/H-97009	W	Cu/Ni30b Cr mc Cu/Ni30b Cr mp Cu/Ni30p Cr r Cu/Ni25p Cr mc Cu/Ni25p Cr mp Cu/Ni30d Cr r Cu/Ni25d Cr mc Cu/Ni25d Cr mp
			C ^{b)}	Cu/Ni25b Cr r
			U ^{b)}	Cu/Ni10b Cr r
			L ^{b)d)}	Cu/Ni5b Cr r
			B	Cu/Ni3b Cr r
Trójwarstwowa: miedź-nikiel-chrom	stopy cynku	PN-73/H-97017	W ^{e)}	Zn/Cu Ni35b Cr mc Zn/Cu Ni35b Cr mp Zn/Cu Ni35p Cr r Zn/Cu Ni25p Cr mc Zn/Cu Ni25p Cr mp Zn/Cu Ni35d Cr r Zn/Cu Ni25d Cr mc Zn/Cu Ni25d Cr mp
			C ^{e)}	Zn/Cu Ni35b Cr r Zn/Cu Ni25b Cr mc Zn/Cu Ni25b Cr mp Zn/Cu Ni25p Cr r Zn/Cu Ni20p Cr mc Zn/Cu Ni20p Cr mp Zn/Cu Ni25d Cr r Zn/Cu Ni20d Cr mc Zn/Cu Ni20d Cr mp
			U ^{b)e)}	Zn/Cu Ni15b Cr r
			L ^{b)e)}	Zn/Cu Ni8b Cr r
Srebrna ^{f)}	miedź i jej stopy	PN-81/H-97010	W C C U L B	Ag 25 Ag 20 Ag 15 Ag 10 Ag 5 Ag 2
Srebrna stosowana dla celów technicznych ^{f)}	miedź i stopy miedzi z wyjątkiem stopów zawierających ołów, beryl i fosfor	PN-78/H-97012	dobór grubości powłok srebrnych w zależności od przeznaczenia pokrywanych części	Cu/Ag2 Cu/Ag5 Cu/Ag10 Cu/Ag20 Cu/Ag40

tabl. 3-8 cd.

1	2	3	4	5
Anodowa tlenkowa na aluminium	aluminium	PN-80/H-97023	W C U L B	Al/An25 u Al/An20 u Al/An15 u Al/An10 u Al/An 5 u
<p>*) Powłoka cynowa obtapiana.</p> <p>2*) Dla warunków użytkowania U i L lub C, U i L powłoki niklowe błyszczące (b) można zastąpić powłokami niklowymi polerowanymi (p) lub podwójnymi (d), a powłoki chromowe zwykle (konwencjonalne — r), powłokami chromowymi mikrospekąnymi (mc) lub powłokami chromowymi mikroporowatymi (mp).</p> <p>c — Powłoki z wstępną podwarstwą niklu nałożoną pod warstwą miedzi uznaje się za powłoki trójwarstwowe miedź—nikiel—chrom. Grubość wstępnej podwarstwy niklu nie liczy się do grubości powłoki.</p> <p>d — W przypadku gdy powłoka dwuwarstwowa nikiel—chrom stosowana jest wyłącznie dla zabezpieczenia przed tworzeniem się nalotów, minimalna grubość powłoki niklowej może być zmniejszona po uzgodnieniu między producentem i odbiorcą do 3 μm (jak dla warunków najlepszych).</p> <p>e — Grubość podwarstwy miedzi (minimalna) lub mosiądzu (zawierającego co najmniej 50% miedzi) wynosi 8 μm.</p> <p>f — W normie podano również grubości powłok srebrnych na: stopach miedzi zawierających ołów, beryl i fosfor; stali; cynku i stopach cynku; aluminium i stopach aluminium; metalach z połączeniami lutowanymi; tworzywach sztucznych typu ABS, z uwzględnieniem stosowania podwarstw niklu lub miedzi i niklu.</p>				
W — wyjątkowo ciężkie, C — ciężkie, U — umiarkowane, L — lekkie, B — najlepsze				

bości podawane w projektach zaleceń międzynarodowych RWPg) — w tabl. 3-9 a-g.

Zagadnienie doboru powłok z uwzględnieniem spełnianej przez nie ochrony elektrochemicznej omówił w swej pracy Elze [3].

Zarówno w odniesieniu do powłok cynkowych, jak i kadmowych należy podkreślić celowość ich dodatkowego zabezpieczenia przy pomocy powłok chromianowych i wynikające stąd korzyści (rozdz. 24).

Ze względu na to, że kadm jest metalem deficytowym oraz że pokrycie tej samej powierzchni powłoką kadmową jest (przy tych samych grubościach powłok) około czterynastokrotnie droższe niż pokrycie powłoką cynkową [4], należy stosowanie powłok kadmowych ograniczyć jedynie do najbardziej koniecznych i uzasadnionych przypadków. Stosowanie powłok kadmowych jest uzasadnione jedynie w przypadku bezpośredniego oddziaływania wody morskiej oraz w warunkach intensywnej kondensacji pary wodnej na powierzchniach wyrobów [4].

Oprócz powłok cynkowych i kadmowych jako powłoki ochronne stosowane są — w bezporównania mniejszym zakresie — powłoki niklowe, miedziowe, cynowe oraz niektóre powłoki stopowe.

Powłoki cynowe w warunkach korozji atmosferycznej pokrywają się w stosunkowo krótkim czasie nalotem, co jest połączone ze zmianą barwy tych powłok. W związku z tym mogą one być stosowane przede wszystkim

na wyrobach przeznaczonych do użytkowania w łagodnych środowiskach korozyjnych, a przede wszystkim w pomieszczeniach zamkniętych. Również w odniesieniu do powłok cynowych stwierdzono dodatni wpływ pasywowania w roztworach zawierających związki chromu, polegający na zwiększeniu odporności korozyjnej powłok. Ogólnie biorąc, błyszczące powłoki cynowe, a szczególnie powłoki obtapiane, wykazują lepsze własności ochronne niż powłoki matowe.

Powłoki ołowiane stosowane są stosunkowo rzadko. Ze względu na dużą odporność na działanie związków siarki nadają się one szczególnie do stosowania w atmosferach przemysłowych.

Powłoki dekoracyjne

Do najważniejszych wymagań stawianych powłokom dekoracyjnym zalicza się atrakcyjną trwałą barwę, połysk oraz odporność na pokrywanie się nalotem. Występowanie nalotów powierzchniowych powoduje utratę połysku i powstawanie plam, przyczyniając się jednocześnie do obniżenia własności dekoracyjnych.

Spśród powłok nie pokrywających się nalotem jako powłoki dekoracyjne najczęściej stosowane są w praktyce elektrolityczne powłoki chromowe, złote, rodowe, palladowe i platynowe. Grubości tych powłok są przeważnie bardzo małe — rzędu od dziesiątych części

Tablica 3-9a. Grubości galwanicznych powłok dwuwarstwowych nikiel-chrom, trójwarstwowych miedź-nikiel-chrom i jednowarstwowych niklowych (wg norm międzynarodowych ISO 1456-1974, 1457-1974 i 1458-1974)

Warunki użytkowania	Rodzaj powłoki i metalu oraz numer normy ISO					
	nikiel-chrom (ISO 1456)		miedź-nikiel-chrom (ISO 1457)		nikiel (ISO 1458)	
	stal	cynek i stopy cynku	miedź i stopy miedzi	stal	stal	cynek i stopy cynku
Wyjątkowo ciężkie	Fe/Ni40b Cr mc	Zn/Cu Ni35b Cr f	Cu/Ni25b Cr mc	Fe/Cu20 Ni25b Cr mc	—	—
	Fe/Ni40b Cr mp	Zn/Cu Ni35b Cr mp	Cu/Ni25b Cr mp	Fe/Cu20 Ni25b Cr mp	—	—
	Fe/Ni40p Cr r	Zn/Cu Ni35p Cr r	Cu/Ni30p Cr r	Fe/Cu20 Ni30p Cr r	—	—
	Fe/Ni30p Cr mc	Zn/Cu Ni35p Cr f	Cu/Ni25p Cr mc	Fe/Cu20 Ni25p Cr mc	—	—
	Fe/Ni30p Cr mp	Zn/Cu Ni25p Cr mc	Cu/Ni25p Cr mp	Fe/Cu20 Ni25p Cr mc	—	—
	Fe/Ni40d Cr r	Zn/Cu Ni25p Cr mp	Cu/Ni30d Cr r	Fe/Cu20 Ni30d Cr r	—	—
	Fe/Ni40d Cr f	Zn/Cu Ni35d Cr r	Cu/Ni30d Cr f	Fe/Cu20 Ni30d Cr f	—	—
	Fe/Ni30d Cr mc	Zn/Cu Ni25d Cr mc	Cu/Ni25d Cr mc	Fe/Cu20 Ni25d Cr mc	—	—
	Fe/Ni30d Cr mp	Zn/Cu Ni25d Cr mp	Cu/Ni25d Cr mp	Fe/Cu20 Ni25d Cr mp	—	—
	Fe/Ni40b Cr r	Zn/Cu Ni35b Cr r	Cu/Ni20b Cr r*)	Fe/Cu20 Ni30b Cr r	Fe/Ni30b2**	Cu/Ni20b2**
	Fe/Ni30b Cr mc	Zn/Cu Ni25b Cr f	—	Fe/Cu20 Ni20b Cr mc	—	—
	Fe/Ni30b Cr mp	Zn/Cu Ni25b Cr mp	—	Fe/Cu20 Ni20b Cr mp	—	—
Umiarkowane	Fe/Ni30p Cr r	Zn/Cu Ni25p Cr r	—	Fe/Cu15 Ni25p Cr r	—	—
	Fe/Ni25p Cr mc	Zn/Cu Ni25p Cr f	—	Fe/Cu15 Ni20p Cr mc	—	—
	Fe/Ni25p Cr mp	Zn/Cu Ni20p Cr mc	—	Fe/Cu15 Ni20p Cr mp	—	—
	Fe/Ni30d Cr r	Zn/Cu Ni20p Cr mp	—	Fe/Cu15 Ni25d Cr r	—	—
	Fe/Ni30d Cr f	Zn/Cu Ni25d Cr r	—	Fe/Cu15 Ni25d Cr f	—	—
	Fe/Ni25d Cr mc	Zn/Cu Ni25d Cr f	—	Fe/Cu15 Ni20d Cr mc	—	—
	Fe/Ni25d Cr mp	Zn/Cu Ni20d Cr mc	—	Fe/Cu15 Ni20d Cr mp	—	—
	Fe/Ni20b Cr r*)	Zn/Cu Ni15b Cr r	Cu/Ni10b Cr r*)	Fe/Cu20 Ni10b Cr r*)	Fe/Ni20b2**	Cu/Ni10b2**
	Fe/Ni10b Cr r*)	Zn/Cu Ni8b Cr r*)	Cu/Ni5b Cr r*)3**)	Fe/Cu10 Ni5b Cr r*)	Fe/Ni10b2**	Cu/Ni5b*)

*) Nikiel b może być zastąpiony niklem p lub d, a chrom r chromem f, mc lub mp.

2*) Nikiel b może być zastąpiony niklem p lub d.

3*) W przypadku nakładania powłoki wyłącznie w celu przeciwdziałania powstawaniu nalotu minimalna grubość niku może być obniżona do 3 μm, po uzgodnieniu między odbiorcą a dostawcą

Nikiel: b — błyszczący, p — matowy polerowany, d — podwójny.

Chrom: r — konwencjonalny, f — wolny od porów i spękań, mc — mikrospekany, mp — mikroporowaty.

Tablica 3-9 b. Grubości galwanicznych powłok cynkowych i kadmowych na stali (wg norm międzynarodowych ISO 2081-1973 oraz 2082-1973)

Rodzaj powłoki i numer normy	Warunki użytkowania	Oznaczenie powłoki	Maksymalna grubość powłoki μm
Cynkowa ISO 2081—1973	wyjątkowo ciężkie ciężkie umiarkowane lekkie	Fe/Zn 40c	40
		Fe/Zn 25c	25
		Fe/Zn 12c	12
		Fe/Zn 5c	5
Kadmowa ISO 2082—1973	ciężkie umiarkowane lekkie	Fe/Cd 25c	25
		Fe/Cd 12c	12
		Fe/Cd 5c	5

c — powłoka chromianowa.

Tablica 3-9 c. Grubość galwanicznych powłok cynowych na stali i miedzi (wg normy międzynarodowej ISO 2093-1973)

Rodzaj metalu podłoża	Warunki użytkowania	Oznaczenie powłoki	Minimalna grubość powłoki μm
Stal	wyjątkowo ciężkie ciężkie umiarkowane lekkie	Fe/Sn 30	30
		Fe/Sn 20	20
		Fe/Sm 12	12
		Fe/Sm 4	4
		Fe/Sn 4f	4 ^{*)}
Miedź i stopy miedzi	wyjątkowo ciężkie ciężkie umiarkowane lekkie	Cu/Sn 30	30
		Cu/Sn 15	15
		Cu/Sn 8	8
		Cu/Sn 4	4 ^{2*)}
		Cu/Sn 4 f ^{3*)}	4 f ^{3*)}

f — powłoka cynowa obtapiana.

^{*)} Miejskowa grubość nie powinna przekraczać 8 μm . Stosowanie podwarstwy miedzi, brązu lub niklu jest korzystne, ale grubość powłoki cynowej nie może ulec zmniejszeniu.

^{2*)} W przypadku pokrywania mosiądzu należy stosować podwarstwę miedzi, brązu lub niklu o grubości 2 μm .

^{3*)} Miejskowa grubość nie powinna przekraczać 8 μm . W przypadku pokrywania mosiądzu należy stosować podwarstwę z miedzi o grubości 2 μm , brązu lub niklu.

do 3 μm . Powłoki srebrne i niklowe stosowane są o większych grubościach, mają one jednak tendencję do pokrywania się nalotem powierzchniowym, szczególnie w atmosferze zawierającej związek siarki.

Dla zabezpieczenia powierzchni srebrnych i niklowych przed powstawaniem nalotów i plam stosuje się obróbkę dodatkową, polegającą na osadzeniu cienkich powłok z metali szlachetnych lub (jak to często występuje w

Tablica 3-9 d. Grubości powłok stopowych cyna-nikiel na stali, miedzi i stopach miedzi oraz cynku i stopach cynku (wg normy międzynarodowej ISO 2179-1972)

Rodzaj metalu podłoża	Warunki użytkowania	Oznaczenie powłoki	Minimalna grubość powłoki μm
Stal	ciężkie umiarkowane lekkie	Fe/Cu Sn-Ni 25 ^{*)} , 2 ^{*)}	25
		Fe/Cu Sn-Ni 15 ^{*)} , 2 ^{*)}	15
		Fe/Cu Sn-Ni 8 ^{*)} , 2 ^{*)} lub Fe/Sn-Ni 8	8 8
Miedź i stopy miedzi	ciężkie umiarkowane lekkie	Cu/Sn-Ni 25	25
		Cu/Sn-Ni 15	15
		Cu/Sn-Ni 8	8
Cynk i stopy cynku	ciężkie umiarkowane lekkie	Zn/Cu Sn-Ni 25 ^{*)}	25
		Zn/Cu Sn-Ni 15 ^{*)}	15
		Zn/Cu Sn-Ni 8 ^{*)}	8

^{*)} Minimalna grubość podwarstwy miedzi 8 μm .

^{2*)} Po uzgodnieniu między zamawiającym i wykonawcą podwarstwę miedzi można zastąpić podwarstwą z brązu, niklu lub cyny.

Tablica 3-9 e. Grubości powłok srebrnych (wg projektów norm ISO/DIS)

Grubość powłok stosowanych do celów dekoracyjnych i w przemyśle jubilerskim, μm (ISO/DIS 4522—1981)	2						5						10						15						20						25					
	Grubość powłok stosowanych do celów technicznych, μm (ISO/DIS 4521—1981)	2						5						10						20						40						—				

Rodzaj i grubość podwarstwy nikiel, miedź lub miedź + nikiel uzależnione są od rodzaju metalu podłoża.

Tablica 3-9 f. Grubość galwanicznych powłok złotych (wg projektów norm ISO/DIS)

Grubość powłok stosowanych do celów dekoracyjnych i w przemyśle jubilerskim, μm (ISO/DIS 4524-1981)	0,5		1		2		5		10		20		40	
	Grubość powłok stosowanych do celów technicznych, μm (ISO/DIS 4523-1982)	0,25		0,5		1,0		2,5		5,0		10		—

Rodzaj i grubość podwarstwy nikiel, miedź lub miedź + nikiel uzależnione są od rodzaju metalu podłoża.

Tablica 3-9 g. Grubości powłok nikiel-chrom na tworzywach sztucznych (wg projektu normy ISO/DIS 4525-1981 r.)

Warunki użytkowania	Oznaczenie powłoki	Minimalna grubość warstwy niklu μm
Wyjątkowo ciężkie	PL/Ni 25b (lub s) Cr mc (lub mp)	25
	PL/Ni 25d Cr r (lub mc, lub mp)	25
Ciężkie	PL/Ni 20b (lub s, lub d) Cr r	20
	PL/Ni 15b (lub s, lub d) Cr mc (lub mp)	20
Umiarkowane	PL/Ni 10b (lub s, lub d) Cr r (lub mc lub mp)	10
Lekkie	PL/Ni 5b (lub s) Cr r (lub mc, lub mp)	5
<p>Zalecane jest stosowanie podwarstwy miedzi o grubości minimalnej 20 μm. Ni p — nikiel błyszczący, Ni s — nikiel satynowy lub półbłyszczący, Ni d — nikiel podwójny lub potrójny, Cr r — chrom konwencjonalny o grubości 0,3 μm, Cr mc — chrom mikrospekany, Cr mp — chrom mikroporowaty.</p>		

przypadku niklu) chromowych, względnie na odpowiednim rodzaju pasywacji chemicznej lub elektrochemicznej, np. dla powłok srebrnych.

Powłoki ochronno-dekoracyjne

Typowymi i najbardziej rozpowszechnionymi powłokami ochronno-dekoracyjnymi są powłoki niklowe oraz powłoki wielowarstwowe nikiel-chrom, miedź-nikiel i miedź-nikiel-chrom, o różnych kombinacjach tych warstw. Zasadniczą ochronę przed korozją spełniają w tych powłokach warstwy niklu. Ze względu na katodowy charakter powłok niklowych oraz podwarstw miedzi w stosunku do metalu podłoża (stali) wymagane jest dla zapewnienia dostatecznej ochrony w bardziej agresywnych środowiskach nakładanie odpowiednio szczelnych, a tym samym grubych powłok (o grubości 25 μm i więcej). W niektórych, stosunkowo nielicznych, przypadkach zamiast podwarstwy miedzi stosowana jest podwarstwa mosiądzu.

Powłoki niklowe na stali lub miedzi i jej stopów oraz dwuwarstwowe powłoki miedź-nikiel na stali, bez zewnętrznej warstwy chromu, mogą być stosowane jedynie w łagodnych warunkach korozyjnych.

Najczęściej jako zewnętrzne warstwy na warstewkach niklu stosowane są cienkie warstwy chromu (grubość ok. 0,25—1,5 μm), których głównym zadaniem jest zabezpieczenie powierzchni przed pokrywaniem się natłem oraz zwiększenie odporności powierzchni na ścieranie. Ostatnio stwierdzono, że przez odpowiedni dobór składu i parametrów pracy kąpieli do chromowania można uzyskać warstwy chromu, które wpływają wyraźnie dodatnio na odporność korozyjną całej powłoki (szczelne powłoki chromowe, powłoki chromowe mikrospekane oraz powłoki chromowe mikroporowate). Również stwierdzono dodatni wpływ elektrochemicznego chromianowania powłok nikiel-chrom na ich własności ochronne.

Rolę poszczególnych warstw w powłoce wielowarstwowej, stosowane w praktyce kombinacje powłok wielowarstwowych oraz dobór grubości tych powłok dla części samochodowych omówił w swojej publikacji Biesiek [5].

Dobór grubości powłok ochronno-dekoracyjnych przeprowadza się w ten sam sposób, jak w przypadku powłok ochronnych (pkt 3f). Grubości tych powłok wg norm polskich podano w tabl. 3-8, a wg norm międzynarodowych — w tabl. 3-9 a-g.

Powłoki techniczne (funkcjonalne)

Zestawienie rodzajów i grubości powłok stosowanych do celów technicznych podano w tabl. 3-10.

Dobór powłok do celów technicznych omówiono w różnych publikacjach [1, 2, 6—14].

Powłoki konwersyjne

Powłoki konwersyjne stosowane są zarówno do celów ochronnych, jak i dekoracyjnych oraz technicznych.

Rodzaje i najważniejsze zastosowania najczęściej stosowanych powłok konwersyjnych podano w tabl. 3-11.

g. Normalizacja w dziedzinie powłok galwanicznych i metod ich badań

Zakres normalizacji w dziedzinie galwanotechniki. Możliwie jak najdalej idące znormalizowanie rodzajów i grubości powłok przeznaczonych do różnych celów umożliwia ścisłe sprecyzowanie wymagań odbiorcy, stawianych przy odbiorze wyrobów od producenta.

Przedmiotem normalizacji w dziedzinie galwanotechniki mogą być:

Tablica 3-10. Rodzaje i grubości powłok galwanicznych stosowanych do celów technicznych

Przeznaczenie powłok	Rodzaj stosowanych powłok i ich grubość μm	Uwagi, zastosowanie
Zwiększenie odporności powierzchni na ścieranie	chromowe (10—30)	powierzchnie łożyskowe, bębnow, suszarek oraz płyt drukarskich
Zmiana współczynnika tarcia (zwiększenie własności poślizgowych)	srebrne ołowiane (500—100) indowe chromowe — porowate	trące powierzchnie łożysk pierścienie tłokowe do silników spalinowych
Zmiana własności elektrycznych powierzchni (zwiększenie przewodnictwa)	srebrne (6—24) (na miedzi i mosiądzu)	części przewodzące prąd; części łączące dla ruchomych styków, których powierzchnie narażone są na ścieranie (stosuje się wtedy odpowiednio grubsze warstwy)
Poprawienie zdolności lutowania	cynkowe (5—15) miedziane (2,5—7) stop Sn 40%-Pb 60% (2,5—25) stop Sn 70%-Zn 30% (2,5—25) kadmowe (ok. 5)	części powierzchni do łączenia przez lutowanie; powłoki miedziane stosowane są na powierzchniach poddawanych natychmiastowemu lutowaniu
Regeneracja zużytych części, zmiany wymiarów pokrywanych części	żelazne niklowe chromowe	dla części wykonanych z miedzi i jej stopów stosuje się powłoki miedziane
Zwiększenie połysku powierzchni	srebrne chromowe rodowe niklowe	odbijające powierzchnie reflektorów, lustra do celów dekoracyjnych
Zabezpieczenie powierzchni w czasie wykonywania innych procesów	miedziane cynowe (8—30) stop miedź-cyna	zabezpieczenie powierzchni wyrobów stalowych w czasie nawęglania i azotowania
Do celów galwanoplastycznych	miedziane niklowe żelazne	osadzanie grubych powłok przy produkcji matryc, klisz

1) zagadnienia pojęciowe (terminologia i symbole),

2) wymagania dotyczące własności powłok (wygląd zewnętrzny, grubość, szczelność, połysk, przyczepność, plastyczność, równomierność, odporność na ścieranie, chropowatość, twardość, odporność na działanie korozji),

3) zagadnienia dotyczące doboru rodzaju i grubości powłok do określonych warunków użytkowania,

4) wymagania dotyczące metalu podłoża przed pokrywaniem,

5) metody badań powłok,

6) metody badań kąpeli galwanicznych,

7) chemikalia dla celów galwanotechnicznych,

8) anody dla celów galwanotechnicznych,

9) urządzenia stosowane w galwanotechnice do osadzania lub wytwarzania powłok oraz do przygotowania powierzchni przed pokrywa-

niem, łącznie z wyposażeniem galwanizerni w urządzenia elektrotechniczne,

10) sposoby prowadzenia procesów galwanotechnicznych stosowanych do osadzania lub wytwarzania powłok.

W praktyce normy z zakresu galwanotechniki obejmują głównie zagadnienia pojęciowe, wymagania techniczne dotyczące metalu podłoża i powłok, metody badań powłok oraz w mniej licznych przypadkach — materiały stosowane w galwanotechnice (anody i chemikalia).

Normy dotyczące urządzeń dla galwanotechniki wraz ze sprzętem elektrotechnicznym i pomiarowym nie są dotychczas spotykane pomimo, że celowość ich istnienia jest często podkreślana.

Jeżeli chodzi o zalecenia o charakterze technologicznym, dotyczące np. sposobu wykonywania procesów przygotowania powierzchni

oraz procesów osadzania powłok, to jedynie w nielicznych krajach istnieją dokumenty w rodzaju zaleceń normalizacyjnych, nie mające jednak obowiązującego charakteru norm. Wynika to stąd, że istnienie tego rodzaju zaleceń, mających charakter obowiązujących prawnych dokumentów normalizacyjnych, mogłoby hamować poważnie szybki postęp w dziedzinie galwanotechniki, uniemożliwiając wprowadzanie nowych procesów i nowych kąpiel. W związku z tym w Polsce odpowiednie zalecenia i opisy procesów są opracowywane w postaci instrukcji technologicznych.

Normalizacja krajowa (PN i BN). W Polsce normy z zakresu galwanotechniki są opracowywane od 1952 r. jako Polskie Normy (PN), normy branżowe (BN) oraz jako normy zakładowe (ZN). W zakres tych norm wchodzi: terminologia, klasyfikacja i oznaczenia powłok, wymagania techniczne, metody badań powłok, wymagania w zakresie materiałów dla galwanotechniki (materiały i anody).

W efekcie trzydziestoletniej działalności normalizacyjnej w zakresie galwanotechniki opracowano wiele norm. Normy te spełniły w określonym czasie i stopniu swoją rolę, doprowadzając do uporządkowania szeregu zagadnień produkcyjnych, właściwego stosowania powłok, ekonomicznej gospodarki materiałami — szczególnie deficytowymi, ujednoczenia i upowszechnienia metod badań oraz warunków kontroli technicznej i odbioru wyrobów, a tym samym do ogólnej poprawy ich jakości.

Przeważająca większość spośród norm opracowanych we wcześniejszych latach była już, względnie znajduje się, w trakcie nowelizacji. Konieczność ciągłej aktualizacji norm wynika zarówno z szybkiego postępu w dziedzinie galwanotechniki, jak i z ustanawiania i ciągłej nowelizacji norm międzynarodowych (ISO i RWPG) z tego zakresu.

Wykaz norm polskich z dziedziny galwanotechniki i badań korozyjnych podano na str. 66, a wykaz norm branżowych na str. 67.

Normalizacja Międzynarodowa (ISO i RWPG). Ze względu na ożywiony rozwój międzynarodowej wymiany towarowej, zakupu licencji oraz kooperacji międzynarodowej konieczna jest odpowiednia normalizacja w wielu dziedzinach przemysłu, nie tylko w kraju, ale przede wszystkim w skali międzynarodowej — światowej. Wyroby, których części są pokrywane powłokami galwanicznymi, stanowią poważną pozycję wśród globalnego eksportu poszczególnych krajów. Niejednokrotnie różnice

w normach krajów będących producentami i zarazem eksporterami oraz w normach krajów importujących — dotyczących określonych wyrobów — stanowiły już w praktyce przyczynę występowania poważnych trudności. Szczególnie dotyczy to zagadnień kooperacji i nowych licencji.

W ostatnich dwóch dziesiątkach lat obserwuje się ożywioną międzynarodową działalność normalizacyjną w zakresie powłok galwanicznych i badań korozyjnych i to zarówno w ramach Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej — ISO (od 1963 r.), jak i w ramach Stałej Komisji Normalizacyjnej Krajów Członkowskich Rady Wzajemnej Pomocy Gospodarczej (od 1965 r.).

W ramach ISO prace te są prowadzone w następujących Komitetach Technicznych:

ISO/TC 107 Powłoki metalowe i inne nieorganiczne

ISO/TC 79/SC Aluminium oksydowane anodowo — Metody badań

ISO/TC 156 Korozja metali

Polska bierze aktywny udział w pracach Komitetu ISO/TC 107, prowadząc m.in. od 1970 r. Sekretariat Podkomitetu 7 Badania korozyjne oraz w pracach Komitetu ISO/TC 156, prowadząc od 1977 r. Grupę Roboczą 3 tego Podkomitetu, zajmującą się zagadnieniami normalizacji badań korozyjnych w warunkach atmosferycznych.

Układ norm polskich jest zgodny z układem norm międzynarodowych ISO. Wszystkie wymagania podawane w nowo opracowywanych lub nowelizowanych normach polskich są zgodne z wymaganiami podawanymi w normach międzynarodowych ISO. W związku z konwencją o stosowaniu norm międzynarodowych również wymagania podawane w normach RWPG powinny być zgodne z wymaganiami odpowiednich norm międzynarodowych ISO.

Dokumenty normalizacyjne — opracowywane w ramach ISO — mają następujące oznaczenia:

- | | |
|---------|--|
| ISO | — Norma Międzynarodowa (International Standard) |
| ISO/DIS | — Projekt Normy Międzynarodowej (Draft International Standard) |
| ISO/DP | — Wstępny projekt normy (Draft Proposal). |

Wykaz ustanowionych norm międzynarodowych ISO podano na str. 68, a wykaz projektów i wstępnych projektów norm międzynarodowych ISO na str. 70.

Wykaz norm RWPG (ST RWPG) podano na str. 71.

Normy Polskie (PN) z dziedziny galwanotechniki i badań korozyjnych (wg stanu na dzień 1.01.1984 r.)

PN-72/H-01015	Ochrona przed korozją. Galwanotechnika. Nazwy i określenia	PN-79/H-04613	Ochrona przed korozją. Powłoki chromowe mikroporowate Cr-mp. Określenie mikroporowatości
PN-70/H-04600	Korozja metali. Badanie odporności korozyjnej metali i stopów. Ogólne wytyczne	PN-80/H-04614	Ochrona przed korozją. Określenie mikroporowatości powłok metalowych
PN-76/H-04601	Korozja metali. Badanie laboratoryjne odporności w cieczach i roztworach w temperaturze pokojowej	PN-84/H-04615	Korozja metali. Badanie laboratoryjne metodą tioacetamidową (metoda TAA)
PN-76/H-04602	Korozja metali. Badanie laboratoryjne odporności w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej	PN-76/H-04621	Korozja metali. Badania polowe w wodach śródlądowych
PN-76/H-04603	Korozja metali. Badanie laboratoryjne przyspieszone w obojętnej mgłę solnej	PN-76/H-04623	Ochrona przed korozją. Pomiar grubości powłok metalowych i konwersyjnych metodami nieniszczącymi
PN-76/H-04604	Korozja metali. Badania laboratoryjne w warunkach okresowo zmiennych	PN-76/H-04624	Korozja metali. Badania laboratoryjne przyspieszone w kwaśnej mgłę solnej
PN-80/H-04605	Ochrona przed korozją. Określenie grubości powłok metalowych metodami niszczącymi	PN-76/H-04625	Korozja metali. Badania polowe w glebie bez wpływu prądów błędzących
PN-76/H-04606	Ark. 00 Aluminium i stopy aluminium. Metody badań własności anodowych powłok tlenkowych	PN-76/H-04627	Korozja metali. Badania polowe w środowisku morskim
	Ark. 01 Badanie grubości	PN-74/H-04629	Metalowe powłoki elektrolityczne. Badanie plastyczności umownej
	Ark. 02 Badanie stopnia uszczelnienia	PN-67/H-04633	Korozja metali. Powłoki elektrolityczne. Metody oceny badań korozyjnych
	Ark. 03 Badanie odporności korozyjnej	PN-77/H-04634	Korozja metali. Badania laboratoryjne w mgłę solnej z dodatkiem kwasu octowego i chlorku miedziowego (metoda CASS)
	Ark. 04 Badanie odporności na światło powłok barwionych	PN-77/H-04635	Badania odporności korozyjnej powłok galwanicznych. Próba laboratoryjna powłok niklowych metodą Corrodokote
	Ark. 05 Badanie odporności na ścieranie	PN-66/H-04636	Badanie korozji metali. Próba laboratoryjna przyspieszona w atmosferze dwutlenku siarki
	Ark. 06 Badanie połysku	PN-72/H-04637	Ochrona przed korozją. Badania korozyjne w naturalnych warunkach atmosferycznych
PN-79/H-04607	Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki metalowe. Określenie przyczepności metodami jakościowymi	PN-72/H-04638	Ochrona przed korozją. Badania korozyjne w warunkach magazynowania
PN-78/H-04608	Badanie korozji metali. Skala odporności metali na korozję	PN-68/H-04650*)	Klasyfikacja klimatów. Rodzaje wykonania wyrobów technicznych
PN-69/H-04609	Korozja metali. Terminologia	PN-71/H-04651*)	Ochrona przed korozją. Klasyfikacja i określenie agresywności korozyjnej środowisk
PN-78/H-04610	Badanie korozji metali. Ocena skorodowania próbek metali i stopów po badaniach		

* Nowelizacja w latach 1985, 1986.

- PN-73/H-04652 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe i konwersyjne. Podział i oznaczenia
- PN-79/H-04683 Ochrona przed korozją. Natryskiwanie cieplne. Nazwy i określenia
- PN-82/H-97005 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki cynkowe
- PN-83/H-97006 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki niklowe, nikiel-chrom i miedź-nikiel-chrom na stali
- PN-74/H-97007 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki ołowiane na stali
- PN-82/H-97008 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki kadmowe
- PN-83/H-97009 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki niklowe i niklowo-chromowe na miedzi i stopach miedzi
- PN-81/H-97010 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki srebrne
- PN-74/H-97011 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki cynowe na stali, miedzi i stopach miedzi
- PN-78/H-97012 Elektrolityczne powłoki srebrne techniczne
- PN-83/H-97013 Ochrona przed korozją. Konwersyjne powłoki chromowane na aluminium
- PN-81/H-97016 Ochrona przed korozją. Powłoki fosforanowe
- PN-83/H-97017 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki miedziowo-niklowe i miedziowo-niklowo-chromowe na stopach cynku
- PN-82/H-97018 Ochrona przed korozją. Konwersyjne powłoki chromowane na cynku i kadmie
- PN-82/H-97019 Chemiczne powłoki niklowe techniczne
- PN-80/H-97023 Ochrona przed korozją. Anodowe powłoki tlenkowe na aluminium
- PN-84/H-97030 Ochrona przed korozją. Powłoki elektrolityczne i konwersyjne wyrobów użytkowanych w warunkach klimatu tropikalnego
- PN-80/H-97080 Ochrona przed korozją. Ochrona czasowa
00 Wytyczne ogólne
01 Wyroby metalowe podlegające ochronie
02 Systemy ochrony
- 03 Środki konserwacyjne
04 Materiały barierowe
05 Czyszczenie
06 Warunki środowiskowe
- PN-74/E-04500 Osprzęt sieci elektroenergetycznych. Powłoki ochronne cynkowe zanurzeniowe chromianowane
- PN-73/H-92909 Srebro. Anody
- PN-73/H-92910 Miedź. Anody
- PN-73/H-92912 Cynk. Anody
- PN-70/H-92913 Kadm. Anody
- PN-73/H-92914 Nikiel. Anody
- PN-73/H-92915 Mosiądz. Anody
- Normy branżowe (BN) z dziedziny galwanotechniki i badań korozyjnych (wg stanu na dzień 1.01.1984 r.)**
- BN-77/1071-02 Ochrona przed korozją. Przygotowanie zglądów metalograficznych do badań metodą mikroskopową
- BN-62/1073-01 Powłoki galwaniczne na wyrobach galanteryjnych
- BN-79/2510-04 Maszyny pakujące. Dobór elektrolitycznych powłok metalowych
- BN-70/3002-05 Powłoki galwaniczne i konwersyjne dla części maszyn i aparatów elektrycznych przeznaczonych do pracy w zakładach włókien sztucznych. Wymagania i badania
- BN-75/3508-04 Tabor kolejowy. Powłoki metalowe i konwersyjne. Wymagania, badania i wytyczne doboru
- BN-83/3602-01 Powłoki metalowe i konwersyjne na wyrobach przemysłu motoryzacyjnego. Wymagania i badania
- BN-75/3702-02 Elektrolityczne powłoki metalowe w okrętownictwie
- BN-69/3702-03 Powłoki cynkowe zanurzeniowe na wyrobach dla okrętownictwa
- BN-75/5220-02 Armatura przemysłowa. Ochrona przed korozją. Wymagania ogólne i ocena wykonania
- BN-66/5903-01 Narzędzia lekarskie i weterynaryjne. Powłoki ochronne metalowe na narzędziach stalowych. Wspólne wymagania i badania
- BN-75/6068-01 Sole dla celów galwanotechnicznych. Cyjanek miedziowy

BN-66/6068-02	Sole dla celów galwanotechnicznych. Cyjanek potasowy			zyjnych na powłokach innych niż anodowe w stosunku do metalu podłoża	
BN-66/6068-03	Sole dla celów galwanotechnicznych. Węglan sodowy galwanotechniczny	ISO 1463	1982	Oznaczanie grubości powłok metalowych i tlenkowych metodą szlifu mikroskopowego	
BN-66/6068-04	Sole dla celów galwanotechnicznych. Cyjanek srebra galwanotechniczny	ISO 2063	1973	Powłoki cynkowe i aluminowe nakładane metodą metalizacji natryskowej na żelazie i stali w celu ochrony przed korozją	
BN-75/6068-05	Sole dla celów galwanotechnicznych. Siarczan miedziowy				
BN-75/6068-06	Sole dla celów galwanotechnicznych. Cyjanek sodowy	ISO 2064	1980	Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Określenia terminów dotyczących pomiarów grubości powłok	
BN-75/6068-07	Sole dla celów galwanotechnicznych. Cyjanek kadmowy	ISO 2079	1981	Obróbka powierzchniowa i powłoki metalowe. Ogólna klasyfikacja terminów	
BN-75/6068-08	Sole dla celów galwanotechnicznych. Kwas fosforowy	ISO 2080*)	1981	Elektrolityczne osadzanie metali i procesy pokrewne. Słownictwo	
BN-67/6068-09	Sole dla celów galwanotechnicznych. Siarczan strontowy	ISO 2081*)	1973	Elektrolityczne powłoki cynkowe na żelazie i stali	
BN-67/6068-10	Sole dla celów galwanotechnicznych. Fluorokrzemian potasowy	ISO 2082*)	1973	Elektrolityczne powłoki kadmowe na żelazie i stali	
BN-76/6068-11	Sole dla celów galwanotechnicznych. Bezwodnik kwasu chromowego	ISO 2093	1973	Elektrolityczne powłoki cynowe	
BN-69/8527-02	Elektrolit do złączenia żelazocyjankowy	ISO 2177*)	1972	Powłoki metalowe. Pomiar grubości metodą anodowego rozpuszczania. Metoda kulometryczna	
BN-69/8527-03	Elektrolit do trawienia (odżacania)	ISO 2178	1982	Niemagnetyczne powłoki metalowe na podłożu magnetycznym. Pomiar grubości metodą magnetyczną	
Normy międzynarodowe (ISO) z zakresu galwanotechniki i badań korozyjnych (wg stanu na dzień 1.01.1984 r.)					
ISO 1456*)	1974	Elektrolityczne powłoki nikiel plus chrom	ISO 2179	1972	Elektrolityczne powłoki stopowe cyna-nikiel
ISO 1457*)	1974	Elektrolityczne powłoki miedź plus nikiel plus chrom na stali	ISO 2360	1982	Nieprzewodzące powłoki na niemagnetycznym metalu podłoża. Pomiar grubości powłok metodą prądów wirowych
ISO 1458*)	1974	Elektrolityczne powłoki niklowe	ISO 2361	1982	Elektrolityczne powłoki niklowe na podłożu magnetycznym. Pomiar grubości powłok. Metoda magnetyczna
ISO 1459	1973	Wytyczne dotyczące ochrony przed korozją metodą cynkowania ogniowego	ISO 2819	1980	Powłoki metalowe na podłożu metalowym. Powłoki elektrolityczne i chemiczne. Przegląd metod badania przyczepności powłok metalowych
ISO 1460	1973	Oznaczanie masy jednostkowej ogniowych powłok cynkowych na materiałach żelaznych metodą chemicznego rozpuszczania powłoki. Metoda wagowa			
ISO 1461	1973	Wymagania dotyczące ogniowych powłok cynkowych na gotowych wyrobach żelaznych			
ISO 1462	1973	Metoda oceny wyników przyspieszonych prób koro-			

* Nowelizacja w latach 1985, 1986.

* Nowelizacja w latach 1985, 1986.

ISO 3497	1976	Powłoki metalowe. Pomiar grubości powłok metodą spektroskopii rentgenowskiej	ISO 4541	1978	Badania korozyjne metodą Corrodokote (próba CORR)
ISO 3543	1981	Powłoki metalowe i niemetale. Pomiar grubości metodą odbicia promieni beta	ISO 4542	1981	Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Wytyczne ogólne do prowadzenia badań korozji w warunkach atmosferycznych
ISO 3613	1980	Powłoki chromianowe na cynku i kadmie. Metody badań	ISO 4543	1981	Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Wytyczne ogólne do prowadzenia badań korozji w warunkach magazynowania
ISO 3768	1976	Powłoki metalowe. Badania korozyjne w obojętnej mgie solnej (próba NSS)	ISO 2085	1976	Anodowanie aluminium i jego stopów. Badanie szczelności cienkich anodowych powłok tlenkowych. Próba polegająca na zanurzeniu w roztworze siarczanu miedzi
ISO 3769	1976	Powłoki metalowe. Badania korozyjne w kwaśnej mgie solnej (próba ASS)	ISO 2106	1982	Anodowanie aluminium i jego stopów. Oznaczanie masy jednostkowej anodowych powłok tlenkowych. Metoda wagowa
ISO 3770	1976	Powłoki metalowe. Badania korozyjne w kwaśnej mgie solnej z dodatkiem chlorku miedziowego (próba CASS)	ISO 2128	1976	Anodowanie aluminium i jego stopów. Określanie grubości anodowych powłok tlenkowych. Metoda nieniszcząca polegająca na zastosowaniu mikroskopu z wiązką promieni rozszczepionych
ISO 3868	1976	Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Pomiar grubości powłok metodą interferometryczną	ISO 2135	1976	Anodowanie aluminium i jego stopów. Przyspieszona próba odporności barwnionych powłok anodowych na działanie światła sztucznego
ISO 3882	1976	Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Przegląd metod pomiaru grubości	ISO 2143	1981	Obróbka powierzchniowa metali. Anodowanie aluminium i jego stopów. Oznaczanie utraty zdolności absorpcji. Kroplowa próba barwienia z uprzednią obróbką w kwasie
ISO 3892	1980	Powłoki konwersyjne na materiałach metalowych. Oznaczanie ciężaru jednostkowego. Metody wagowe	ISO 2376	1972	Anodowanie (anodowe utlenianie) aluminium i jego stopów. Próba uszczelnienia metodą pomiaru napięcia przebicia
ISO 4516	1980	Powłoki metalowe. Badania mikrotwardości metodami Vickersa i Knoopa	ISO 2767	1973	Obróbka powierzchniowa metali. Anodowe utlenianie aluminium i jego stopów. Określenie odbicia lustzanego pod kątem 45°. Całkowite odbicie. Czystość odbicia
ISO 4518	1980	Powłoki metalowe. Pomiar grubości powłoki. Metoda profilometryczna			
ISO 4519	1980	Elektrolityczne powłoki metalowe. Sposób pobierania próbek do kontroli jakości			
ISO 4520	1981	Powłoki chromianowe na elektrolitycznych powłokach cynkowych i kadmowych			
ISO 4538	1978	Powłoki metalowe. Tioacetamidowa próba korozyjna (próba TAA)			
ISO 4539	1980	Elektrolityczne powłoki chromowe. Elektrochemiczne badania korozyjne (próba EC)			
ISO 4540	1981	Powłoki metalowe. Powłoki katodowe w stosunku do metalu podłoża. Ocena próbek z powłokami galwani-			

ISO 2931	1975	Anodowanie aluminium i jego stopów. Określenie jakości uszczelnianych anodowych powłok tlenkowych metodą pomiaru admitancji lub impedancji	DIS 2082	Powłoki metalowe. Elektrolityczne powłoki kadmowe na żelazie i stali (nowelizacja ISO 2082 — 1973)
ISO 2932	1981	Anodowanie aluminium i jego stopów. Określenie jakości uszczelnienia metodą pomiaru ubytku masy po zanurzeniu w kwaśnym roztworze	DP 2093	Powłoki metalowe. Elektrolityczne powłoki cynowe (nowelizacja ISO 2093 — 1973)
ISO 3210	1974	Anodowanie aluminium i jego stopów. Określenie jakości uszczelnienia metodą pomiaru ubytku masy po zanurzeniu w roztworze zawierającym kwas fosforowy i kwas chromowy	DIS 2135	Anodowanie aluminium i jego stopów. Przyspieszona próba odporności barwionych powłok anodowych na działanie sztucznego światła (nowelizacja ISO 2135 — 1976)
ISO 3211	1977	Anodowanie aluminium i jego stopów. Określenie odporności anodowych powłok tlenkowych na pękanie pod wpływem odkształcenia	DP 2177	Powłoki metalowe. Pomiar grubości metodą anodowego rozpuszczania. Metoda kulometryczna (nowelizacja ISO 2177 — 1972)
ISO 6581	1980	Anodowanie aluminium i jego stopów. Określenie odporności na działanie światła ultrafioletowego barwnych powłok tlenkowych na aluminium	DP 2179	Elektrolityczne powłoki stopowe cyna-nikiel (nowelizacja ISO 2179 — 1972)
ISO 7599	1983	Anodowanie aluminium i jego stopów. Anodowe powłoki tlenkowe na aluminium. Wymagania ogólne	DIS 2931	Anodowanie aluminium i jego stopów. Określenie jakości uszczelnianych anodowych powłok metodą pomiaru admitancji lub impedancji (nowelizacja ISO 2931 — 1975)
ISO 7759	1983	Anodowanie aluminium i jego stopów. Pomiar charakterystyki odbicia powierzchni aluminium z zastosowaniem goniometru uproszczonego i goniometru normalnego	DIS 3210	Anodowanie aluminium i jego stopów. Określenie jakości uszczelnienia metodą pomiaru ubytku masy po zanurzeniu w roztworze zawierającym kwas fosforowy i kwas chromowy (nowelizacja ISO 3210 — 1974)
Projekty norm międzynarodowych (ISO/DIS) oraz projekty wstępne (DP) z dziedziny galwanotechniki i badań korozyjnych, znajdujące się w stadium opracowania (wg stanu na dzień 1.01.1984 r.)				
DP 1456		Powłoki metalowe. Elektrolityczne powłoki nikiel-chrom i miedź-nikiel-chrom (nowelizacja ISO 1456 — 1974 i ISO 1457 — 1974)	DIS 4521	Elektrolityczne powłoki srebrne dla celów technicznych
DP 1458		Powłoki metalowe. Elektrolityczne powłoki niklowe (nowelizacja ISO 1458 — 1974)	DIS 4522	Elektrolityczne powłoki srebrne dla celów dekoracyjnych
DIS 2081		Powłoki metalowe. Elektrolityczne powłoki cynkowe na żelazie i stali (nowelizacja ISO 2081 — 1973)	DIS 4523	Elektrolityczne powłoki złote i ze stopów złota dla celów technicznych
			DIS 4524	Elektrolityczne powłoki złote i ze stopów złota dla celów dekoracyjnych
			DP 4525	Elektrolityczne powłoki nikiel-chrom na tworzywach sztucznych
			DIS 4526	Elektrolityczne powłoki niklowe dla celów technicznych
			DP 4527	Chemiczne (autokatalityczne) powłoki niklowe dla celów technicznych
			DIS 4536	Powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Solankowa kropelkowa próba korozyjna (próba SD)
			DIS 5190	Anodowanie aluminium i jego stopów. Ocena równomierności wyglądu powłok anodowych na aluminium stosowanych w architekturze. Określenie odbicia rozproszonego i odbicia lustrzanego

- | | | | |
|----------|--|--------------|---|
| DIS 6158 | Elektrolityczne powłoki chromowe dla celów technicznych | DP 8407 | Metale i stopy. Metody usuwania produktów korozji z próbek po badaniach korozyjnych |
| DIS 6509 | Korozja metali i stopów. Metody badań odcynkowania mosiądzu | | |
| DIS 6719 | Anodowe utlenianie aluminium i jego stopów. Pomiar i obliczanie zdolności odbicia powierzchni aluminium przy zastosowaniu instrumentów sferycznych integrujących | | |
| DIS 6988 | Powłoki metalowe. Badania korozyjne w atmosferze dwutlenku siarki z ogólną kondensacją wilgoci | | |
| DP 7384 | Tworzywa metalowe, powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Badania korozyjne w sztucznych atmosferach | | |
| DIS 7441 | Metale i stopy. Metody badań korozji stykowej w naturalnych warunkach atmosferycznych | | |
| DP 7583 | Anodowanie aluminium i jego stopów. Słownictwo | | |
| DP 7587 | Powłoki metalowe. Elektrolityczne powłoki stopowe cyna-olów | | |
| DP 7668 | Anodowanie aluminium i jego stopów. Pomiar odbicia lustrzanego pod kątami 20, 45, 60 i 85 stopni za pomocą reflektometru o ustalonym kącie | | |
| DP 7669 | Anodowanie aluminium i jego stopów. Pomiar odbicia całkowitego za pomocą reflektometru fotoelektrycznego | | |
| DP 8044 | Korozja metali i stopów. Określenia i definicje | | |
| DP 8125 | Anodowanie aluminium i jego stopów. Oznaczenie barwy i różnicy barwy barwnych anodowych powłok tlenkowych | | |
| DP 8251 | Anodowanie aluminium i jego stopów. Pomiar odporności na ścieranie i indeks ścieralności anodowych powłok tlenkowych na aluminium za pomocą aparatu z kołem ścieraającym | | |
| DP 8252 | Anodowanie aluminium i jego stopów. Oznaczanie odporności na ścieranie anodowych powłok tlenkowych za pomocą aparatu działającego na zasadzie strumienia ścierniwa | | |
| DP 8401 | Powłoki metalowe. Przegląd metod badań plastyczności | | |
| DP 8403 | Powłoki metalowe. Powłoki anodowe w stosunku metalu do podłoża. Ocena próbek po badaniach korozyjnych | | |
| | | | Normy międzynarodowe (ST SEW) krajów RWPG z zakresu korozji i powłok metalowych (wg stanu na dzień 1.01.1985 r.) |
| | | ST SEW 458*) | 1977 Klimatyczny podział kuli ziemskiej z punktu widzenia użytkowania wyrobów technicznych |
| | | ST SEW 460*) | 1977 Rodzaje klimatycznych wykonań wyrobów technicznych |
| | | ST SEW 990 | 1978 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe. Badania właściwości ochronnych metodą „Corrodokote” |
| | | ST SEW 991*) | 1978 Korozja metali. Klasyfikacja agresywności korozyjnej atmosfer |
| | | ST SEW 992 | 1978 Ochrona przed korozją. Ogólne wymagania w zakresie ochrony czasowej metali |
| | | ST SEW 1255 | 1978 Korozja metali. Powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Metody oceny stopnia skorodowania powłok |
| | | ST SEW 2005 | 1979 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Wzrokowe metody kontroli wyglądu zewnętrznego |
| | | ST SEW 3283 | 1981 Ochrona przed korozją. Metody badań korozyjnych. Wymagania ogólne |
| | | ST SEW 3627 | 1982 Powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Metoda przyspieszonego badania korozyjnego w obojętnej mgłę solnej |
| | | ST SEW 3628 | 1982 Powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Metoda przyspieszonego badania korozyjnego w kwaśnej mgłę solnej |
| | | ST SEW 3629 | 1982 Powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Metoda przyspieszonego |

*) Zalecenia normalizacyjne (RS) przewidziane w latach 1983—1984 do nowelizacji i przemianowania na normy RWPG (ST SEW).

- badania korozyjnego w mgłę roztworu chlorku sodowego z dodatkiem kwasu octowego i chlorku miedziowego
- ST SEW 3630 1982 Ochrona przed korozją. Środki czasowej ochrony metali. Klasyfikacja i oznaczenia
- ST SEW 3915 1982 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe i niemetalowe. Ogólne wymagania dotyczące nieniszczących metod badań grubości
- ST SEW 4118 1983 Ochrona przed korozją. Anodowe powłoki tlenkowe na aluminium i jego stopach. Metoda określania szczelności
- ST SEW 4119 1983 Ochrona przed korozją. Anodowe powłoki na aluminium i jego stopach. Metoda określania stopnia uszczelnienia
- ST SEW 4120 1983 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Metoda określania zdolności odbicia
- ST SEW 4199 1983 Ochrona przed korozją. Metale i powłoki ochronne. Badania w naturalnej wodzie morskiej
- ST SEW 4200 1983 Ochrona przed korozją. Metale i stopy, powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Metody badań w środowiskach naturalnej atmosfery
- ST SEW 4201 1983 Ochrona przed korozją. Klimatyczne stacje badań korozyjnych. Wymagania ogólne
- ST SEW 4202 1983 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe natryskiwane cieplnie cynkowe i aluminiowe. Wymagania techniczne i metody badań
- ST SEW 4235 1983 Ochrona przed korozją. Metale, stopy i powłoki. Metody przyspieszonych
- ST SEW 4660 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe elektrolityczne. Metody badań przyczepności
- ST SEW 4661 1984 Powłoki metalowe elektrolityczne. Metody oceny napięć wewnętrznych
- ST SEW 4662 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki anodowe na aluminium i jego stopach. Wymagania techniczne i metody badań
- ST SEW 4663 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki cynkowe otrzymanywane metodą zanurzeniową na gorąco. Wymagania techniczne i metody badań
- ST SEW 4664 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki elektrolityczne nikiel-chrom i miedź-nikiel-chrom
- ST SEW 4665 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki elektrolityczne niklowe i miedziowo-niklowe
- ST SEW 4815 1984 Ochrona przed korozją. Metale i stopy. Metody oceny wyników badań korozyjnych
- ST SEW 4816 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki fosforanowe. Wymagania techniczne i metody badań
- ST SEW 4660 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki metalowe elektrolityczne. Metody badań przyczepności
- ST SEW 4661 1984 Powłoki metalowe elektrolityczne. Metody oceny napięć wewnętrznych
- ST SEW 4662 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki anodowe na aluminium i jego stopach. Wymagania techniczne i metody badań
- ST SEW 4663 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki cynkowe otrzymanywane metodą zanurzeniową na gorąco. Wymagania techniczne i metody badań
- ST SEW 4664 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki elektrolityczne nikiel-chrom i miedź-nikiel-chrom
- ST SEW 4665 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki elektrolityczne niklowe i miedziowo-niklowe
- ST SEW 4815 1984 Ochrona przed korozją. Metale i stopy. Metody oceny wyników badań korozyjnych
- ST SEW 4816 1984 Ochrona przed korozją. Powłoki fosforanowe. Wymagania techniczne i metody badań

Literatura

1. Meckleburg E. H.: *Oberfläche* 1968, 1, 283.
2. Meckleburg E. H.: *Oberfläche* 1969, 2, 57.
3. Elze J.: *Metalloberfläche* 1969, 23, 363.
4. Biestek T.: Własności ochronne elektrolitycznych powłok cynkowych i kadmowych. Warszawa, IMP 1979.
5. Biestek T.: *Ochrona przed korozją* 1969, 12, 257.
6. Dettner H. W.: *Galvanotechnik* 1962, 53, 87.
7. Meckleburg E. H.: *Jahrbuch der Oberflächen-technik* 1967, 23, 37.
8. Elze J.: *Galvanotechnik* 1970, 61, 448.
9. Tvarusko A.: *Oberfläche-Surface* 1976, 17, 133.
10. Baumann K.: *Korrosion (NRD)* 1978, 9, 210.
11. Bacquias G.: *Oberfläche-Surface* 1978, 19, 270.
12. Anke W., Kleinz H., Specht V.: *Galvanotechnik* 1979, 70, 227.
13. Paatsch W.: *Galvanotechnik* 1980, 71, 566.

Rozdział 4

Przygotowanie powierzchni metali pod powłoki galwaniczne

dr inż. Waldemar Szyrle, mgr inż. Aleksy Kuszczał (Cz. A)
doc. dr Zdzisław Kolanko (Cz. B)

A. Obróbka mechaniczna powierzchni	73
a. Wiadomości ogólne	73
b. Metody mechanicznej obróbki powierzchni	74
c. Kontrola jakości obrabianych powierzchni	87
d. Tendencje rozwojowe obróbki mechanicznej powierzchni	90
Literatura	93
B. Fizykochemiczne oczyszczanie powierzchni	93
a. Wiadomości ogólne	93
b. Odtłuszczenie	94
c. Oczyszczanie przy pomocy ultradźwięków	100
d. Płukanie	101
e. Trawienie	102
f. Odtłuszczenie z równoczesnym odrdzewianiem i aktywacją	107
g. Ocena czystości powierzchni	108
Literatura	109

A. OBRÓBKA MECHANICZNA POWIERZCHNI

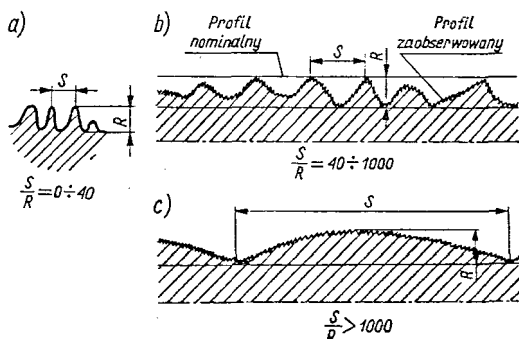
a. Wiadomości ogólne

Aby powłoki galwaniczne miały wymaganą trwałość i estetykę muszą być nakładane na gładką i fizycznie czystą powierzchnię chronionego metalu. Ponieważ powierzchnie wyrobów są zwykle chropowate i silnie zanieczyszczone, należy je wstępnie przygotować, stosując najczęściej obróbkę mechaniczną umożliwiającą

- 1) usunięcie tlenków i innych zanieczyszczeń lub uszkodzeń w warstwie przypowierzchniowej, jak np. wżery, pęknięcia, zagniecenia, rysy, plamy;
- 2) zaokrąglenie ostrych krawędzi, zmniejszenie chropowatości i falistości powierzchni;
- 3) nadanie połysku lub innej ozdobnej faktury (np. matowanie) powierzchniom przewidzianym pod powłoki galwaniczne.

W zakres mechanicznej obróbki powierzchni wchodzi również wyblyszczanie lub pole-

rowanie powłoki galwanicznej matowej. Nie można natomiast przy pomocy obróbki mechanicznej usuwać błędów kształtu przedmiotów (rys. 4-1).



Rys. 4-1. Rodzaje nierówności występujących na powierzchni przedmiotu: a) chropowatość, b) falistość, c) błąd kształtu

Jak wynika z praktyki, w nowoczesnych procesach wytwarzania wyrobów udział mechanicznej obróbki powierzchni nie maleje,

pomimo doskonalenia metod odlewania, kucia, obróbki wiórowej i szerokiego już stosowania technologii otrzymywania błyszczących powłok galwanicznych w kąpeli.

Względny spadek udziału mechanicznego przygotowania powierzchni równowagi ogólny przyrost produkcji przedmiotów pokrywanych galwanicznie oraz polerowanych, a mechaniczna obróbka wykańczająca ma w dalszym ciągu poważny udział w kosztach wytwarzania wyrobów. Obserwuje się natomiast zastępowanie tradycyjnego szlifowania taśmowego i polerowania ściernego nowoczesnymi, mniej pracochłonnymi metodami, jak obróbka hydrościerna i obróbka luźnymi kształtkami w pojemnikach. Dotyczy to zwłaszcza przygotowania powierzchni galanterii metalowej produkowanej masowo.

b. Metody mechanicznej obróbki powierzchni

Szlifowanie taśmowe AST

Jest to sposób obróbki skrawaniem. Narzędziem skrawającym jest taśma, na powierzchni której naklejona jest warstwa ścierniwa charakteryzującego się znacznie większą twardością niż obrabiany materiał. Po stopieniu się ostrzy skrawających ścierniwa w warstwie zewnętrznej taśmy są regenerowane przez usunięcie stępionej i naklejenie nowej warstwy ścierniwa. Szlifowanie taśmowe dzieli się na

1) tarczowe — taśma jest nawinięta dokoła tarczy roboczej,

Tablica 4-1. Zalecane chropowości powierzchni przedmiotów metalowych przed nakładaniem powłok galwanicznych (wg IMP)

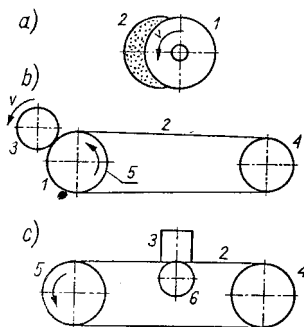
Rodzaj powłoki	Podłoże	Parametr chropowości μm		Uwagi
		R_a	R_z	
Jednowarstwowa niklowa	stal	0,32—0,63	1,6—3,2	powłoki błyszczące otrzymywane z kąpeli
Jednowarstwowa niklowa z wysokim połyskiem	stal	0,16—0,32	0,8—1,6	
Dwuwarstwowa, nikiel-chrom z wysokim połyskiem	CuZn, stal	0,16—0,32	0,8—1,6	
Trójwarstwowa, miedź-nikiel-chrom z wysokim połyskiem	stal	0,08—0,16	0,4—0,8	
	ZnAl	0,10—0,20	0,45—0,63	
Jednowarstwowa cynkowa z połyskiem	stal	0,32—0,8	1,6—3,8	
Jednowarstwowa cynkowa ochronna	stal	1,25—2,0	7,5—6,3	
Chrom techniczny	stal	0,16—0,32	0,8—1,6	
Jednowarstwowa niklowa do polerowania dekoracyjnego	stal	0,04	0,2	

Rozwojowi nowoczesnych metod obróbki mechanicznej powierzchni sprzyja stosowanie kąpeli galwanicznych o zdolnościach mikrowygładzania powierzchni, gdyż wymagania dotyczące wyjściowej gładkości podłoża w tym przypadku nie są tak duże jak dla podłoża pod powłoki wybłyszczane polerowaniem, dla których obowiązuje zasada: możliwość wybłyszczania nałożonej powłoki jest w przybliżeniu równa wstępnemu wybłyszczeniu podłoża przed pokryciem. Wymagania dotyczące chropowości powierzchni podłoża dla kilku rodzajów powłok galwanicznych zestawiono w tabl. 4-1.

2) tarczowo-pasowe — taśma jest nawinięta na dwa koła, z których jedno jest tarczą roboczą,

3) pasowe — taśma jest nawinięta na dwa koła, a proces szlifowania odbywa się na liniowej części taśmy ścierniej znajdującej się na specjalnej podporze zwanej kołem stykowym (rys. 4-2).

Ruchem głównym szlifowania taśmowego jest ruch taśmy ścierniej, do której dociskany jest przedmiot obrabiany, a ostrza ścierniwa skrawają odpowiednie wiórki. Charakterystyczne cechy szlifowania taśmowego są następujące:



Rys. 4-2. Schematy szlifowania taśmami ściernymi: a) tarczowe, b) tarczowo-pasowe, c) pasowe
1 — tarcza robocza, 2 — taśma ścierna, 3 — przedmiot obrabiany, 4 — koło luźne, 5 — koło napędowe, 6 — podpora

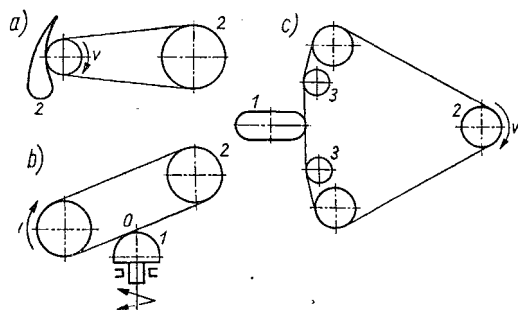
1) wskutek różnego kształtu ziarn materiałów ściernych (ostrzy) ułożonych na taśmie w sposób przypadkowy tylko część z nich wykonuje pracę skrawania, część rysuje plastycznie powierzchnię obrabianą, a część trze o nią, wywołując tylko odkształcenia sprężyste.

2) na ogół mniejsza jest dokładność wymiarowa obrabianych przedmiotów w porównaniu z dokładnością szlifowania ściernicowego.

3) równa lub większa jest gładkość obrabianej powierzchni niż po szlifowaniu ściernicowym.

4) temperatura warstwy skrawanej przez jedno ostrze jest bardzo wysoka (iskrzenie); ułatwia to tworzenie się wióra, ale nadmierne nagrzewanie powierzchni obrabianej często doprowadza do uszkodzeń warstwy wierzchniej — odpuszczanie i wtórne zahartowanie prowadzi do powstawania pęknięć.

Szlifowanie taśmowe odbywa się na specjalnych szlifierech taśmowych, stosowanych



Rys. 4-3. Przykłady szlifowania taśmowego: a) szlifowanie przedmiotów profilowanych (ręczne), b) szlifowanie zmechanizowane powierzchni obrotowych, c) szlifowanie zaokrągleń
1 — przedmiot obrabiany, 2 — koło napędowe, 3 — rolki prowadzące

najczęściej do czyszczenia (szlifowania zgrubnego) oraz do szlifowania przedmiotów o złożonych kształtach. Na rys. 4-3 przedstawiono schematycznie przykłady szlifowania. Szlifiereki taśmowe stosuje się do ręcznego czyszczenia i gładzenia przedmiotów profilowych (rys. 4-3a), do czyszczenia i gładzenia przedmiotów profilowych mocowanych mechanicznie (rys. 4-3b), do ręcznego czyszczenia i gładzenia przedmiotów o zaokrąglonych wypukłościach (rys. 4-3c). Rolki prowadzące o zmiennym rozstawie umożliwiają uzyskanie odpowiedniej sztywności taśmy i wykonanie krzywizny.

Nowoczesne rozwiązania konstrukcyjne szlifierek taśmowych umożliwiają mocowanie przedmiotów obrabianych w uchwytach, które wchodzi w skład tzw. jednostki szlifierskiej półautomatycznej. Jednostki takie mają napęd wrzeczona, układy sterowania oraz regulacji prędkości przesuwu i docisku taśmy do obrabianego przedmiotu.

Warunki obróbki i zależności technologiczne. Do głównych wskaźników szlifowania taśmowego zalicza się wydajność skrawania, chropowatość obrabianych powierzchni i trwałość ścierniwa.

O wydajności skrawania decydują następujące czynniki:

1. Prędkość skrawania, która jest uzależniona od prędkości taśmy ścierniej lub tarczy. Zalecane szybkości skrawania dla wybranych materiałów zamieszczono w tabl. 4-2.

Tablica 4-2. Zalecane prędkości szlifowania i polerowania ściernego (wg J. Presza i M. Rodziewiczza)

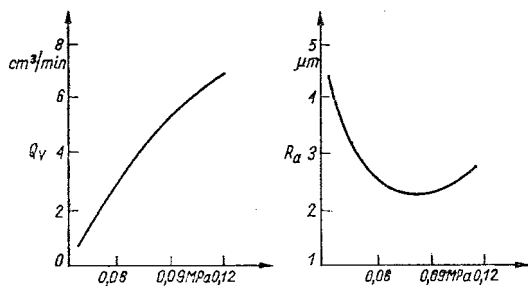
Obrabiany materiał	Prędkość obwodowa tarczy lub przesuwu taśmy m/s	
	szlifowanie	polerowanie
Stal węglowa	20—50	25—35
Stal nierdzewna	25—35	30—40
Stopy aluminium	12—15	20—30
Miedź i jej stopy	15—20	22—30
Srebro	14—18	22—30
Powłoki niklowe	—	25—30
Powłoki chromowe	—	30—40
Żeliwo	20—25	25—30
Tworzywa termoutwardzalne	10—12	10—12
Tworzywa termoplastyczne	5—8	8—10

Dolne prędkości stosuje się do obróbki zgrubnej dla tarcz o zwartej strukturze, wartości większe dla obróbki wykańczającej dla tarcz wentylowanych i miękkich o strukturze luźnej.

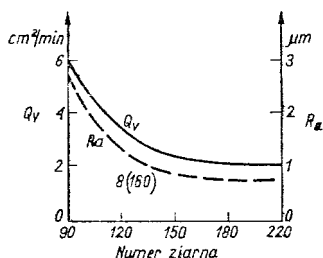
2. Głębokość skrawania, która zależy od nacisku jednostkowego, rozmiaru ziarna ścierniwa i od twardości podpory, a raczej jej warstwy zewnętrznej. Przez twardość rozumie się w tym przypadku podatność do odkształceń sprężystych, czyli *szttywność stykową*. Miarę tak rozumianej twardości ustalono w sposób porównawczy: twardość 10 jednostek przyjęto dla gumy gąbczastej, a 100 jednostek dla kamieni twardych (granit). W większości przypadków podpory wykonuje się o twardości 30—80 jednostek. Na rys. 4-4 — 4-6 przedstawiono zależności wydajności skra-

wania od tych parametrów. Przy doborze podpory lub tarczy można kierować się zasadą: twarde podpory lub tarcze umożliwiają usuwanie falistości powierzchni i używa się je głównie do obróbki przedmiotów prostych i płaskich, wymagających zachowania krawędzi prostych. W tym przypadku uzyskuje się jednak gorszą gładkość niż przy użyciu podpór lub tarcz miękkich, stosowanie których umożliwia jednak poprawienie falistości powierzchni lub usunięcie błędów jej kształtu.

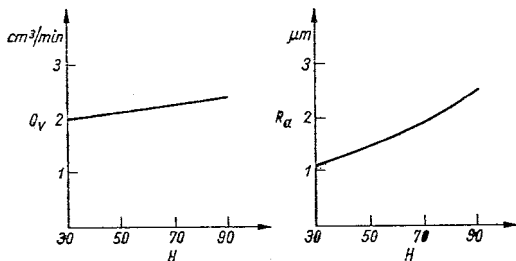
3. Stosowanie dodatków powierzchniowo czynnych oprócz ułatwiania zmywania wykruszonych ziarn przyczynia się do wzrostu wydajności, jeśli w cieczy stosowanej do obróbki znajduje się siarka, łój lub kwas oleinowy. Działanie dodatków wymaga jednak pewnego minimalnego czasu rzędu 10^{-4} — 10^{-5} s. Toteż przy prędkościach skrawania powyżej 40 m/s działanie dodatków powierzchniowo czynnych ustaje. Na rys. 4-7 przedstawiono



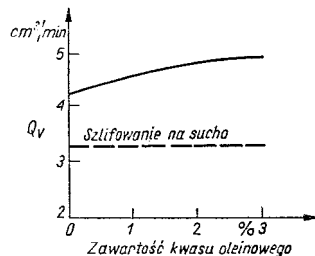
Rys. 4-4. Zależność wydajności szlifowania Q_v i parametru chropowatości obrabianej powierzchni R_a od nacisku jednostkowego (wg J. Kaczmarka)



Rys. 4-5. Zależność wydajności skrawania Q_v i parametru chropowatości obrabianej powierzchni R_a od wielkości ziarna (wg J. Kaczmarka)



Rys. 4-6. Zależność wydajności szlifowania Q_v i parametru chropowatości obrabianej powierzchni R_a od twardości podpory lub tarczy roboczej (wg J. Kaczmarka)



Rys. 4-7. Zależność wydajności skrawania Q_v od dodatku kwasu oleinowego do oleju wrzecionowego (nr ziarna P 60)

wpływ dodatku kwasu oleinowego do oleju wrzecionowego na wydajność skrawania. Można zauważyć, że dodatek powyżej 2% kwasu oleinowego do wrzecionowego nie przyczynia się już do zmian w wydajności skrawania. Zwiększenie wydajności, które daje się uzyskać po wprowadzeniu dodatków powierzchniowo czynnych, jest rzędu 20%.

Chropowatość końcowa obrabionych powierzchni zależy od wielu czynników, z których największy wpływ ma rozmiar ziarn ściernych związanych z taśmą (rys. 4-5). Jak widać z rysunku, im ziarna są mniejsze, tym mniejsza staje się chropowatość R_a . Na podstawie doświadczeń ustalono, że przeciętnie uzyskuje się następujące chropowatości:

Numer ziarna ścierniwa	R_a , μm
P 80	2,5—5
P 120—P 180	1,6
P 220 i powyżej	0,5

Tablica 4-3. Dobór zabiegów technologicznych procesu szlifowania i polerowania metali

Obrabiany materiał	Szlifowanie zgrubne			Szlifowanie wykańczające				Polerowanie	
	numer ziarna ściernego							zwy- kle	zwier- cia- dlane
	P36-P50	60—120	120—180	180—280	180—280	320—400	180—600 z pastą lub łojem	zwy- kła	lusz- trzana
Odlewy z żeliwa i staliwa oraz części spawane ze stali	1	1	2			3	4 3	5 4	6 5
Części stalowe kute na gorąco			1 1		2		3 2	4	5 3
Części stalowe tłoczone na zimno			1	1		2	3 2	4	5 3
Drobne części stalowe o gładkich powierzchniach				1			2 1		3 2
Odlewy z metali nieżelaznych			1	1			szcotki z pastą 2		3 3
Odlewy ciśnieniowe ZnAl							1		2
Stal kwasoodporna				1 1		2	3 2	4	5 3
<i>Numerы operacji w danym wariantie</i>									
<i>Wariant I</i>			<i>Wariant II</i>			<i>Wariant III</i>			
1. szlifowanie ziarnem nr 50			1. szlifowanie ziarnem nr 60			1. szlifowanie ziarnem nr 180			
2. nr 180			2. nr 280			2. nr 280			
3. nr 400			3. nr 400			3. nr 600			
4. nr 600			4. polerowanie pastą zwykłą			z pastą szlifierską			
5. polerowanie pastą zwykłą			5. pastą lustrzaną			4. polerowanie pastą lustrzaną			
6. pastą lustrzaną									
<i>Uwaga.</i> Liczba zabiegów zależy od stanu powierzchni przedmiotu przed obróbką i może się znacznie różnić od wskazań podanych w tablicy.									

Wytyczne dotyczące doboru rozmiaru ziarna w zależności od materiału obrabianego i kolejność operacji szlifowania zgrubnego i wykańczającego zestawiono w tabl. 4-3.

Pewien wpływ na gładkość końcową wywiera ponadto rodzaj ścierniwa i sposób łączenia taśmy podkładowej. W tych samych warunkach szlifowania taśmowego mniejsze nierówności powierzchni można uzyskać przy stosowaniu karborundu niż przy nasypie elektrokorundowym. Tłumaczy się to tym, że ziarna karborundu mają ostrzejsze krawędzie skrawające i wykuszają się łatwiej niż elektrokorundu, nie dochodząc do stanu stępienia.

Taśmy podkładowe łączone na zakładki i nakładki, aczkolwiek łatwiejsze w wykonaniu, mają tę wadę, że taśma pracuje z okre-

sowymi uderzeniami w miejscach łączenia wskutek zmiany grubości. Dlatego też taśmy łączone można stosować tylko do czyszczenia i szlifowania powierzchni, od których nie wymaga się specjalnej gładkości. Przy obróbce dokładnej tzn. wymagającej pracy bezuderzeniowej, taśmy łączy się zakładkami ścienionymi oraz podklejką.

Oprócz taśm do szlifowania stosowane są różnego rodzaju tarcze, np. drewniane obciążone skórą, filcowe jednorodne lub zszywane, z flaneli, sukna i brezentu, na które naklejane są ziarna ściernie. Niekiedy też stosowane są tarcze z płatków papieru ściernego.

Naklejane na taśmy ścierniwo (tabl. 4-4) różni się wielkością ziarn, twardością, ścieralnością, ostrością i liczebnością naroży, odpornością na wysokie temperatury oraz ceną. O-

Tablica 4-4. Materiały ścierniwa stosowane do mechanicznego przygotowania powierzchni

Nazwa ścierniwa	Twardość ^{*)}	Skład chemiczny	Skrawność ^{2*)} %	Zastosowanie
Ścierniwa pochodzenia naturalnego				
Diamant	10	odmiana alotropowa węgla	100	pasty do docierania i specjalne polerskie
Korund	9	60—90% Al ₂ O ₃	13	papiery ściernie, oklejanie taśm i tarcz, pasty szlifierskie i polerskie
Szmergiel (Naxos)	8	do 65% Al ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ , SiO ₂	4—8	zw. oraz obróbka strumieniowo-ścierna
Kwarc	7	SiO ₂	3	szlifowanie i polerowanie materiałów miękkich oraz obróbka strumieniowo-ścierna
Pumeks	5—6	AlO ₂ , Al ₂ O ₃	—	pasty polerskie do materiałów miękkich
Róż polerski (Krokus)	5—6	Fe ₂ O ₃	—	pasty polerskie do metali szlachetnych i nieżelaznych
Łupek polerski	5—6	SiO ₂	—	pasty polerskie do metali nieżelaznych
Kaolin	2	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · 2H ₂ O	—	dodatek do past polerskich
Wapno wiedeńskie	2	CaO, MgO	—	pasty polerskie do metali nieżelaznych i niklu
Baryt	3—5, 5	BaSO ₄	—	dodatek do past polerskich
Ścierniwa sztuczne				
Elektrokorund szlachetny (A) zwykły (B) czarny (C)	9	98,5% Al ₂ O ₃ 96% Al ₂ O ₃ 90% Al ₂ O ₃	14—25	papiery ściernie, sklejanie taśm i tarcz, pasty szlifierskie, kształtki ściernie o spoiwie ceramicznym, obróbka strumieniowo-ścierna
Korund (węgiel krzemu) zielony czarny	9,5	98% SiC 95% SiC	25—45	papiery ściernie, oklejanie taśm i tarcz, pasty szlifierskie, kształtki ściernie o spoiwie żywicznym, obróbka strumieniowo-ścierna
Tlenek chromu	8—9	Cr ₂ O ₃	—	uniwersalne pasty polerskie, polerowanie chromu
Tlenek glinu (hutniczy)	9	Al ₂ O ₃	—	pasty polerskie do stali i metali nieżelaznych
Tlenek żelaza	5—6	Fe ₂ O ₃	—	jak róż polerski

^{*)} wg skali twardości Mohsa.

^{2*)} Skrawność mierzona metodą Mindta — ubytek masy szkła szlifowanego badanym materiałem.

becnie coraz częściej ścierniwa naturalne — korund, szmergiel czy kwarc — zastępowane są bardziej wydajnymi materiałami ściernymi, jak np. węgiel krzemu czy elektrokorund. Ścierniwo przyklejone jest do taśm klejami cieczooodpornymi (żywicami syntetycznymi), a do pracy na sucho (klejami skórnymi i kostnymi). Kleje cieczooodporne są na ogół bardziej wytrzymałe i umożliwiają stosowanie większych szybkości skrawania. Natomiast kleje skórne są bardziej elastyczne. Rozpuszcza się

je w gorącej wodzie w proporcjach podanych w tabl. 4-5.

Przy wykańczającym szlifowaniu materiałów miękkich nowe tarcze lub taśmy powinny być przetarte koksem lub twardą stałą w celu wyrównania pojedynczych ziarn wystających ponad inne. Unika się dzięki temu powstawania głębokich pojedynczych rys na powierzchni obrabianej.

Zużycie ścierniwa podczas szlifowania taśmowego powodowane jest przede wszystkim

Tablica 4-5. Zalecane stosunki kleju skórniego, wody i ziarn ściernych przy oklejaniu tarcz lub taśm szlifierskich (wg J. Presza)

Numer ziarna ściernego	Klej % wag.	Woda % wag.	Wagowy stosunek kleju do ziarna
P 36 — P 50	45	55	2: 10
P 60	40	60	3: 10
P 80	35	65	4: 10
P 100 — P 120	33	67	5: 10
P 150 — P 180	30	70	6: 10
P 220 — P 320	25	75	6: 10
P 400 — P 600	21	79	6,5: 10

stąpieniem się ostrzy skrawających przy pracy oraz wykruszaniem się całych ziarn wskutek wielokrotnego zaginania taśmy. Emulsje, a szczególnie oleje, działają przy tym rozluźniająco na spoiwo, co osłabia wiązanie i przyspiesza odrywanie się ziarn. Zużycie ścierniwa sygnalizuje spadek wydajności szlifowania oraz powstawanie rys, bruzd lub przypaleń na obrabianych powierzchniach. Do szlifowania wykańczającego można wykorzystywać częściowo zużyte (stąpione) taśmy do zgrubnego szlifowania, przy czym powierzchnie taśm lub tarcz smaruje się pastą szlifierską lub łojem. Za pomocą takich narzędzi prowadzi się tzw. szlifowanie tłuste, umożliwiające uzyskiwanie wyższych gładkości niż przy obróbce na sucho.

Z najnowszych badań wynika, że istnieje możliwość pewnego zwiększenia (o ok. 30%) żywotności taśm lub tarcz przez okresowe zmiany kierunku ich ruchu względem obrabianych powierzchni. Przytępione bowiem wskutek pracy ostrza skrawające od strony powierzchni natarcia zachowują pełną ostrość po przeciwnej stronie i zmiany kierunku ruchu taśmy umożliwiają pełne wykorzystanie zdolności skrawanych ścierniwa.

Polerowanie ściernie PS

Polerowaniem ściernym nazywany jest sposób obróbki wygładzającej, zmniejszającej chropowatość powstającą w wyniku szlifowania oraz powodującej wyblyszczanie powierzchni. Polerowanie ściernie przebiega analogicznie do szlifowania taśmowego z tym, że rolę narzędzia spełniają tutaj pasty polerskie nakładane na tarcze lub taśmy. W przeciwieństwie do szlifowania ścierniwa zawarte w pastach mogą mieć mniejszą twardość niż twardość obrabianego materiału. Z dotychczasowych badań polerowania ściernego wiadomo, że pro-

ces ten nie jest powodowany wyłącznie skrawaniem. W polerowaniu ściernym dużą rolę przypisuje się tarczu i procesom fizykochemicznym. Luźno osadzone proszek ścierny na miękkim podłożu tarczy czy taśmy polerskiej powoduje — oprócz skrawania — silne tarcie. W wyniku tego wydziela się ciepło, które powoduje rozmiękczenie wierzchołków nierówności i ich rozmazywanie. Obok mikro-skrawania jest to drugi czynnik wpływający na zmniejszanie nierówności powierzchni. Niezależnie od tego w warunkach tarcia i w obecności tlenu zachodzi proces szybkiego utleniania wierzchniej warstwy metalu. Powstałe tlenki są na ogół słabo związane z podłożem i łatwo usuwane przez pasty polerskie. Poza tym większość past polerskich zawiera substancje powierzchniowo czynne, które z polerowanym metalem reagują chemicznie z utworzeniem soli zarówno na wierzchołkach, jak i we wgłębieniach nierówności. Z wierzchołków sole są szybciej usuwane niż z wgłębień, w których pozostają i chronią je przed dalszym działaniem past, co również wpływa na wygładzanie powierzchni. W zależności od uzyskiwanej gładkości i połyску polerowanie dzieli się na zwykłe i zwierciadlane.

Technologia polerowania ściernego jest w większym stopniu oparta na doświadczeniu niż inne sposoby obróbki powierzchniowej.

Do polerowania są w zasadzie stosowane takie same urządzenia jak do szlifowania taśmami ściernymi. Urządzenia te w przypadkach obsługi ręcznej są nazywane *wrzeciennikami polerskimi*. Jako uciążliwe w obsłudze są wypierane przez tzw. jednostki polerskie umożliwiające realizowanie przesuwu obrabianego przedmiotu względem narzędzia polerskiego w podobny sposób, jak to jest wykonywane ręcznie przez polerownika. Z jednostek takich mogą być budowane pułautomatyczne zespoły szlifiersko-polerskie lub całe automaty.

Tarcze i taśmy do polerowania ściernego.

Do polerowania są stosowane zarówno tarcze, jak i taśmy.

Tarcze filcowe twarde lub miękkie (zszywane) — tarcze twarde są bezpieczne, tzn. nie powodują wyrwania polerowanych przedmiotów. Wadą ich jest łatwość spowodowania miejscowych przypaleń, szczególnie podczas polerowania powłok galwanicznych. Dlatego chętniej są stosowane tarcze z miękkiego filcu, bardziej elastyczne i przybierające pod naciskiem zarys polerowanej powierzchni. Tarcze twarde stosowane są do obróbki przedmiotów o ostrych prostych krawędziach,

z otworami, wycięciami, kanałami itp., tarcze miękkie — do polerowania części o złożonych kształtach i do polerowania zwierciadlanego.

Z filcu są wykonywane takie narzędzia polerskie, jak nasadki, paluszki i taśmy bezkońcówkowe. Powierzchnia robocza tarczy polerskiej filcowej powinna być równa, bez nacięć i miejscowych ubytków. Tarcze filcowe nasycone pastą polerską umożliwiają osiągnięcie chropowatości powierzchni $R_z = 0,20 \mu\text{m}$.

Tarcze płócienne składają się z 10—30 zszytych krążków z flaneli, brezentu, płótna żaglowego lub sukna; stosowane są przede wszystkim do polerowania zwierciadlanego. Tarcze płócienne łatwo dopasowują się do kształtu obrabianej powierzchni i dlatego znajdują zastosowanie przede wszystkim przy polerowaniu ręcznym i półautomatycznym przedmiotów wykonanych ze stali miękkiej, metali nieżelaznych i ich stopów, mających powierzchnie profilowane.

Tarcze marszczone wentylowane wykonywane są najczęściej z surowki bawełnianej. Ochładzają one intensywnie obrabiany przedmiot, dzięki czemu unika się przypaleń. Ze względu na dość równomierny rozkład nacisków na profilowane powierzchnie znajdują one zastosowanie przede wszystkim do półautomatów i automatów polerskich. Zaletą tarcz jest brak strzępiania się brzegów krążków oraz dobre utrzymywanie się pasty polerskiej na powierzchniach roboczych, intensywnie chłodzonych. Dlatego też tarcze marszczone stosuje się przede wszystkim do polerowania powierzchni przedmiotów cienkościennych, gdyż unika się wówczas odkształceń powierzchni pod wpływem wzrostu temperatury.

Tarcze płatkowe są wykonywane z papieru lub płótna ściernego o odpowiedniej ziarnistości. Wieniec utworzony z płatków jest elastyczny i przybiera łatwo zarys powierzchni obrabianej. Tarcze płatkowe są stosowane głównie do ręcznego matowania powierzchni.

Szczotki rotacyjne budowane są w ten sposób, że do piasty zamocowane są w kilku rzędach odcinki drutu prostego lub falistego (stalowego lub mosiężnego), włos koński lub sztuczny, z włókna poliamidowego lub sznurki kordowe. Szczotki rotacyjne są stosowane do wstępnego polerowania powierzchni lub jej oczyszczania i matowania. Są one szczególnie przydatne do obróbki powierzchni profilowanych, ponieważ wysoka elastyczność drutu lub włosa szczotki umożliwia dobre ułożenie do zarysu obrabianej powierzchni. Szczotki rotacyjne mogą mieć kształt krążków, walców lub

półkuli. Na wyniki obróbki szczotkami rotacyjnymi z drutu duży wpływ mają własności drutu. Druć cienki, wykonany z miękkiego materiału, wywiera mniej intensywne działanie na powierzchnię obrabianą, która uzyskuje wyższą gładkość, a drut gruby z twardego materiału działa intensywniej, lecz na obrabianej powierzchni pozostają wyraźne ślady obróbki. Im mniejsza jest długość swobodnej części drutów, tym są one sztywniejsze i tym silniej oddziałują na obrabianą powierzchnię.

Tarcze polerskie miękkie oraz szczotki rotacyjne zmieniają swe własności podczas pracy. Pozorna twardość tarczy zależy od sztywności i od siły odśrodkowej działającej na obwodową część tarczy.

Prędkość polerowania (prędkość obwodowa tarczy)

$$V = \frac{\pi r n}{30}, \text{ m/s}$$

gdzie: r — promień tarczy, m; n — liczba obrotów tarczy, min.

Prędkość polerowania jest zatem proporcjonalna do promienia i liczby obrotów tarczy.

Siła odśrodkowa działająca na element masy umieszczony na obwodzie tarczy

$$F_d = \frac{\pi r n^2}{900} m, \text{ N}$$

gdzie m — masa elementu, kg.

Wzór powyższy wskazuje, że zmiany liczby obrotów tarczy polerskiej wpływają w większym stopniu na wartość siły odśrodkowej niż zmiany jej promienia. Przy zachowaniu zatem jednakowej prędkości polerowania tarcza o małej średnicy (r — maleje, n — zwiększa się) jest sztywniejsza i może przenosić większe naciski jednostkowe niż tarcza mająca średnicę dużą. Odwrotnie jest z odrywaniem się pasty polerskiej. Mianowicie przy zachowaniu jednakowych prędkości polerowania odrywanie się pasty pod wpływem działania siły odśrodkowej będzie większe dla tarcz mniejszych niż w przypadku tarcz o średnicach dużych. Przyjmując, że wydajność polerowania w dużym stopniu zależy od ilości pasty przywartej do taśmy czy tarczy, lepsze wyniki uzyskuje się przy stosowaniu kół tarczowych o średnicach większych. Uwagi dotyczące średnic tarcz polerskich czy kół tarczowych odnoszą się również dla szlifowania taśmowego na mokro.

Taśmy polerskie bezkońcowe wykonywane są z papieru wzmocnionego płótnem, z płótna

(tkaniny bawełnianej) lub z tworzywa sztucznego. Najszersze zastosowanie znajdują tzw. taśmy bezuderzeniowe, których szew w minimalnym stopniu narusza jednorodność powierzchni nasypu, tj. nałożonej pasty polerskiej. Taśmy do polerowania zwierciadlane nie mają nasypu ściernego i są wykonane w postaci pasów bezkońcowych specjalnie tkanych o takim wiązaniu, jakie jest stosowane przy wyrobie dywanów. Do podłoża z przędzy naturalnej lub sztucznej przytwierdzona jest warstwa przędzy bawełnianej lub wełnianej o grubości do 20 mm. Stosowanie taśm umożliwia obróbkę kształtów częściowo zamkniętych, gdzie nie można wprowadzić tarczy polerskiej.

Specjalne narzędzia polerskie są wykonywane najczęściej w postaci gąbek polerskich, składających się z porowatego tworzywa sztu-

cznego i ziarn ściernych rozłożonych równomiernie w całej objętości gąbki. Liczne pory i kanaliki w znacznym stopniu zwiększają elastyczność narzędzia, poza tym są one nasiąkliwe dla past polerskich płynnych. Gąbki polerskie mają różne kształty, a ich duża elastyczność umożliwia dopasowanie powierzchni roboczej do profilu obrabianej powierzchni. Tworzy się duża powierzchnia styku, wskutek czego naciski jednostkowe wywierane przez narzędzie na obrabianą powierzchnię są równomierne i stosunkowo małe. Przyczynia się to do równomiernego wypolerowania powierzchni.

Wadą gąbek polerskich jest podatność do odkształceń przy dużych prędkościach obrotowych i dlatego mogą one być stosowane do polerowania z prędkościami nie przekraczającymi 25 m/s.

Tablica 4-6. Przykłady składów past polerskich i szlifierskich (wg J. Kaczmarka i J. Presza)

Materiał obrabiany	Rodzaj obróbki	Rodzaj pasty	Materiał ścierny, % wag.						Smary, % wag.									
			tlenek żelaza	tlenek chromu	wapno wiedeńskie	tlenek glinu	pył kredowy	elektrokorund	stearyna	parafina	wosk techniczny	łój bydliący	czerezyzna	wazelina	oleina	nafta	terpentyna	trójtanoloamina
Stal i żeliwo	zwykłe	I	48	—	—	—	—	—	18	9	—	—	—	—	25	—	—	—
		II	42	—	—	—	—	—	—	25	25	—	—	—	—	4	—	—
Stal hartowana	zwierciadlane	I	—	60	—	—	—	—	35	5	—	—	—	—	—	—	—	—
		II	—	—	74	—	—	—	8	—	—	8	—	—	—	—	—	—
Miedź i jej stopy	zwykłe	I	35	35	—	—	—	—	—	28	—	—	—	—	2	—	—	—
		II	—	56	—	—	—	—	9	28	—	—	—	—	7	—	—	—
Powłoki miedziane	pod niklowanie	I	—	42	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	4	—	—	—
		II	—	—	66	—	—	—	17	—	25	4	—	—	6	—	—	—
Powłoki niklowe	pod chromowanie	I	36	36	—	—	—	—	20	—	—	3	—	5	—	—	—	—
		II	72	—	—	—	—	—	20	—	—	3	—	5	—	—	—	—
Powłoki chromowe	zwykłe	I	—	—	—	72	—	—	14	—	14	—	—	—	—	—	—	—
		II	—	—	72	—	—	—	23	—	—	1,5	—	1,5	—	2	2	—
	zwierciadlane	I	—	75	—	—	—	—	15	—	—	6	—	2	2	—	—	—
		II	—	72	—	—	—	—	—	20	—	3	—	—	5	—	—	—
Stopy z aluminium	zwykłe	I	—	—	—	95	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	
II		—	10	—	65	—	—	18	—	—	—	—	—	5	1	1	1	
Stal, nikiel, chrom	zwykłe	III	—	76	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	3	—	—	1
Wszytkie metale		szlifowanie	—	—	—	—	—	—	80	15	—	2	—	—	—	1	2	—

Do polerowania powierzchni przedmiotów aluminiowych stosowane są z dużym powodzeniem tarcze z gumy porowatej. Zaletą tego rodzaju tarcz jest dobra przyczepność płynnych past polerskich oraz możliwość stosowania małych prędkości polerowania przy utrzymaniu zadowalającej wydajności. Ponadto tego rodzaju tarcze nie wymagają dużych nacisków jednostkowych i dobrze dopasowują się do zarysu obrabianej powierzchni.

Pasty polerskie i szlifierskie. Pasty polerskie i szlifierskie są mieszaninami drobnoziarnistego materiału ściernego i smarów, nazywanych też *lepiszczem* lub *nośnikiem pasty*. Zasadnicza różnica między pastami szlifierskimi a polerskimi wynika ze stosowania w tych pierwszych wymiarowo większych i ostrych krawędziowych ziarn ściernych. Nazwy surowców najczęściej stosowanych do wyrobu past podano w tabl. 4-6. Pasty polerskie lub szlifierskie mogą mieć konsystencję stałą lub płynną, lecz niezależnie od własności smarów są to pasty o dużej zawartości ścierniwa, tzw. pasty suche i pasty o mniejszej zawartości ścierniwa, tzw. pasty tłuste.

Pasty suche są przeznaczone przede wszystkim do nanoszenia na tarcze o twardej i zwartej budowie, np. na tarcze filcowe; pasty tłuste są stosowane do tarcz miękkich i do szczotek rotacyjnych. Zaletami past suchych są duże zdolności skrawne i niewielkie brudzenie obrabianych powierzchni, co umożliwia bezpośrednią obserwację wyników polerowania. Natomiast wadą past jest krótka żywotność.

Pasty tłuste mają mniejsze zdolności skrawania, lecz dłuższą żywotność. Wadą ich jest konieczność stosowania rozpuszczalników organicznych do odtłuszczenia obrabianych powierzchni oraz trudniejsza obserwacja efektów w czasie polerowania. Z tych względów do polerowania wykańczającego zaleca się stosowanie pasty suchej.

Nowoczesne pasty polerskie, tzw. płynne, zawierają obok ścierniwa i smaru, emulgatory ułatwiające odtłuszczenie, aktywatory działające chemicznie na obrabiany metal (co podnosi wydajność polerowania) oraz do 50% wody. Przewaga płynnych past polega na zmniejszeniu tarcia, tj. odprowadzaniu wywołującego się ciepła podczas polerowania, oraz na skuteczniejszym chłodzeniu zarówno obrabianej powierzchni, jak i nasypu ściernego na taśmie. Poza tym stosowanie tych past umożliwia odtłuszczenie obrobionych powierzchni w kąpielach emulsyjnych. Pasty polerskie płynne znajdują zastosowanie głównie w

automatach szlifiersko-polerskich, gdzie są nanoszone na tarcze za pomocą pistoletów natryskowych sterowanych nożnie lub automatycznie. Jak wynika z praktyki, straty past płynnych są znacznie mniejsze niż past stałych nakładanych ręcznie.

Pasty do polerowania zgrubnego mają większe zdolności skrawne od past do polerowania wykańczającego, kosztem jednak obniżenia połysku, gdyż zasadniczym ich przeznaczeniem jest usunięcie śladów obróbki po operacjach szlifierskich.

Pasty zawierające smary stearynowo-oleinowe zapewniają dobrą skrawność i są łatwo zmywalne. Dodatki parafiny i cerezyny mogą podnosić skrawalność past, ale z reguły utrudniają odtłuszczenie. Dodatek wosku przyczynia się do utwardzania pasty, co wpływa korzystnie na jej zużycie. Dodatki nafty, terpentyny lub kalafonii również przyczyniają się do zwiększenia efektów zarówno przy polerowaniu zgrubnym, jak i zwierciadlanym.

Pasty do polerowania zwierciadlanego mają dużą zdolność do wyblyszczania polerowanej powierzchni przy minimalnej skrawności. Przykłady past polerskich zestawiono w tabl. 4-6. W kraju producentami past szlifiersko-polerskich są: Będzińska Wytwórnia Chemiczna w Będzinie, Spółdzielnia Pracy Alfa w Pruszkowie, Olsztyńskie Zakłady Przemysłu Terenowego w Olsztynie, wytwarzające stałe pasty oraz Zakład Produkcji Chemicznych ZZG INCO w Krakowie — wytwarzający głównie pasty płynne.

Ogólne zalecenia technologiczne. Powierzchnie przeznaczone do polerowania powinny być uprzednio wygładzone szlifowaniem lub innym sposobem obróbki wygładzającej, a nierówności powierzchni nie powinny być zbyt duże. Ponieważ naddatek na polerowanie na ogół nie przekracza kilkunastu mikrometrów — najczęściej kilku — wymagane jest, aby wyjściowa wysokość chropowatości powierzchni pod polerowanie R_a nie przekraczała $0,63 \mu\text{m}$ (8 klasa chropowatości).

Polerowanie w pierwszej fazie (tzw. zgrubne) ma na celu nadanie powierzchni polerowanej tła pod polerowanie zwykłe i zwierciadlane.

Proces polerowania zwykłego powinien powodować stopniowe zmniejszenie śladów poprzedniej obróbki aż do uzyskania jednorodnej struktury geometrycznej o chropowatości $0,3\text{--}0,16 \mu\text{m}$, zwanej *wykończeniem satynowym*. Podczas polerowania stopów nieżelaznych, stali nierdzewnej lub kwasoodpornej korzystne jest prowadzenie narzędzia poler-

skiego w sposób prostopadły do poprzednich śladów obróbki; zabezpiecza to polerowaną powierzchnię przed bruzdowaniem.

Przejsię do drugiej fazy polerowania wiąże się ze zmianą zarówno pasty, jak i tarczy — ze szcetek na coraz bardziej miękkie narzędzie. W zależności od stosowanych narzędzi i past polerskich polerowanie ściernie zwierciadlane umożliwia uzyskiwanie chropowatości R_a w zakresie 0,16—0,01 μm .

Na wydajność polerowania wpływają w zasadniczy sposób takie czynniki, jak szybkość polerowania i naciski jednostkowe. Optymalne prędkości polerowania dla kilku materiałów zestawiono w tabl. 4-2. Naciski jednostkowe przy polerowaniu są na ogół większe niż podczas szlifowania taśmowego i wahają się w granicach 0,2—0,5 MPa (2—5 kG/cm^2). Zwiększanie nacisku jednostkowego prowadzi do zwiększania wydajności polerowania, lecz kosztem pogorszenia się połysku.

Na wydajność polerowania wpływa również prędkość posuwu. Zależy ona od rodzaju materiału obrabianego, szerokości tarczy polerskiej i wiąże się z prędkością polerowania i naciskiem jednostkowym. Im większe są wartości tych parametrów, tym większą można stosować prędkość posuwu. W praktyce zakres prędkości posuwu jest szeroki i waha się od 4 m/min przy polerowaniu stali austenitycznych do ok. 60 m/min przy polerowaniu stopów cynkowych. Z doświadczenia wynika, że wykonywanie przy polerowaniu ruchu oscylacyjnego przez tarczę polerską o dużej częstotliwości drgań i małym skoku sprzyja polepszeniu gładkości i połysku polerowanych powierzchni.

Przy projektowaniu procesu technologicznego szlifowania i polerowania pomocne mogą okazać się wytyczne z tabl. 4-3. Należy przyjąć, że podstawowym wariantem jest proces technologiczny wg wariantu I. Pozostałe dwa należy traktować jako próbne, umożliwiające ewentualne zmniejszenie pracochłonności w przypadkach obróbki blach zimnowalcowanych, nieskorodowanych o powierzchniach gładkich. Po przeprowadzeniu prób, zsumowaniu kosztów i stwierdzeniu, że utrzymywany jest żądany standard jakości oraz po analizie wyników chronometrażu należy wybrać wariant najlepszy.

Wybłyszczanie i polerowanie powłok galwanicznych

Wybłyszczanie powłok galwanicznych srebrnych, kadmowych, cynkowych lub cynowych, zwane potocznie *kracowaniem*, przeprowadza-

ne jest za pomocą szcetek rotacyjnych druczanych z nowego srebra lub mosiądzu — o grubości drutu 0,2 mm. Prędkość obróbki wynosi ok. 25 m/s; szcetkę zrasza się wodą, wodą z mydłem lub zawiesiną wodną wapna wiedeńskiego. Wybłyszczanie to w zasadzie nie polega na skrawaniu powłoki, lecz na jej plastycznym wygładzaniu. Wybłyszczanie przyczynia się także do wzrostu szczelności powłoki. Powłoki galwaniczne powinny być polerowane tarczami z miękkich materiałów o luźnej strukturze, przede wszystkim w celu zapewnienia równomiernego nacisku jednostkowego nawet przy krawędziach polerowanych powierzchni. Polerowanie to prowadzi się przy małych naciskach i przy stosowaniu tylko jednej pasty polerskiej (lustrzanej). Pasty ta powinna mieć dużą zdolność skrawania i wybłyszczania, gdyż w przypadku pasty o małej skrawności konieczne jest stosowanie dużych nacisków, a te z kolei przyczyniają się do przegrzewania lub przepolerowania powłoki zwłaszcza na krawędziach. Pasty o małej skrawności zwiększają też pracochłonność operacji. Przy polerowaniu powłok galwanicznych powinny być dodatkowo przestrzegane następujące zalecenia:

Powłoki chromowe — poleruje się pastami zawierającymi tlenek chromowy;

Powłoki niklowe — poleruje się pastami z tlenkiem chromu, wapnem wiedeńskim, tlenkiem żelaza lub łupkiem polerskim;

Powłoki srebrne — poleruje się pastami wapiennymi lub zawierającymi tlenek żelaza;

Powłoki złote — poleruje się ręcznie gładzikami z końcówkami wykonanymi z karneolu (krwawnika) lub za pomocą metalowych kształtek w wygładzarce wibracyjnej.

Polerowanie stali nierdzewnych i kwasoodpornych. Stale tego rodzaju o strukturze austenitycznej są trudne do obróbki szlifiersko-polerskiej. Wykazują one przy średniej twardości dużą plastyczność i są trudno skrawalne. Z tego względu do szlifowania wstępnego wolno stosować ścierniwa o dużym ziarnie, ponieważ powstałe rysy i bruzdy są bardzo trudne do usunięcia w dalszej fazie obróbki. Szlifowanie powinno być wykonywane z udziałem past szlifierskich, co umożliwi uzyskiwanie wysokiej gładkości już po tej obróbce.

Polerowanie stali kwasoodpornych i nierdzewnych przeprowadza się za pomocą tarcz średnio twardych (filcowych lub sukiennych) przy zastosowaniu past o twardych ścierniwach (tlenek glinu, tlenek chromu).

W porównaniu z innymi stalami węglowymi stale kwasoodporne wymagają większej liczby operacji i dłuższych czasów ich wykonania, zwłaszcza polerowania zwierciadlane-
go.

Polerowanie aluminium i stopu ZnAl. Przedmioty z aluminium i ZnAl szlifuje się drobnym ścierniwem w celu przeciwdziałania w powstawaniu głębokich rys oraz utwardzania warstwy wierzchniej, co jest obserwowane przy stosowaniu ziarn grubych. Polerowanie aluminium przeprowadza się przy niewielkich naciskach powierzchniowych, stosując suche pasty o bardzo drobnym ziarnie. Pasty tłuste z reguły sprzyjają powstawaniu tzw. przypaleń trudnych do usunięcia z obrabianych powierzchni.

Stopy ZnAl poddawane są najczęściej obróbce powierzchniowej w postaci odlewów wtryskowych. Mają one twardą i szczelną warstwę wierzchnią o grubości ok. 0,3 mm. Warstwa ta poleruje się dobrze. Pod warstwą znajduje się metal porowaty o strukturze grubokrystalicznej, polerujący się znacznie trudniej. Dlatego podczas obróbki wstępnej odlewów znalowych nie powinno się stosować tarcz z grubym ziarnem, aby całkowicie nie zdejmować warstwy wierzchniej.

Polerowanie tworzyw sztucznych. Tworzywa sztuczne są polerowane pastami polerskimi zawierającymi wodę, co umożliwia utrzymywanie niższej temperatury niż przy polerowaniu metali. Zbyt wysoka temperatura wywołuje, zwłaszcza w przypadku tworzyw termoplastycznych, płynięcie wierzchniej warstwy tworzywa i powoduje uszkodzenie polerowanego przedmiotu.

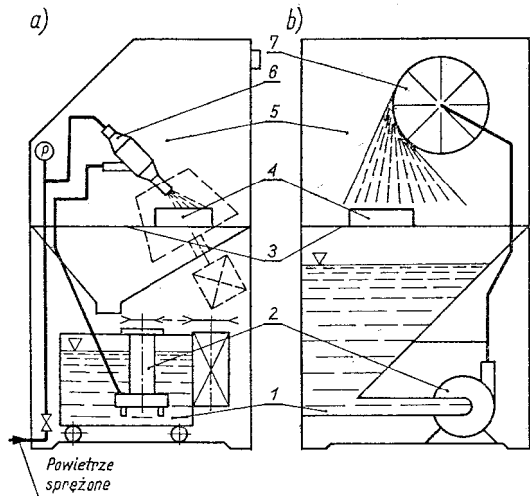
Polerki do obróbki tworzyw powinny mieć prędkość obrotową ok. 600 min^{-1} , co przy typowych tarczach polerskich o średnicy ok. 300 mm daje prędkość polerowania ok. 10 m/s. Tworzywa termoplastyczne powinny być polerowane pastami płynnymi, nanoszonymi w sposób ciągły przez cały okres polerowania.

Obróbka strumieniowo-ścierna ALS

Obróbka strumieniowo-ścierna jest jednym ze sposobów obróbki ścierniej luźnym ścierniwem. Zasada tej obróbki polega na tym, że w strumieniu płynu (gazu, cieczy lub gazu i cieczy) o dużej prędkości unoszone są ziarna ściernie. Rozpędzone strumieniem płynu ziarna nabierają tak dużej prędkości (rzędu 100 m/s), że pomimo małej masy ich energia kinetyczna wystarcza do wykonania pracy skra-

wania. Najbardziej znaną odmianą tej obróbki jest piaskowanie stosowane w celu czyszczenia powierzchni odlewów, odkuwek i przedmiotów po obróbce cieplnej. Nazwę swoją piaskowanie wzięło stąd, że jako ścierniwo używany jest suchy piasek kwarcowy. Znaczenie piaskowania, którego efekty pod względem uzyskiwanej chropowatości powierzchni mogą być porównywane z wynikami szlifowania przy udziale ziarn o numerach P 36—50, wyraźnie obecnie zmalało wobec rozwoju obróbki hydrościerniej, będącej odmianą obróbki ALS.

Zasadę działania i budowę typowych urządzeń do obróbki hydrościerniej przedstawiono na rys. 4-8. W dolnej części urządzenia u-



Rys. 4-8. Schemat urządzenia do obróbki hydrościerniej: a) pneumatycznie wyrzucany materiał ścierny, b) materiał ścierny wyrzucany za pomocą wirnika (koła rzutowego)

1 — zbiorniki z mieszaniną ścierną, 2 — pompy, 3 — przegrody z blachy dziurkowanej, 4 — przedmioty obrabiane, 5 — komory robocze, 6 — tryskacz, 7 — wirnik

mieszczony jest zbiornik, w którym znajduje się ścierniwo i ciecz, a specjalne mieszadło utrzymuje je jako zawiesinę. Umieszczona na zbiorniku pompa tłoczy tę mieszaninę ścierną do tryskacza lub na łopatki wirnika. Z tryskacza, do którego jest doprowadzane sprężone powietrze, mieszanina ścierna jest rozprowadzana w postaci strumienia na powierzchnię przedmiotu obrabianego spoczywającego na perforowanej przegrodzie w komorze roboczej.

Urządzenia do obróbki drobnych przedmiotów nie mają przegrody perforowanej, lecz perforowany kielich wprawiany w ruch obro-

towy za pomocą silnika elektrycznego (pokazany linią przerywaną na rys. 4-8a). W kielichu umieszcza się przedmioty, których powierzchnie są obrabiane równomiernie w wyniku działania strumienia materiału ściernego i przemieszczania się ich w kielichu.

W niektórych urządzeniach mieszanina ścierna jest podawana na łopatkę wirnika, który „rozpędza” tę mieszaninę dzięki sile odśrodkowej. Urządzenia z odśrodkowym rozpylaniem mieszaniny ścierniej znajdują zastosowanie zwłaszcza tam, gdzie nie ma sprężonego powietrza. Pomimo różnic w budowie urządzeń można omawiać zasady i efekty pracy wspólnie, gdyż prędkości, jakie uzyskują mieszaniny ściernie, są w obu przypadkach bardzo zbliżone.

Urządzenia do obróbki hydrościerniej w kraju produkowane są przez Wojewódzki Zakład Doskonalenia Zawodowego w Słupsku. Są to oczyszczarki uniwersalne (typ SDU-400), oczyszczarki bębnowe (typ SOB-800) i śrutownice bębnowe (typ OBS-100). Te ostatnie pracują wyłącznie na sucho.

Wskaźniki techniczno-ekonomiczne. Wyniki obróbki strumieniowo-ścierniej są zwykle oceniane przy pomocy takich wskaźników techniczno-ekonomicznych, jak wydajność skrawania, jakość obrobionej powierzchni i zgniot warstwy wierzchniej oraz zużycie ścierniwa. Wydajność skrawania

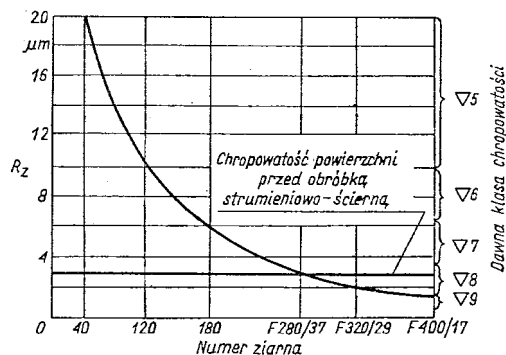
$$Q_t = \frac{Bl}{t_m}, \text{ m}^2/\text{h}$$

gdzie: B, l — wymiary obrabianej powierzchni, m^2 ; t_m — czas maszynowy, h.

Jakość powierzchni i warstwy wierzchniej po obróbce strumieniowo-ścierniej określa się takimi samymi wskaźnikami, jak po innych sposobach obróbki wiórowej czy ścierniej (wysokość chropowatości powierzchni R_z , falistość, struktura, uszkodzenia, naprężenia).

Zużycie ścierniwa charakteryzowane jest głównie wskaźnikiem rozdrobnienia. Wskaźnik rozdrobnienia jest to numer ziarna dotyczący co najmniej 50% ścierniwa w badanym stanie zużycia.

Wymienione wskaźniki zależą od składu mieszaniny ścierniej, ukształtowania tryskacza, sterowania strumieniem oraz od obrabianego materiału. Dla zobrazowania przydatności tej metody dla celów przygotowania powierzchni metali pod powłoki galwaniczne na rys. 4-9 przedstawiono wykres wpływu wielkości ziarn na wysokość chropowatości powierzchni przedmiotu wykonanego ze stali St3, poddanego obróbce hydrościerniej. Mie-



Rys. 4-9. Zależność wysokości chropowatości obrabianej powierzchni R_z od wielkości stosowanych ziarn elektrokorundu w obróbce hydrościerniej (wg J. Kaczmarka)

Tablica 4-7. Klasyfikacja wielkości ziarna materiałów ściernych dla narzędzi (wg PN-76/M-59107)

Numer ziarna		Charakterystyczny wymiar μm
Ziarno dla narzędzi ściernych i nasypowych	P 12	2000—1700
	P 16	1400—1180
	P 20	1000—850
	P 30	710—600
	P 36	600—500
	P 40	425—355
	P 50	355—300
	P 60	300—250
		250—210
	P 80	212—180
	P 100	180—150
	P 120	125—106
Mikroziarna o rozszerzonej frakcji nominalnej dla narzędzi nasypowych	P 150	106—90
	P 180	90—75
	P 220	75—63
	P 240	60,5—56,5
	P 280	54,2—50,2
	P 320	47,7—44,7
	P 360	42,0—39,0
	P 400	36,5—33,5
	P 500	31,7—28,7
	P 600	26,75—24,75
Mikroziarna dla narzędzi ściernych spoinych i past ściernych	P 800	22,8—20,8
	P 1000	19,3—17,3
	P 1200	16,3—13,8
	F 230/53	56,0—50,0
	F 240/45	45,5—42,5
	F 280/37	38,0—35,0
	F 320/29	30,7—27,7
	F 360/23	24,3—21,3
	F 400/17	18,3—16,3
	F 500/13	13,8—11,8
	F 600/9	10,3—8,3
	F 800/7	7,5—5,5
	F 1000/5	5,3—3,7
	F 1200/3	3,5—2,5

szanina ścierna (elektrokorund i woda) była rozpędzana sprężonym powietrzem pod ciśnieniem 0,39 MPa (4 kG/cm²). Z wykresu tego widać, że przy stosowaniu mikroproszków ściernych o numerach mniejszych niż F 230/37 możliwe jest uzyskiwanie chropowatości odpowiadającej szlifowaniu wykańczającemu. Przy stosowaniu natomiast w obróbce hydrościernej ziarn grubszych uzyskuje się wyniki odpowiadające szlifowaniu zgrubnemu. Klasyfikację wielkości ziarna dla ścierniw naturalnych i dla ścierniw sztucznych (bez ścierniwa diamentowego) zamieszczono w tabl. 4-7.

Podczas obróbki na sucho uzyskuje się mniej gładkie powierzchnie. Można przyjąć, że obrobione powierzchnie będą charakteryzowały się zbliżonymi parametrami chropowatości, jeśli w obróbce na sucho zastosuje się ziarna ścierna mniejsze o dwa numery niż w obróbce hydrościernej. Z ostatnich badań wynika, że stosowanie w obróbce na sucho kulek szklanych (o średnicy 0,1 mm) umożliwia uzyskiwanie w warunkach produkcyjnych efektu odpowiadającego polerowaniu zwykłemu ($R_z \approx 1 \mu\text{m}$). Efekty takie uzyskano w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie.

Obróbka strumieniowo-ścierna charakteryzuje się stosunkowo wysoką wydajnością skrawania, a łatwość manewrowania tryskaczem umożliwia obrabianie powierzchni nieregularnych, w przypadku których dostęp innymi narzędziami jest trudny lub niemożliwy. Należy podkreślić, że operacje przygotowania powierzchni z zastosowaniem urządzeń do obróbki strumieniowo-ściernej można łatwo zmechanizować. Wadą tej obróbki jest kopiowanie rys pozostałych po poprzedniej obróbce. Obróbka ALS nie przyczynia się do zmniejszania falistości obrabianej powierzchni.

Polerowanie dogniataniem PD

Polerowanie dogniataniem polega na wywieraniu dużego nacisku na powierzchnię obrabianego przedmiotu przez gładkie, bezostrzowe narzędzie, przy czym przedmiot i narzędzie znajdują się w stanie względnego ruchu. Mikronierówności powierzchni są tu plastycznie zgniatane i rozwalcowywane, a powierzchnia przedmiotu wygładzona.

Do zalet polerowania dogniataniem zalicza się wysoką wydajność obróbki, niski koszt narzędzia i całego procesu oraz możliwy wzrost gładkości powierzchni po jednym przejściu narzędzia o dwie klasy chropowatości. Zasadniczą wadą tej metody obróbki jest ograniczenie zastosowania wyłącznie do obróbki brył

obrotowych o dużej sztywności. Gładkość powierzchni R_a przy obróbce dogniataniem (krążkowanie lub wałeczkiowanie) dochodzi do 0,2 μm . Polerowanie dogniataniem może być rozszerzone dla niektórych drobnych przedmiotów nieobrotowych przez ich obróbkę w wygładzarkach rotacyjnych lub wibracyjnych z udziałem gładkich kształtek metalowych.

Obróbka luźnymi kształtkami L-K

Obróbka luźnymi kształtkami polega na ścieraniu lub plastycznym odkształcaniu (zgniataniu) wzniesień chropowatości i falistości powierzchni (przy $S/R < 500$) przedmiotów, umieszczonych wraz z kształtkami i roztworem zwilżającym w pojemniku wygładzarki, wprawianym w ruch obrotowy, drgający lub obrotowo-drgający. Znajdujące się w pojemniku przedmioty, kształtki i roztwór stanowią tzw. wsad. Charakterystyczne dla tego typu obróbki jest wzajemny, nieskrepowany ruch elementów wsadu w pojemniku oraz występowanie pulsujących nacisków między stykającymi się elementami. Naciski pulsujące wywoływane są przyspieszeniami wynikającymi z przekazywania wsadowi energii przez pojemnik napędzany za pomocą silnika lub wibratora masowego. Naciski pulsujące, szczególnie o wysokiej częstotliwości, sprzyjają powstawaniu bruzd i rys oraz występowaniu nadmiernego zgniotu warstwy wierzchniej obrabianych metali.

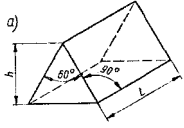
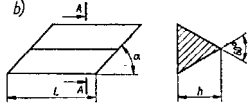
Wskaźniki techniczno-ekonomiczne obróbki L-K. Wyniki obróbki L-K są oceniane na podstawie wydajności i końcowej gładkości obrobionych powierzchni. Wydajność jest określana masą lub liczbą sztuk przedmiotów obrobionych w jednostce czasu. Gładkość końcowa oceniana jest parametrami chropowatości R_a lub R_z . Na wydajność wpływają bezpośrednio dwa czynniki — udział przedmiotów we wsadzie i wielkość przeciążenia, jakiemu poddawany jest wsad. Zarówno wzrost jednego czynnika jak i drugiego korzystnie wpływa na proporcjonalny w przybliżeniu wzrost wydajności obróbki, natomiast ujemnie na końcową gładkość obrobionych powierzchni.

Obróbka L-K w porównaniu z innymi sposobami obróbki ścierniej jest najmniej intensywna, co jednak jest kompensowane możliwością jednoczesnej obróbki znacznej liczby przedmiotów, dzięki czemu staje się ona jedną z najtańszych metod obróbki przygotowawczej pod powłoki galwaniczne. Z uwagi jednak na małą intensywność obróbki polepszenie gładkości jest ekonomiczne tylko w pewnym zakresie chropowatości. To znaczy, że w jednej

operacji chropowatości R_z może być zmniejszona z ok. 10 do 3 μm . Uzyskiwanie w jednej operacji wyższej gładkości nie jest opłacalne, gdyż wydłuża się nadmiernie czas obróbki (maleje wydajność), a ponadto mogą następować zmiany kształtu przedmiotów, których naroża i występy (np. wierzchołki gwintów) są intensywniej skrawane niż inne powierzchnie. W przypadkach konieczności zmniejszenia chropowatości do 3 μm celowe jest stosowanie obróbki w dwóch etapach, tzw. obróbki zgrubnej i obróbki wykańczającej.

O tym czy będą występować efekty obróbki zgrubnej czy wykańczającej decydują własności kształtek i roztworu zwilżającego. Stosowanie kształtek o wysokiej skrawności i roztworu zawierającego aktywatory chemiczne wpływa korzystnie na wydajność obróbki, kosztem jednak obniżenia gładkości obrabianych powierzchni. Stosowanymi najczęściej do obróbki zgrubnej narzędziami są tzw. kształtki ścierne w postaci regularnych brył z proszków elektrokorundowych i spoiwa porcelitowego (tabl. 4-8).

Tablica 4-8. Rodzaje ceramicznych kształtek ściernych produkcji krajowej (wg BN-71/7024-01)

Rodzaj szkic	Symbol kształtu i wymiaru	Wymiary mm		
		h	L	α
Graniastosłup 	G00	25	34	90°
	G0	20	25	90°
	G1	16	20	90°
	G2	12	28	90°
	G3	12	15	90°
	G4	9	12	90°
	G5	7	10	90°
G6	5	8	90°	
Graniastosłup pochyły 	GP00	25	35	45°
	GP0	20	25	45°
	GP1	16	20	45°
	GP2	12	28	45°
	GP3	12	15	45°
	GP4	9	12	45°
GP5	7	10	45°	
Wytwórca może wykonać kształtki o wymiarze L innym niż podano w tablicy, po uprzednim uzgodnieniu z odbiorcą.				

Efekty obróbki L-K z udziałem takich kształtek są porównywalne z wynikami szlifowania zgrubnego (tabl. 4-3). Stosowanie kształtek ściernych o spoiwie żywicznym, aczkolwiek obniża o ok. 30% wydajność, przyczynia się do wzrostu gładkości obrabianych powierzchni, których jakość odpowiada w

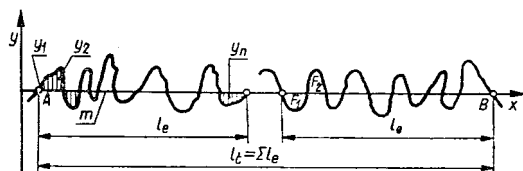
przybliżeniu gładkości po szlifowaniu wykańczającym.

Do obróbki wykańczającej są stosowane kształtki metalowe (kulki, wałeczki, bączki, stożki) lub kulki porcelanowe oraz roztwory zwilżające z dodatkiem środków pianotwórczych. Wyniki obróbki wykańczającej odpowiadają w przybliżeniu efektom polerowania zwykłego.

Dobór parametrów obróbki dla wygładzarek rotacyjnych i wibracyjnych. Najszerzej dotychczas rozpowszechnionymi urządzeniami do obróbki L-K są wygładzarki wibracyjne typu UW i rotacyjne typu WR. Są one produkowane w Zakładach Urządzeń Galwanicznych i Lakierniczych w Wieluniu. W tabl. 4-9 dla tych wygładzarek zestawiono podstawowe parametry obróbki przedmiotów z kilku metali; dają one pewne wyobrażenie o wymaganiach i możliwościach tej metody stosowanej w zasadzie do części o masie do 150 g. Przy doborze wygładzarki, kształtek i roztworu dla przeprowadzania obróbki zgrubnej istnieje konieczność przestrzegania zasady, aby po obróbce końcowa chropowatość powierzchni R_z była mniejsza od 3 μm . Tylko takie powierzchnie mogą być skutecznie wygładzane przy pomocy obróbki wykańczającej.

c. Kontrola jakości obrabianych powierzchni

Ocena chropowatości. Chropowatością powierzchni nazywane są nierówności powierzchni (rys. 4-1) umownie określane jako odchyłki profilu zmierzonego od linii odniesienia w granicach odcinka pomiarowego, w którym nie uwzględnia się odchyłek falistości i kształtu. Ocena chropowatości przeprowadza się na podstawie znajomości jednego z parametrów chropowatości, którymi są:



Rys. 4-10. Linia średnia m profilu chropowatości powierzchni

1. Średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej R_a , będące średnią wartością odległości punktów (y_1, y_2, \dots, y_n) odcinka elementarnego l_e (rys. 4-10). Odchylenie od linii

Tablica 4-9. Dobór parametrów obróbki L-K dla wyłazarek rotacyjnych i wibracyjnych

Rodzaj wyłazarki i rodzaj materiału przedmiotów obrabianych		Obróbka zgrubna					
		napelnienie pojemnika wsadem, %	wagowy udział kształtek do obrabianych przedmiotów	numer mieszanki chemicznej (ozn. wg IMP)	nazwa handlowa kształtek	parametry ruchu pojemnika wyłazarki	przeciętne czasy obróbki wsadu min
Rotacyjna	Stal o twardości ok. 50 HRC i stal kwasoodporna	do 65% objętości pojemnika	2,5: 1	1P	kształtki C2*) GO-EA-3(320)	$V = 1,8^*)$	300
	Stale	55—60	3: 1	1P	kształtki C GO-EA-5(240)	$V = 1,8$	240
	Mosiądze	50—55	4: 1	3P	kształtki C G1-EA-6(200)	$V = 1,5$	180
	Stopy AK	50—55	5: 1	4P	kształtki C G2-EA-8(150)	$V = 1,3$	150
	Stop ZnAl	50—55	5: 1	6P	kształtki C G1-EA-6 (200)		120
Wibracyjna	Stal o twardości ok. 50 HRC i stal kwasoodporna	80—95% objętości pojemnika	2,5: 1	1	kształtki C GO-EA-3(320)	$f = 24$ Hz $A = 3—4$	120
	Stale		3: 1	1	kształtki C GO-EA-5(240)		120
	Mosiądze		3: 1	3	kształtki C GO-EA-5(240)	$f = 24$ $A = 2,5—3,5$	90
	Stopy AK		5: 1	4	kształtki T SO-EA-8(150)		90
	Stop ZnAl		4: 1	6	kształtki T G1-EA-6(200)		60
	Melamina		4: 1	—	kształtki specjalne „ciężkie”		$f = 48$ $A = 1—1,5$

*) Prędkość obwodowa bębna, m/s, A — pionowa amplituda drgań pojemnika z wsadem, mm, f — częstotliwość drgań pojemnika, Hz.

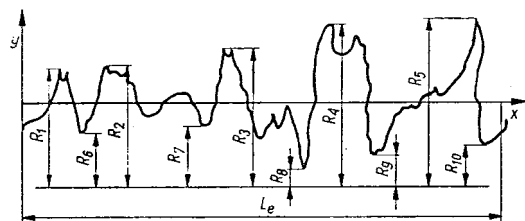
2*) Oznaczenie wg BN-71/7024-01. C — spoiwo ceramiczne, T — spoiwo żywiczne.

3*) Obróbkę wykonuje się w celu usunięcia wypływek bez naruszenia warstwy wierzchniej przedmiotów.

średniej sumuje się bez względu na znak algebraiczny wg zależności

$$R_a = \frac{1}{l_e} \int_A^B (y) dx = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} (y_i)$$

Zgodnie z PN-73/M-04251 dotyczącą struktury geometrycznej powierzchni zalecane jest



Rys. 4-11. Wysokość chropowatości wg dziesięciu punktów profilu

stosowanie parametru R_a w pierwszej kolejności.

2. Wysokość chropowatości według 10 punktów profilu R_z , która jest średnią odległością między pięcioma najwyższymi położonymi wierzchołkami a pięcioma najniższymi położonymi punktami wgłębień na długości odcinka elementarnego l_e profilu, mierzona od linii równoległej do linii średniej (rys. 4-11), określaną wg zależności

$$R_z = \frac{1}{5} [(R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5) - (R_6 + R_7 + R_8 + R_9 + R_{10})]$$

Parametr R_z przyjmuje się do stosowania jako uzupełniający. Można go stosować wtedy, gdy posiadane środki pomiarowe uniemożliwiają określanie parametru R_a .

grubość warstwy skrawanej w czasie 60 min, μm	R_a μm	Obróbka wykańczająca (polerowanie)						
		napelnienie pojemnika wsadem, %	wagowy udział kształtek do obrabianych przedmiotów	numer mieszaniki chemicznej (ozn. wg IMP)	nazwa handlowa kształtek	parametry ruchu pojemnika wygladzarki	przeciętne czasy obróbki wsadu, min	R_a μm
ok. 2	0,22	do 60% objętości pojemnika	3:1	5			120	0,06
3,1	0,25	55—60	4:1	5	kulki porcelanowe \varnothing 8—10 mm	$V = 1,15—1,4$	90	0,08
4,5	0,35	50—55	5:1	5			90	0,1
3,4	0,45	50—55	7:1	7	kulki stalowe \varnothing 2—4 mm		45	0,18
3,2	0,4	50—55	6:1	2	kulki porcelanowe \varnothing 8—10 mm	$V = 0,85—1,15$	90	0,16
1,6	0,3	80—95% objętości pojemnika	3:1	5			60	0,08
3,6	0,42		3:1	5	kulki porcelanowe \varnothing 8—10 mm	$f = 24$ $A = 2$	45	0,1
4,6	0,52		4:1	5			45	0,12
8,0	0,75		5:1	7	kulki stalowe \varnothing 2—4 mm	$f = 48$ $A = 1,5$	10	0,12
6,2	0,65		4:1	2	kulki porcelanowe \varnothing 8—10 mm	$f = 24$ $A = 2$	30	0,2
3*)	—		—	—	—	—	—	—

3. Największa wysokość chropowatości R_{max} , czyli odległość między dwiema liniami równoległymi do linii średniej, z których jedna przechodzi przez najwyższy wierzchołek nierówności, a druga przez najniższy położony punkt wgłębienia profilu na długości odcinka elementarnego l_e (rys. 4-11).

Wszystkie wartości liczbowe parametrów chropowatości odnoszą się do profilu w przekroju prostym do powierzchni nominalnej. Długość odcinków elementarnych jest znormalizowana i wynosi dla omawianych sposobów obróbki 0,8 mm (szlifowanie, obróbka hydrościerna i zgrubna w pojemnikach) oraz 0,25 mm (polerowanie ścierna i dogniatanie, obróbka wykańczająca w pojemnikach). W praktyce parametr R_a jest mierzony za pomocą profilometrów, natomiast parametr R_z — za pomocą profilografometrów, z których naj-

bardziej uniwersalnym jest przyrząd firmy Taylor-Hobson. Wartości liczbowe parametru R_{max} są odczytywane z profilogramów otrzymywanych przy pomiarze parametru R_z . W przypadku braku przyrządów do wyznaczania parametrów chropowatości obrabiane powierzchnie mogą być porównywane ze wzorcami chropowatości dla danego typu obróbki (PN-76/M-04254).

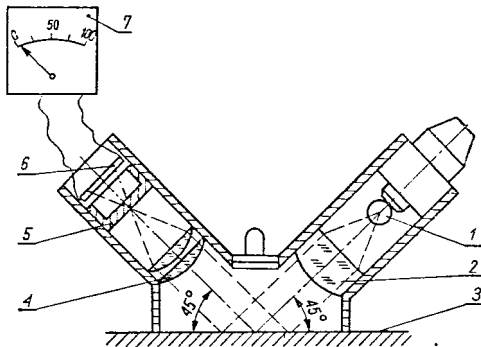
Wizualna ocena jakości powierzchni

Ocenę wzrokową wykonuje się okiem nieuzbrojonym, trzymając badany przedmiot w odległości 400 mm i zmieniając stopniowo jego położenie względem źródła światła, którym może być lampa rтęcowa. Padająca na powierzchnię wiązka światła umożliwia ujawnienie uszkodzeń powierzchniowych takich, jak skazy, bruzdy, rysy, pęknięcia, porowa-

tość, wyrwy i przypalenia. Wyniki obserwacji porównuje się z zatwierdzonymi wzorcami, które wykonano w okresie uruchamiania produkcji danego wyrobu; wzorce powinny być przechowywane zarówno w działach produkcyjnych jak i w DKJ. Niekiedy do oceny wizualnej stosowane są lupy i komparatory optyczne, umożliwiające jednoczesną obserwację przedmiotu i wzorca.

Pomiar połysku

Jakkolwiek nie ma ścisłej zależności między gładkością powierzchni a jej połyskiem, to dużym ułatwieniem w praktyce jest ocena chropowatości obrabianej powierzchni na podstawie pomiaru połysku np. połyskomierzem Langego (rys. 4-12). Połyskiem nazywa się



Rys. 4-12. Schemat budowy połyskomierza Langego 1 — źródło światła, 2 — soczewka, 3 — powierzchnia badanej próbki, 4 — układ soczewek, 5 — przysłona, 6 — fotokomórka, 7 — galwanometr

zdolność powierzchni do kierunkowego odbijania wiązki światła padającej na badaną powierzchnię. Pomiar ilości światła odbitego w określonym kierunku jest dokonywany za pomocą fotokomórki połączonej z miliamperomierzem. Połyskomierze są cechowane za pomocą płytek wzorcowych — lustra pokrytego srebrem i płytki czarnej. Niekiedy zamiast lustra stosowane są inne wzorce, np. wypolerowane płytki metalowe. Połysk badanej powierzchni

$$P = \frac{I_p}{I_w} 100, \%$$

gdzie: I_p — natężenie prądu dla badanej próbki, μA ; I_w — natężenie prądu dla wzorca, μA .

d. Tendencje rozwojowe obróbki mechanicznej powierzchni

Automatyzacja prac szlifiersko-polarskich

W wielkoseryjnej produkcji przedmiotów o znacznych wymiarach gabarytowych (zderzaki, atrapy, kołpaki samochodowe) lub mniejszych, produkowanych masowo (nakrycia stołowe) z dużym powodzeniem są stosowane tzw. automaty polerskie, budowane z odpowiedniej liczby jednostek szlifierskich i polerskich. Przedmioty do obróbki są mocowane w uchwytach na stołach obrotowych lub przenośnikach liniowych. Z uwagi na układ głowic szlifierskich i polerskich oraz uchwytów na przenośnikach automaty są przystosowywane zazwyczaj do obróbki jednego typu przedmiotów. Wydajność takich automatów jest wysoka i sięga 50 tys. sztuk części obrabianych na miesiąc. Automaty są jednak urządzeniami bardzo kosztownymi i dlatego celowość ich zakupu powinna być oparta na techniczno-ekonomicznym rachunku zakładu. Z pewnym przybliżeniem można podać, że zakup staje się celowy, jeśli roczna produkcja przedmiotów przekracza 250 tys. sztuk.

Automaty są stosowane do szlifowania wykańczającego i do polerowania zwykłego powierzchni przed nakładaniem galwanicznych powłok błyszczących. Natomiast z reguły nie stosuje się automatów do polerowania powłok matowych z uwagi na możliwość łatwego ich uszkodzenia, szczególnie na krawędzi i na wypukłych fragmentach powierzchni. Wyjątek stanowią automaty do wybliszczania powłoki srebrnej na pewnych typach nakryć stołowych.

Wadą automatów polerskich jest stosunkowo wysoki koszt narzędzi polerskich i duże zużycie past. Jest to jednak kompensowane zmniejszeniem liczby zatrudnionych, poprawą warunków bhp oraz możliwością utrzymania wysokiego standardu wyrobów, szczególnie pod względem jednorodności obrabianych powierzchni.

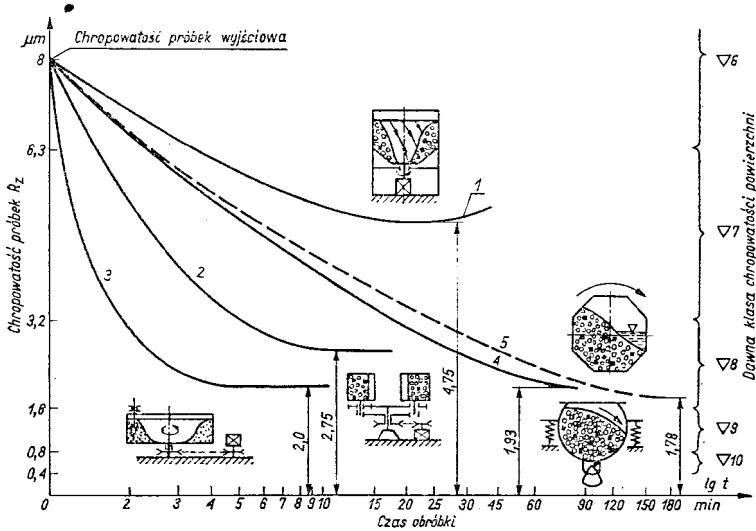
Zastosowanie wygładzarek prozkowych WP

Wygładzarka prozkowa jest to otwarty pojemnik w kształcie walca, obracający się wokół osi pionowej. Umieszczone w pojemniku specjalne ścierniwo tworzy, pod wpływem działania siły odśrodkowej, rodzaj pierścienia ściernego, utrzymującego się przy ściankach bocznych pojemnika. Do tego pierścienia wprowadzane są za pomocą odpowiednich uchwytów przedmioty do obróbki, którym nadawana jest niewielka prędkość obwodowa

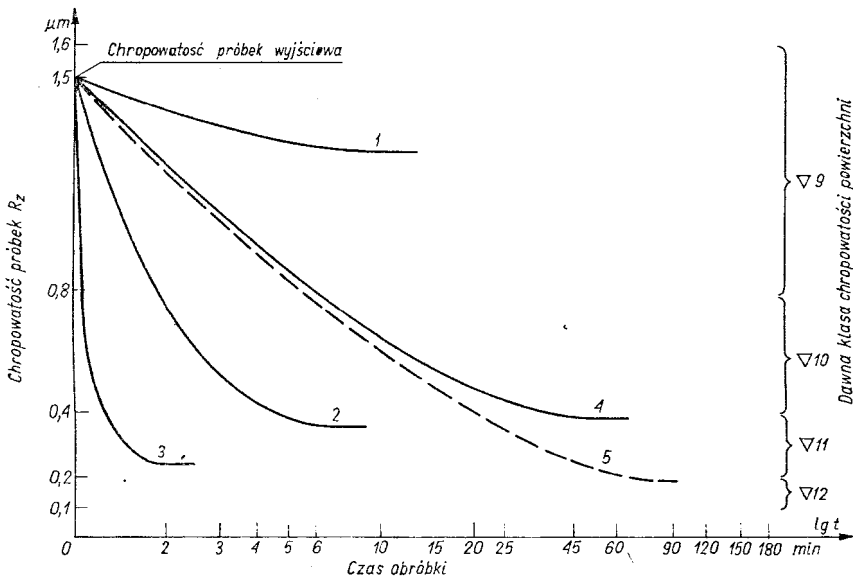
wokół osi uchwytów, natomiast względem wirującego pierścienia ściernego przedmioty te są nieruchome. Wygładzanie powierzchni może odbywać się na mokro i na sucho.

Do obróbki na mokro stosuje się ścierniwo (elektrokorund, węgiel krzemu, korund,

szmergiel) od numeru ziarna P12 do P220, a efekty gładkościowe można porównywać z wynikami szlifowania taśmami. Wygładzanie powierzchni na sucho obejmuje tylko jedną operację, a jej wyniki odpowiadają polerowaniu zwykłemu.



Rys. 4-13. Zmiana chropowatości powierzchni próbek ze stali 10 w zależności od czasu obróbki zgrubnej w wygładzarce pojemnikowej
1 — wygładzarka rotacyjno-kaskadowa, 2 — wygładzarka planetarna, 3 — wygładzarka proszkowa, 4 — wygładzarka wibracyjna, 5 — wygładzarka rotacyjna



Rys. 4-14. Zmiana chropowatości powierzchni próbek ze stali 10 w zależności od czasu obróbki wykańczającej w wygładzarce pojemnikowej
1 — wygładzarka rotacyjno-kaskadowa, 2 — wygładzarka planetarna, 3 — wygładzarka proszkowa, 4 — wygładzarka wibracyjna, 5 — wygładzarka rotacyjna

Wyglądarki proszkowe pracują w cyklu półautomatycznym — obsługa ich ogranicza się do nakładania i zdejmowania przedmiotów z uchwytów. Jedna wyglądarka ma zazwyczaj dwa lub cztery stanowiska obsługi, stąd też wydajność polerowania jest wysoka i sięga 4 tys. sztuk obrabianych przedmiotów na zmianę.

Na rysunkach 4-13 i 4-14 przedstawiono wyniki badań testowych dla kilku wyglądarek pojemnikowych.

Wyglądarki proszkowe stosowane są przede wszystkim do przygotowywania powierzchni szlifowanych odlewów ciśnieniowych (mosiężnych i z ZnAl) średniej wielkości pod błyszczące powłoki galwaniczne. Z uwagi na wysoki koszt tych wyglądarek oraz duże ilości zużywanego ścierniwa o ich zastosowaniu powinien decydować rachunek ekonomiczny. Wadą obróbki w wyglądarkach proszkowych jest kopiowanie falistości i odchyłek kształtu obrabianej powierzchni.

Zastosowanie wyglądarek rotacyjno-kaskadowych WRK

Wyglądarka rotacyjno-kaskadowa jest zbudowana z nieruchomego cylindra, wyłożonego od wewnątrz gumą, zamkniętego od dołu stożkiem napędzanym przez silnik elektryczny. W stożku umieszcza się wsad (przedmioty do obróbki i kształtki), który po uruchomieniu silnika jest odrzucany pod działaniem siły odśrodkowej w kierunku nieruchomego cylindra. Na pionowej ścianie cylindra następuje hamowanie elementów wsadu, dzięki czemu uzyskuje się efekty ścierania. Hamowana część wsadu jest unoszona ku górze cylindra, a następnie przenoszona pod wpływem siły grawitacji do stożka i powtórnie rozpędzana.

Czas obróbki przedmiotów w wyglądarkach WRK jest ok. 8 razy krótszy niż w wyglądarkach rotacyjnych. Wysoka pulsacja nacisków dynamicznych we wsadzie oraz możliwość częstych zderzeń przedmiotów powodują, że wyglądarki WRK znajdują zastosowanie do zgrubnego oczyszczania powierzchni drobnych przedmiotów stalowych, odlewów żeliwnych i mosiężnych. Możliwości obróbki za pomocą tych wyglądarek obrazują krzywe 1 na rys. 4-13 i 4-14.

Wyglądarki z pojemnikami wirującymi UPW

Wyglądarki UPW mają parzystą liczbę pojemników obracających się tak, jak w wyglądarkach rotacyjnych, a ponadto cały układ pojemników wiruje wokół osi poziomej

lub pionowej. Wyglądanie powierzchni przedmiotów odbywa się podobnie jak w wyglądarkach rotacyjnych z tą jednak różnicą, że znajdujący się w pojemnikach wsad dodatkowo poddawany jest znacznemu przeciążeniu (ok. 30 g i więcej), co skraca, w porównaniu np. z wyglądarkami wibracyjnymi, czas obróbki o ok. 20 razy. Wyglądarki UPW znalazły zastosowanie przede wszystkim do oczyszczania powierzchni drobnych przedmiotów ze zgorzeliny (po obróbce cieplnej).

Minimalna pulsacja nacisków dynamicznych we wsadzie kwalifikuje obrabione powierzchnie do nakładania powłok ochronnych z cynku lub kadmu bezpośrednio po obróbce zgrubnej. Przeciętny czas maszynowy obróbki wsadu w wyglądarkach UPW wynosi 8 min.

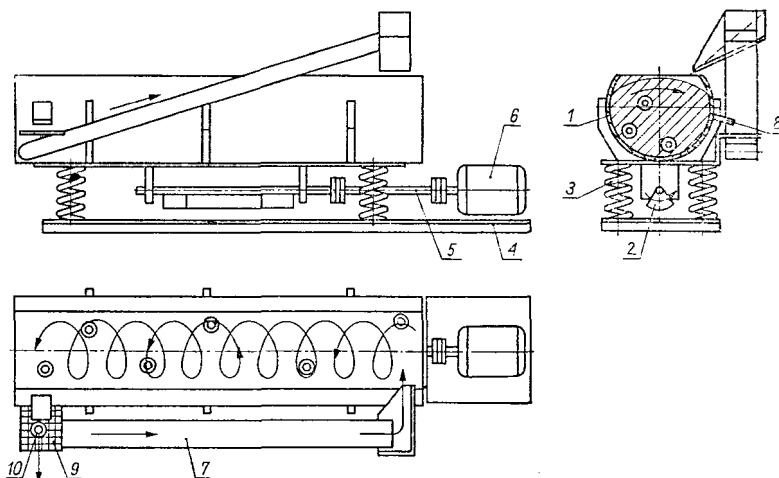
Zastosowanie wibracyjnych wyglądarek typu UWP

Wyglądarka UWP charakteryzuje się tym, że jej pojemnik w kształcie wydrążonego półpięścienia jest nawinięty dokoła kolumny nośnej, w której umieszczony jest elektrowibrator. Pojemnik może mieć również tzw. uskoki. Elementy wsadu w takich pojemnikach oprócz wykonywania ruchu drgającego przemieszczają się z niewielką prędkością wokół kolumny. Parametry ruchu wsadu, a więc i stosowane przeciążenia, są zbliżone do parametrów wibracyjnych wyglądarek UW. Dotyczy to także pulsacji nacisków dynamicznych.

Ruch elementów wokół kolumny jest wykorzystywany do separacji wsadu po zakończonej obróbce. Wszystkie wyglądarki UWP mają wbudowane separatory sitowe. Ich działanie jest jednak skuteczne tylko wtedy, gdy obrabiane przedmioty są wyraźnie większe od stosowanych kształtek. W przypadkach obróbki przedmiotów drobnych stosowane są separatory elektromagnetyczne wychwytyjące przedmioty z pojemnika. Zasadą bowiem jest, aby kształtki stale pozostawały w pojemniku. Zestaw, w skład którego wchodzi urządzenie załadowcze, wyglądarka UWP, separator i suszarka bębnowa, tworzy tzw. linię obróbki L-K współpracującą w cyklu automatycznym z urządzeniami do nakładania powłok. Rola obsługi sprowadza się tu do kontrolowania pracy poszczególnych urządzeń.

Zastosowanie wibracyjnych wyglądarek z wydłużoną rynną

Pojemniki wyglądarek o przekroju zbliżonym do litery U charakteryzują się stosunkiem długości do wysokości większym od 8.



Rys. 4-15. Schemat wibracyjnej wygładzarki z wydłużoną rynną
1 — zbiornik, 2 — wibrator masowy, 3 — sprężyny, 4 — podstawa, 5 — sprzęgło, 6 — silnik napędowy,
7 — przenośnik kształtek, 8 — rynna zsypana, 9 — sito do separacji wsadu, 10 — przedmiot obrabiany

Przedmioty i kształtki obrabiane w takich pojemnikach oprócz wykonywania ruchu drgającego przemieszczają się z niewielką prędkością wzdłuż pojemnika w kierunku rynny zsypanej. Parametry ruchu wsadu, a więc i stosowane przeciążenia są zbliżone do parametrów wygładzarek UW. Ruch elementów wzdłuż pojemnika jest wykorzystywany do separacji wsadu po zakończonej obróbce. Przy końcu pojemnika znajduje się bowiem separator sitowy, na którym wsad ulega rozdzielaniu. Przedmioty wydostają się na zewnątrz wygładzarki, natomiast kształtki pozostają w pojemniku. Na rys. 4-15 pokazano zasadnicze elementy takiej wygładzarki. Wygładzarki z wydłużonymi rynnami mogą współpracować z urządzeniami dozującymi przedmioty do obróbki, myjkami i suszarkami, co umożliwia zestawianie zautomatyzowanych linii obróbczych.

Literatura

1. Rodziewicz M.: Mechaniczne polerowanie metali. Warszawa. WNT 1968.
2. Kaczmarek I.: Podstawy obróbki wiórowej, ścierniej i erozyjnej. Warszawa. WNT 1970.
3. Szyrle W.: Obróbka luźnym ścierniwem w urządzeniach wibracyjnych. Warszawa. ZODOK 1970.
4. Poradnik galwanotechnika. Praca zbiorowa. Warszawa. WNT 1973.
5. Kozłowski A., Tymowski J., Żak T.: Techniki wytwarzania. Powłoki Ochronne. Warszawa. PWN 1978.
6. Galwanotechnika. Praca zbiorowa. Materiały szkoleniowe — Poradnik. Warszawa ODK 1979.

7. Szyrle W.: Sposoby przeciwdziałania ujemnym zjawiskom w procesie obróbki L-4. *Mechanik* 1980 (8).

B. FIZYKOCHEMICZNE OCZYSZCZANIE POWIERZCHNI

a. Wiadomości ogólne

W celu uzyskania powłoki ochronno-dekoracyjnej odpowiedniej jakości i dobrej przyczepności należy powierzchnię metalu lub stopu podłoża ¹⁾ bardzo dokładnie oczyścić z olejów, tłuszczów i produktów korozji. Minimalne nawet pozostałe ilości tłuszczów powodują złuszczenie się nałożonej warstwy metalu, a nie usunięte dokładnie produkty korozji mogą być przyczyną powstawania ognisk korozyjnych pod nałożoną powłoką.

Stosowany ogólnie [1-6] tradycyjny proces przygotowania powierzchni przed osadzeniem powłok galwanicznych składa się z kilku lub kilkunastu następujących kolejno po sobie operacji. O sumienności ich wykonania można się przekonać dopiero po całkowitym zakończeniu procesu galwanicznego, a niekiedy nawet po upływie jeszcze dłuższego czasu.

Oczyszczanie powierzchni podłoża przed osadzeniem powłok galwanicznych polega na usunięciu z niej zanieczyszczeń mechanicznych, olejów, tłuszczów lub substancji tłuszczopodobnych i ich pochodnych, produktów

¹⁾ Ze względu na specyfikę obróbki przygotowawczej tworzyw sztucznych przed nakładaniem powłok podano ją osobno w rozdz. 21.

korozji oraz innych zanieczyszczeń nagromadzonych podczas procesu produkcyjnego części.

Zanieczyszczenia mechaniczne są pozostałością po obróbce mechanicznej przedmiotu (frezowaniu, szlifowaniu itp.) i są na ogół względnie łatwe do usunięcia, ponieważ ich przyczepność jest uwarunkowana lepkością smarów, którymi zazwyczaj są zwilżone. Wyjątek stanowi obecność grafitu z operacji przeciągania, który wbity w rysy i szczeliny trudny jest do usunięcia zarówno metodami mechanicznymi, jak i chemicznymi.

W toku procesu produkcyjnego przedmioty podlegają zatłuszczeniu celowemu (olejami i tłuszczami ułatwiającymi przeprowadzanie pewnych operacji technologicznych, smarami konserwującymi itp.) lub mimowolnemu (wskutek stykania się z przedmiotami zatłuszczonymi).

Produktami korozji określa się warstwy powierzchniowe będące wynikiem utleniania podłoża w procesie wytwórczym (zgorzelina), bądź też będące wynikiem oddziaływania nań powietrza i wilgoci (rdza, tlenki metali, zasadowe sole w wyniku reakcji wtórnych itp.).

Do pozostałych zanieczyszczeń, określanych ogólnie jako inne, zalicza się kurz, brud, piasek, sole będące wynikiem oddziaływania na podłoże potu, resztki ścierniwa z procesów poprzedzających i wiele innych.

Wymienione powyżej zanieczyszczenia usuwa się

- 1) mechanicznie (ścieranie);
- 2) metodą fizyczną (rozpuszczanie, emulgowanie);
- 3) metodą chemiczną (obróbka w solach stępionych, zmydlanie tłuszczów, rozpuszczanie produktów korozji w kwasach);
- 4) metodą elektrochemiczną (analogicznie do chemicznej przy pomocy prądu elektrycznego i przy równoczesnym mechanicznym współdziałaniu gazów wydzielających się na powierzchni przedmiotu w wyniku reakcji wtórnych w elektrolicie);

5) metodą fizykochemiczną (np. oczyszczanie w odpowiednim środowisku przy pomocy ultradźwięków o częstotliwości > 20 kHz).

Części poddawane obróbce galwanicznej powinny być przed przystąpieniem do prac przygotowawczych całkowicie wykończone pod względem mechanicznym, a więc muszą mieć odpowiednie wymiary w granicach tolerancji, wymagany stopień gładkości powierzchni i krawędzi oraz odpowiedni zaczepek uniemożliwiający przypadkowe spadnięcie z wieszaka lub powstanie luźnego, zmiennego, kontaktu

poprzez wieszak ze źródłem prądu (nie dotyczy to drobnicy obrabianej masowo).

Szczegółowe dane dotyczące metod mechanicznego przygotowania powierzchni podłoża, jak gratowanie, szlifowanie, polerowanie, polerowanie luźnym ścierniwem, szrotkowanie, śrutowanie, piaskowanie itp., omówiono w poprzednim rozdziale.

Od chwili założenia części na odpowiednim uchwycie lub umieszczenia go w bębnie lub kielichu, do całkowitego zakończenia procesu z osadzaniem powłoki włącznie, nie należy dotykać przedmiotu obrabianego ręką, ani nie może on dotykać wyposażenia galwanizerni.

Tradycyjny proces przygotowania powierzchni przed osadzeniem powłok galwanicznych składa się zazwyczaj z następujących operacji: 1) odtłuszczenie wstępne, zgrubne, 2) trawienie, 3) płukanie zimne, 4) odtłuszczenie chemiczne, 5) płukanie gorące i zimne, 6) odtłuszczenie elektrochemiczne, 7) płukanie gorące i zimne, 8) aktywacja, 9) płukanie zimne. Jest to minimum wymaganych operacji, z których w zasadzie w żadnym przypadku nie należy rezygnować. W miarę potrzeby można natomiast poszczególne operacje powtarzać (rozdz. 6) lub włączyć do nich inne metody (np. odtłuszczenie z równoczesnym działaniem ultradźwięków).

Jak widać, fizykochemiczne oczyszczanie powierzchni polega głównie na odtłuszczeniu, trawieniu i płukaniu.

b. Odtłuszczenie

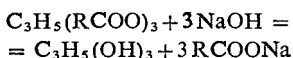
Odtłuszczenie polega na usuwaniu z powierzchni podłoża tłuszczów (roślinnych lub zwierzęcych), ich pochodnych (mydeł), substancji tłuszczopodobnych (olejów mineralnych) oraz zanieczyszczeń innego pochodzenia (kurzu, pasty itp.).

Usuwanie tłuszczów — estrów glicerynowych kwasów tłuszczowych, najczęściej palmitynowego, stearynowego i olejowego — polega na ich rozpuszczeniu, zmydleniu lub zemułgowaniu.

Natomiast oleje mineralne — wyższe węglowodory otrzymane z ropy naftowej — usuwa się przez rozpuszczanie w rozpuszczalnikach; są one trudne do emulgowania.

Odtłuszczenie w rozpuszczalnikach polega na rozpuszczaniu substancji tłuszczowych w niektórych związkach chemicznych.

Zmydlanie tłuszczów w środowisku alkalicznym przebiega wg następującej reakcji:



gdzie R — rodnik charakterystyczny dla odpowiedniego kwasu tłuszczowego.

Sól sodowa kwasu tłuszczowego reaguje następnie z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} obecnymi w roztworze, dając mydła wapniowe i magnezowe, bardzo źle rozpuszczalne w wodzie. Mydła te osadzają się na przedmiotach odtłuszczanych w postaci białego nalotu dość trudno usuwalnego. Należy więc dbać o okresową wymianę kąpieli odtłuszczających.

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

W zależności od wymaganego stopnia oczyszczania rozróżnia się odtłuszczanie wstępne (zgrubne) i właściwe — chemiczne i elektrochemiczne.

Odtłuszczanie wstępne

Z przedmiotów poddawanych obróbce należy usunąć

- 1) smary pozostałe po obróbce mechanicznej, jeśli części dostarczane są z warsztatów,
- 2) pozostałości po szlifowaniu lub polerowaniu mechanicznym (pasty),
- 3) środki do konserwacji okresowej, stosowane podczas magazynowania lub transportu.

Odtłuszczanie wapnem wiedeńskim. Powierzchnie przedmiotu naciera się papką z wapna wiedeńskiego w celu usunięcia tłuszczu oraz skupisk brudu, wymagających równocześnie ścierania mechanicznego, np. zapieczonych past polerskich itp. Po zakończeniu oczyszczania detale należy dokładnie opłukać bieżącą wodą.

Oczyszczanie wapnem wiedeńskim nie jest dokładnym odtłuszczeniem przedmiotu, jest to wyłącznie wstępna obróbka przygotowawcza, np. powierzchni dużych, słabo profilowanych, zwłaszcza pokrytych trudnymi do usunięcia osadami.

Odtłuszczanie w rozpuszczalnikach organicznych [1—7]. Dobry rozpuszczalnik charakteryzują następujące własności:

- 1) duża zdolność rozpuszczania różnego rodzaju tłuszczów,
- 2) możliwość bezpiecznego operowania, tj. niepalność, brak zdolności tworzenia z powietrzem mieszanin wybuchowych,
- 3) znaczna stabilność,
- 4) małe ciepło parowania, wysokie ciśnienie par, niska temperatura wrzenia,
- 5) mała rozpuszczalność w wodzie,
- 6) niska cena i łatwość nabycia,
- 7) łatwość regeneracji.

Wiele związków chemicznych lub mieszanin spełnia doskonale podane wyżej warunki, jednakże możliwość ich wykorzystywania jest ograniczona, głównie przez obowiązujące przepisy bhp i przeciwpożarowe.

Rozpuszczalniki organiczne typu węglowodorów — benzen, toluen, ksyleny, benzyna, nafta, solwentnafta, rozpuszczalniki benzynowe itp. Substancje te pomimo bardzo dobrej zdolności rozpuszczania olejów i tłuszczów mają ograniczony zakres stosowania ze względu na łatwą zapalność, a pary ich z powietrzem dają mieszaniny wybuchowe. Z tego względu stosowanie tego typu rozpuszczalników należy ograniczyć do minimum; używa się je wyłącznie w pomieszczeniach wyodrębnionych, odpowiednio zabezpieczonych, a naj-

Tablica 4-10. Niektóre własności fizyczne węglowodorów chlorowanych

Nazwa węglowodoru	Wzór związku	Masa cząsteczkowa	Gęstość*) w temp. 15°C g/cm ³	Temperatury*)		Ciepło właściwe J · 10 ⁻³	Ciepło parowania kJ/kg	Mieszanina azeotropowa	
				krzepnięcia °C	wrzenia °C			t _w °C	rozpuszczalnik % wag.
Trójchloroetylen	$\text{HCIC} = \text{CCl}_2$	131,4	1,475	-78	87	0,96	239,90	73,9	93,4
Czterochloroetylen	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$	165,8	1,620	-20	121	0,90	209,76	87,1	84,1
Czterochlorek węgla	CCl_4	153,8	1,590	-24	77	1,12	—	—	—
Chlorek metylenu	CH_2Cl_2	84,9	1,325	-96	40	—	—	—	—
Metylchloroform	CCl_3CH_3	133,4	ok. 1,5	—	74	—	—	—	—
Trójchlorotrójfluoroetan (freon)	CCl_2CF_3	187,4	—	—	48	—	—	—	—
Freon TC	—	—	1,557	-51	47	0,90	158,68	—	—
Freon TF	—	—	1,565	-35	48	0,90	146,96	—	—
Freon T-WD 602	—	—	1,494	0	44	—	—	—	—

*) Dane dotyczą produktów o czystości technicznej.

lepiej całkowicie wyeliminować je z użycia, zastępując innymi rozpuszczalnikami mniej niebezpiecznymi.

Rozpuszczalniki organiczne typu węglowodorów chlorowanych — trójchloroetylen [7], czterochloroetylen, czterochlorek węgla, chlorek metylenu, metylochloform, związki metanu i etanu z chlorem i fluorem (freony) i wiele innych. Są to związki niepalne, charakteryzujące się bardzo dobrą rozpuszczalnością olejów i tłuszczów. Najważniejsze ich własności podano w tabl. 4-10.

Trójchloroetylen $\text{HClC}=\text{CCl}_2$, zwany tri, jest rozpuszczalnikiem najczęściej stosowanym do usuwania olejów i tłuszczów. Szerokie zastosowanie tri wynika z tego, że ma on prawie wszystkie własności idealnego rozpuszczalnika. Większość tłuszczów i olejów rozpuszcza się w nim bardzo dobrze. W warunkach prowadzenia procesu jest on niepalny i nie ma własności wybuchowych. Gęstość par tri w temperaturze wrzenia jest ok. 4,5 raza większa od gęstości powietrza, dlatego przy prawidłowo pracującym urządzeniu nie ma praktycznie większych strat rozpuszczalnika. Wzajemna rozpuszczalność tri i wody jest mała. Względnie niska temperatura wrzenia tri (87°C) jest korzystna ze względu na ogólny bilans energetyczny w czasie pracy urządzenia odtłuszczającego oraz na łatwość oddestylowania rozpuszczalnika w procesie regeneracji. Do ogrzewania zbiorników przemysłowych z tri wystarcza para o nadciśnieniu ok. 0,03—0,1 MPa.

Wadą trójchloroetylenu jest jego działanie narkotyczne ujawniające się przy długotrwałym stosowaniu. Sprawnie działający wyciąg miejscowy i dobra ogólna wentylacja pomieszczenia umożliwiają bezpieczną pracę w granicach dopuszczalnych normą (0,05 mg/l).

Stabilizowane węglowodory chlorowane poddane długotrwałemu wrzeniu w obecności aktywnych metali, światła i powietrza, przegrane miejscowo lub intensywnie destylowane podczas regeneracji ulegają rozkładowi z wydzieleniem HCl , pewnych ilości fosfenu, tlenku węgla i produktów wysoko wrzących.

Trójchloroetylen rozkładają również smarowe oleje chlorowane, smary z dodatkiem sulfowiązków, niektóre kwasy i inne związki chemiczne.

Stabilizowany trójchloroetylen produkcji krajowej [7] jest na ogół odporny przez dłuższy czas na działanie wymienionych czynników.

Czterochloroetylen $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ znajduje zastosowanie jako analog tri, szczególnie zaś tam, gdzie może być wykorzystana jego dość wysoka temperatura wrzenia, np. w celu usuwania wysoko topliwych smół, wosków, bitumów itp. Jest mniej wrażliwy na obecność wody ($t_{\text{wrz}} = 121^\circ\text{C}$). Zastosowanie jego w galwanotechnice znacznie zmalało.

Pozostałe rozpuszczalniki wymienione w tabl. 4-1 nie są w Polsce produkowane. Stosuje się je na Zachodzie w specyficznych przypadkach, w razie konieczności użycia silnie działającego rozpuszczalnika o niskiej temperaturze wrzenia (np. do odtłuszczania zmontowanych silników z odlewów aluminiowych, uszczelnianych specjalną masą, częściowo pokrytych tworzywami sztucznymi lub izolacją lub też do wstępnego odtłuszczania niektórych tworzyw sztucznych przed galwanizacją itp.).

Odtłuszczanie w chlorowanych rozpuszczalnikach organicznych można przeprowadzać bądź w fazie ciekłej, w temperaturze otoczenia lub podwyższonej, bądź w fazie gazowej — najlepiej w odpowiednich urządzeniach specjalnie przystosowanych do tego celu. Stosować można różne systemy odtłuszczania, np. kolejne zanurzenie w różnych zbiornikach z ciekłym rozpuszczalnikiem, system cieczipara, para-natrysk-para, cieczipara-natrysk-para itp. Ostatni system jest stosowany do usuwania zapieczonych past polerskich. Części drobne, produkowane masowo, odtłuszcza się w koszach, w pojemnikach perforowanych lub na tacach.

Odtłuszczanie emulsyjne

Rozpuszczalniki organiczne, jak trójchloroetylen, czterochloroetylen, nafta, solwentnafta itp., są nierozpuszczalne w wodzie i mieszają się z nią w bardzo nieznacznym stosunku. Roztwory do odtłuszczania emulsyjnego sporządza się z odpowiednich rozpuszczalników i wody z małym dodatkiem zwiłzaczy, które zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy faz.

Mieszaniny te dostarczane są w postaci gotowych preparatów (Emulsol PA) lub też koncentratów, wymagających rozcieńczenia naftą antykor (Emulsol SA 1:1) lub wodą (Emulsol M 1:3, Emulsol O 1:5, Emultanol 1:9).

Zależnie od rodzaju preparatu odtłuszczanie przeprowadza się w temperaturze otoczenia lub podwyższonej. Podwyższenie temperatury poprawia efektywność odtłuszczania, należy jednak pamiętać, że niektóre z roztworów zawierają palne rozpuszczalniki i w

związku z tym wymagają specjalnego traktowania.

W zależności od rodzaju i stopnia zanieczyszczenia do oczyszczenia powierzchni wystarczy bądź zanurzenie przedmiotu w roztworze czystości emulsyjnego, bądź też wymagany jest natrysk, jak np. w przypadku usuwania zapieczonych past polerskich. Sposób stosowania preparatu i jego neutralizacji jest podany w instrukcji do niego załączonej.

Końcową fazą oczyszczania emulsyjnego jest dokładne opłukanie przedmiotu wodą bieżącą.

Odtłuszczenie chemiczne

Odtłuszczenie w roztworach alkalicznych. Składniki podstawowe kąpeli do odtłuszczenia chemicznego oraz elektrochemicznego podano w tabl. 4-11.

Opracowanie składu alkalicznej kąpeli do odtłuszczenia wymaga pewnego doświadczenia, przeprowadzenia szeregu prób umożliwiających dobranie nieskomplikowanego zestawu, który zapewni dokładne odtłuszczenie przedmiotu, bez wywołania szkodliwych reakcji ubocznych, jak czernienie, częściowe wytrawianie składnika ze stopu itp. Wymaga to uwzględnienia pewnych zależności między własnościami substancji odtłuszczących, czasem przebywania w roztworze, temperaturą, ewentualnym dodatkowym wpływem czynników elektromechanicznych itp.

Wymienianie różnorodnych zestawów do odtłuszczenia mijają się z celem, ponieważ nie różnią się one od siebie w jakiś zasadniczy sposób. Najbardziej typowe zestawy roztworów oraz parametry pracy dla najczęściej obrabianych metali podłoża podano w tabl. 4-12.

Tablica 4-11. Własności podstawowych składników kąpeli do odtłuszczenia

Nazwa składnika i jego wzór chemiczny	Własności	Uwagi
Wodorotlenek sodowy NaOH lub potasowy KOH	silne własności zmydlające, słabe emulgujące; trudno zmywalne z przedmiotów	nie stosuje się do oczyszczania metali łatwo reaktywnych, np. Al, Zn, Sn, Pb i ich stopów
Węglan sodowy (soda) Na ₂ CO ₃ Węglan potasowy (potaż) K ₂ CO ₃	własności zmydlające słabsze [od] wodorotlenków, znaczne działanie zwilżające i emulgujące; względnie łatwo zmywalne; agresywność względem metali łatwo reaktywnych mniejsza od wodorotlenków	najczęściej stosowany składnik kąpeli odtłuszczących, zwłaszcza łagodnego działania
Fosforan trójsodowy Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	własności emulgujące i zwilżające; łatwa zmywalność z przedmiotów	łagodny środek odtłuszczący, w działaniu podobny do krzemianów, chętnie stosowany do obróbki metali reagujących z NaOH lub Na ₂ CO ₃
Polifosforany sodowe, wzory zależne od związku	własności emulgujące i zwilżające; zmywalność zależna od rodzaju związku	w podwyższonej temperaturze zwłaszcza przy dużych wartościach pH rozpadają się z wydzieleniem Na ₃ PO ₄ ; stosuje się je jako dodatek do tradycyjnych kąpeli odtłuszczących w ilości 2 g/l
m-Krzemian sodowy Na ₂ SiO ₃ o-Krzemian sodowy Na ₄ SiO ₄	własności emulgujące i zwilżające; łatwo zmywalne z przedmiotów	łagodne środki, w działaniu podobne do fosforanów, chętnie stosowane do obróbki metali reagujących z NaOH lub Na ₂ CO ₃ ; nie zaleca się stosować w procesie anodowym ze względu na możliwość wydzielenia się na przedmiocie warstewki krzemionki
Czteroboran sodowy (boraks) Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	słabe własności zmydlające i emulgujące	stosowany coraz rzadziej, w wyjątkowych przypadkach jako dodatek do kąpeli odtłuszczących
Cyjanek sodowy NaCN lub potasowy KCN	stosuje się niekiedy jako składnik kąpeli do elektrochemicznego odtłuszczenia zwłaszcza miedzi i mosiądzu ze względu na równoczesne usuwanie warstewek tlenkowych	na skutek nie wyróżniających się specjalnie własności, a przy tym znacznej szkodliwości i wysokiej ceny stopniowo ma coraz bardziej ograniczone użycie
Mydła	silne działanie emulgujące	zastosowanie coraz bardziej zanikające
Zwilżacze	silne działanie emulgujące i zwilżające	w kąpielach do odtłuszczenia elektrolitycznego zaleca się stosowanie zwilżacza ZW-75 produkcji IMP

Tablica 4-12. Skład podstawowych kąpielii do odtłuszczenia metali i parametry pracy

Rodzaj podłoża	Skład kąpielii g/l	Temperatura °C	Rodzaj odtłuszczenia	Gęstość prądu A/dm ²	Czas odtłuszczenia min
Stal (lub powłoka niklowa nałożona elektrochemicznie)	NaOH 30—50 Na ₂ CO ₃ 30—50 Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O 30—50 ewentualnie	85 ± 5	chemicznie	—	zależnie od potrzeb
	Na ₂ SiO ₃ 20—30 zwilżacz*)		elektrochemicznie	5—10	3—5
Miedź Mosiądz (Ms)	NaOH 5 Na ₂ CO ₃ 20—30 Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O 20—30 zwilżacz*)	75 ± 5	chemicznie wyłącznie Cu	—	zależnie od potrzeb, do 5
			elektrochemicznie Cu Ms	3—6 2—5	2—3 1—3
Stopy cynku (znale)	NaOH 5 Na ₂ CO ₃ 20—25 Na ₃ PO ₄ 20—25	75 ± 5	elektrochemicznie	10—15 katodowo, na zakończenie kilka sekund anodowo	45—60 s
Aluminium cyna, ołów	NaOH 5—10 Na ₃ PO ₄ 7,5—10,0 ewentualnie Na ₂ SiO ₃ 10—12,5 zwilżacz*)	60 ± 5	chemicznie	—	zależnie od potrzeb, maksimum 3—5
Aluminium i jego stopy	NaOH oraz 5—10 Na ₂ CO ₃ lub 25—30 Na ₃ PO ₄ 20—25 lub rzadziej	85 ± 5		—	zależnie od potrzeb; 1—3
	Na ₂ SiO ₃ do 20	55 ± 5	elektrochemicznie	2—5	3—5

*) Zwilżacz można stosować w kąpielach do odtłuszczenia chemicznego. Do kąpeli przeznaczonych do odtłuszczenia elektrochemicznego nie należy dodawać zwilżaczy tworzących pianę. Spośród zwilżaczy krajowych zaleca się stosowanie zwilżacza ZW-75 produkowanego przez IMP, używanego do odtłuszczenia chemicznego w ilości 10—30 ml/l, do odtłuszczenia elektrochemicznego 0,5—2,0 ml/l kąpeli.

Odtłuszczenie chemiczne jest niekiedy niedoceniane i pomijane w ramowym schemacie technologicznym. Stanowi ono jednak ważny etap w prawidłowym przygotowaniu powierzchni.

Wieszak lub kosz z przedmiotami obrabianymi zanurza się w roztworze o określonym składzie, ograniczonym do wymaganej temperatury. Pożądanym jest wymuszony ruch roztworu w wannie wywołany ogrzewaniem, mieszaniem lub pompowaniem. Niekiedy lepsze wyniki można uzyskać, stosując takie same roztwory w urządzeniu natryskującym.

Ze względu na to, że odtłuszczenie chemiczne przebiega dość powoli nie powinno być stosowane do oczyszczania przedmiotów reagujących ze składnikami danego roztworu, które mogą powodować wytrawianie powierzchni (mosiądz, znale).

Jako zwilżacz można stosować dostępne w kraju preparaty używane w przemyśle włó-

kienniczym, np. Lawony, Alfenole itp. Ich użycie powinno poprzedzać laboratoryjne badanie danego zwilżacza w kąpeli odtłuszczonej oraz w kąpeli właściwej dla danej powłoki. Zwilżacze powinny znacznie obniżyć napięcie powierzchniowe przy równoczesnym, możliwie minimalnym, pienieniu. Intensywne pienienie bowiem uniemożliwia natrysk roztworu. Zwilżacze powodujących pienienie nie należy stosować w kąpielach do odtłuszczenia elektrochemicznego, gdyż w powstającej podczas procesu pianie mogą gromadzić się znaczne ilości wodoru i tlenu. Iskrzenie, np. podczas zdejmowania wieszaka z szyny, może w tych warunkach spowodować wybuch tworzącej się mieszaniny piorunującej.

Spośród zwilżaczy produkowanych w kraju zaleca się stosowanie w kąpeli do elektrolitycznego odtłuszczenia preparatu produkowanego przez IMP o nazwie ZW-75, którego nieszkodliwość stwierdzono w odniesieniu za-

równy do samej kąpeli do odtłuszczenia, jak i do procesów miedziowania, niklowania i chromowania, gdyby się tam przypadkowo przedostał.

Odtłuszczenie w kąpeli alkalicznej następuje w wyniku odpowiedniej alkaliczności kąpeli, odpowiednich własności chemicznych, np. zmydlających, lub powierzchniowo czynnych składników kąpeli, temperatury i czasu przebywania w roztworze oczyszczającym.

Alkaliczność kąpeli, określana przez pH, ma zasadnicze znaczenie dla odtłuszczenia, które zaczyna się na ogół dopiero po przekroczeniu pH 8,5–9,0. Im bardziej wrażliwy jest metal podłoża na działanie środowiska alkalicznego, tym mniejsza wartość pH kąpeli jest pożądana. Tak np. Al, Zn i ich stopy zaczynają reagować z roztworem przy $\text{pH} > 10$, Sn — przy pH 11, mosiądz — przy pH 11,5–12,0. Najbardziej odporna jest stal, która oczyszcza się najlepiej przy pH 13,0–14,0.

Zbyt wysoka alkaliczność, zwłaszcza przy równoczesnym współdziałaniu prądu elektrycznego, powoduje czernienie metalu podłoża.

Własności chemiczne oraz powierzchniowo czynne składników kąpeli decydują o sposobie usunięcia tłuszczu (zmydlenie, emulgowanie).

Stal chemicznie odtłuszcza się w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia, miedź, mosiądz oraz metale łatwo reaktywne — w temp. 70–80°C.

Czas odtłuszczenia należy każdorazowo określić doświadczalnie, stosując zasadę, że im łagodniejsze są pozostałe parametry, tym dłuższy może być czas obróbki. Czas odtłuszczenia chemicznego nie ma tak istotnego znaczenia jak przy odtłuszczeniu elektrochemicznym.

Odtłuszczenie elektrochemiczne

W zasadzie, kąpiele stosowane do odtłuszczenia chemicznego (tabl. 4-12) mogą być stosowane do odtłuszczenia elektrochemicznego z tym tylko zastrzeżeniem, że nie należy stosować zwilzaczy powodujących pienienie.

Odtłuszczenie elektrochemiczne jest ostatnim, praktycznie najdokładniejszym, odtłuszczeniem przed aktywacją i nakładaniem właściwej powłoki ochronno-dekoracyjnej.

Oddziaływanie składników chemicznych kąpeli na tłuszczę wspomagane jest mieszaniami przez wydzielające się na powierzchni przedmiotów gazy — wodór w przypadku od-

tłuszczenia katodowego, tlen w przypadku odtłuszczenia anodowego.

Odtłuszczenie katodowe wskutek wydzielania się dwukrotnie większej ilości gazu jest efektywniejsze od anodowego, jednak związane jest ze znacznym nawodorowaniem przedmiotów poddawanych obróbce. Prowadzi to do zmian własności mechanicznych podłoża, do tzw. *kruchości wodorowej*, lub też do złuszczenia się powłoki z wpływem czasu wskutek dyfuzji wodoru z głębszych warstw do warstwy powierzchniowej.

W procesie odtłuszczenia elektrochemicznego zwiększanie stężenia składników kąpeli, gęstości prądu lub temperatury oraz przedłużenie czasu oczyszczania poza niezbędne minimum wpływa na przyspieszenie reakcji ubocznych, wywołujących niepożądane skutki, np. czernienie lub wytrawianie podłoża. Wynika stąd konieczność ścisłego utrzymywania parametrów procesu.

Glin, cynk i ich stopy odtłuszcza się w zasadzie katodowo; również miedź i mosiądz odtłuszcza się katodowo, ponieważ w procesie anodowym ulegają one bardzo szybkiemu utlenieniu, zwłaszcza przy stosowaniu większych gęstości prądu lub przy większych wartościach pH. Tym niemniej wielu autorów jest zdania, że zarówno stale węglowe jak też miedź i mosiądz wskutek łatwości nawodorowania w cyklu katodowym należy oczyszczać tylko anodowo pomimo względnie łatwego pokrywania się tlenkami. Wytworzone tlenki usuwa się łatwo w kwasach, co jest mniej szkodliwe od nawodorowania podłoża w cyklu katodowym. Po tym zabiegu należy ewentualnie powtórnie, bardzo krótko, oczyścić przedmioty w cyklu katodowym.

Niekiedy zaleca się również bądź stosowanie odtłuszczenia anodowego i przejście na katodowe w końcowej fazie odtłuszczenia elektrochemicznego, bądź też stosowanie oczyszczania prądem stałym okresowo zmienianym. W tym przypadku niezbędne jest zastosowanie odpowiedniego urządzenia do zmiany kierunku prądu (np. w kolejnych cyklach: 20 s odtłuszczenia katodowego, 10 s anodowego).

Wskutek obecności w kąpielach soli dobrze przewodzących prąd elektryczny, napięcie przy odtłuszczeniu w cyklu katodowym zazwyczaj nie przekracza 6–8 V. Odtłuszczenie w cyklu anodowym wymaga dość znacznego zwiększenia napięcia (8–12 V) dla uzyskania efektywności oczyszczania zbliżonej do oczyszczania katodowego.

Bardzo istotnym czynnikiem przy odtłuszczeniu elektrochemicznym jest utrzymywanie właściwej gęstości prądu. Stosowanie zbyt małych gęstości nie zapewnia całkowitego odtłuszczenia, stosowanie zbyt dużych gęstości, zwłaszcza w przypadku górnych wartości stężeń i temperatur, powoduje czernienie lub wytrawienie podłoża, w przypadku stali początkowo niewidoczne, a w przypadku innych metali dość energiczne.

Według Springa [2] stosowane na ogół gęstości prądu oraz orientacyjne czasy oczyszczania różnych metali są następujące:

	Gęstość prądu A/dm ²	Czas min
Stal	5—10	0,5—3
Stal kwasoodporna	5—15	0,5—3
Miedź	3—10	0,5—2
Mosiądz	2— 5	0,5—1
Stopy cynku	1— 3	0,3—1
Aluminium i stopy	3— 8	0,5—1
Nikiel	2— 8	0,5—2

Proponowany czas odtłuszczenia elektrochemicznego podaje się zawsze orientacyjnie. Każdorazowo powinien on być dobrany doświadczalnie, ponieważ stanowi wypadkową współdziałania wszystkich parametrów.

Kąpiele neutralne do odtłuszczenia elektrolitycznego mają wiele zalet. Są to roztwory np. siarczanu sodowego z dodatkiem odpowiednich środków emulgujących. Pracują one w zakresie pH 6—8, więc w zasadzie nadają się do oczyszczania wszystkich metali podłoża, przy czym charakteryzują się dobrym odtłuszczeniem zarówno w cyklu katodowym, jak i anodowym. Ogrzewanie tego typu kąpiele jest zalecane, ale nie jest konieczne.

Gotowe preparaty do odtłuszczenia chemicznego i elektrochemicznego rozpuszczane w odpowiedniej ilości wody, bardzo rozpowszechnione na Zachodzie (Canning; Zonax, Klenewell, Hoechst; różne odmiany Grisali i Grisironów, Candorchemie — Cleaner 7 F i wiele innych) w Polsce na ogół nie są stosowane. W przypadku stosowania gotowych zestawów obowiązuje ściśle przestrzeganie załączonych do nich instrukcji obsługi i neutralizacji.

Stosowane jeszcze niekiedy elektrolityczne cyjankaliczne odtłuszczenie przedmiotów stalowych z równoczesnym ich zamiedziowaniem na ogół wychodzi z użycia. Z praktyki wiadomo, że miedź z takiej kąpiele wykazuje znaczną tendencję do „mostkowania” nad niecałkowicie oczyszczoną powierzchnią, zwłaszcza

czy w ostroprofilowanych wnękach i szczelinach, co niekorzystnie wpływa na przyczepność powłoki i odporność korozyjną. Ponadto znikomo cienka warstewka nałożonej w ten sposób miedzi nie stanowi sama podwarstwy i wymaga pogrubienia.

Odtłuszczenie elektrochemiczne jest to oczyszczanie najdokładniejsze, z tym że wymaga ono ścisłego przestrzegania składu roztworu i parametrów pracy. Zanieczyszczenie kąpiele do odtłuszczenia elektrochemicznego, np. chlorkami lub mydłami, jest bardziej szkodliwe niż w przypadku kąpiele do odtłuszczenia chemicznego. Elektroliza tych związków zakłóca przebieg procesu zwłaszcza anodowego.

Kąpiele do odtłuszczenia elektrochemicznego należy wymieniać nieco częściej niż kąpiele do odtłuszczenia chemicznego.

Odtłuszczenie elektrochemiczne przeprowadza się w wannie z blachy stalowej niskowęglowej, zaopatrzonej w grzałki, szyny prądowe i szczelinowy wyciąg. Jako elektrody stosuje się blachy ze stali węglowej lub lepiej blachy stalowe poniklowane.

c. Oczyszczanie przy pomocy ultradźwięków

O ile usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni podłoża nie stanowi na ogół większego problemu, o tyle całkowite usunięcie resztek zanieczyszczeń z rys, szczelin i zagłębień jest bardzo trudne, a niekiedy przy stosowaniu zwykłych metod obróbki przygotowawczej wręcz niemożliwe. W tym przypadku bardzo dobre wyniki można uzyskać przez połączenie metod fizycznych (płuczka z zastosowaniem ultradźwięków) i chemicznych (roztwór trwale wiążący zanieczyszczenia).

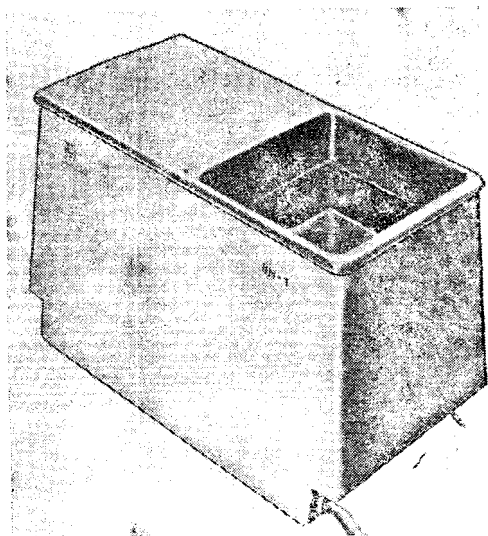
Drgania o dużej częstotliwości (> 20 kHz) powodują powstanie okresowych zgęszczeń i rozrzedzeń roztworu znajdującego się w płuczce. Rozrzedzanie roztworu może miejscami powodować całkowite przerwanie cieczy z wytworzeniem punktowej pustej przestrzeni (kawitacja). Następujące po silnym rozrzedzeniu cieczy gwałtowne jej zgęszczenie wywołuje powstawanie „fali wysokiego ciśnienia”.

Bardzo szybkie zmiany ciśnień, od gwałtownego zgęszczenia do daleko posuniętego rozrzedzenia, następujące po sobie od kilkunastu do kilkudziesięciu tysięcy razy w ciągu sekundy powodują wysysanie roztworu z zagłębień, a wraz z nim usuwanie nawet najbardziej przywartych do zagłębień podłoża zanieczyszczeń i przeprowadzenie ich do roztwo-

ru, którego zadaniem jest niedopuszczenie do ponownego osadzenia się usuniętych zanieczyszczeń w mikrozagłębieniach podłoża. Po zakończeniu oczyszczania przy pomocy ultradźwięków należy raz jeszcze przeprowadzić odtłuszczenie elektrochemiczne.

Jakość oczyszczania w płuczce ultradźwiękowej zależy od doboru właściwego roztworu i parametrów pracy. Właściwym roztworem może być w zależności od warunków zarówno rozpuszczalnik typu chlorowanych węglowodorów, jak i skomplikowana mieszanina wieloskładnikowa. Podawanie w tym miejscu konkretnych receptur nie wydaje się celowe, ponieważ i tak każdorazowo wymagany jest dobór indywidualny, przy uwzględnieniu np. materiału podłoża, rodzaju zanieczyszczeń, kształtu przedmiotu, porowatości podłoża itp.

Stosując metodę ultradźwiękową można uzyskać stopień oczyszczenia nieosiągalny niekiedy innymi metodami — zwłaszcza w przypadku części o małych rozmiarach, jak tranzystory, części do zegarków, do lamp radiowych itp., lub też części silnie profilowanych, przy czym czas oczyszczania jest bardzo krótki, a zużycie czyszczywa małe. Niestety, urządzenia do oczyszczania przy pomocy ultradźwięków są dość drogie, produkcja zaś krajowa w stosunku do zapotrzebowania jest znikoma zarówno pod względem asortymentów, jak i



Rys. 4-16. Urządzenie do odtłuszczenia przy pomocy ultradźwięków (produkcji krajowej)

liczby egzemplarzy. Na rys. 4-16 przedstawiono krajowe urządzenie do odtłuszczenia przy pomocy ultradźwięków.

d. Płukanie¹⁾

W technologii pokryć galwanicznych poszczególne operacje odzielane są od siebie płukaniem. Stanowi ono tamę dla przenoszenia zarówno zanieczyszczeń, jak i roztworów stosowanych w innych etapach obróbki. W efekcie stosowania wielu płukań następuje dokładniejsze przygotowanie powierzchni, a więc poprawa jakości otrzymywanych powłok. Płukania stanowią łącznie ok. 50% operacji galwanotechnicznych.

Płukanie można przeprowadzać bądź w wodzie gorącej (temp. 80—90°C), wymienianej 2—3-krotnie w ciągu zmiany, bądź w zimnej, tj. o temperaturze otoczenia.

Jako zasadę ogólną należy przyjąć, że płukanie gorące w procesie przygotowania powierzchni stosuje się zawsze bezpośrednio po operacji odtłuszczenia. Wynika to z konieczności możliwie szybkiego spłukania obecnych na powierzchni mydeł, które w przypadku spłukiwania wodą zimną ulegają zżelowaniu i są bardzo trudne do usunięcia (złocistożółta poświata na powierzchni podłoża). Może to być niekiedy przyczyną złuszczeń.

Po płukaniu w wodzie gorącej trwającym ok. 15 s, przy równoczesnym intensywnym poruszaniu wieszakiem, następuje płukanie w wodzie zimnej; płukanie w wodzie zimnej stosuje się zawsze po płukaniu w wodzie gorącej, przed lub po trawieniu oraz po obróbce w roztworach cyankowych. Płukanie to należy przeprowadzać również przy intensywnym poruszaniu wieszakiem lub w płuczce z zastosowaniem iniektora.

Ze względów oszczędnościowych płukanie zimne przeprowadza się w płuczce dwustopniowej, stosując zasadę przeciwprądu.

Szczególne dokładności płukania jest wymagana w przypadku następujących po sobie operacji w kąpielach cyankowych i kwaśnych, niezależnie od kolejności ich przeprowadzania. Należy pamiętać, że porażające działanie cyjanowodoru jest ok. 10-krotnie szybsze od zatrucia spowodowanego solami tego kwasu. Z tego względu dokładne płukanie przy tych operacjach jest szczególnie istotne.

Z przeprowadzonych badań [8] wynika, że płukanie przedmiotów po aktywacji (dotrawianiu, dekapowaniu) powinno być bardzo dokładne i szybkie. W zasadzie nie powinno trwać dłużej niż 15—20 s i powinno być przeprowadzane w osobnej, wydzielonej tylko do

¹⁾ Podano minimum niezbędnych wiadomości. Pełne omówienie zagadnień dotyczących płukania znajduje się w rozdz. 24A.

tego celu, płucze. Przedłużenie czasu płukania wywołuje stopniowe zmniejszenie aktywności podłoża wskutek działania tlenu rozpuszczonego w wodzie, co może spowodować osłabienie przyczepności nakładanej warstwy do podłoża.

e. Trawienie

Przedmioty poddawane obróbce galwanicznej zawierają na powierzchni produkty korozji często dla oka niewidoczne; są to głównie tlenki lub zasadowe sole metalu podłoża.

Oczyszczanie powierzchni podłoża z produktów korozji następuje przez trawienie w kwasach, w rzadkich tylko przypadkach w ługach. Trawienie to można wykonywać sposobem chemicznym przez zanurzenie w kąpeli trawiącej, bądź elektrochemicznym, przy czym przedmiot jest jedną z elektrod prądu stałego, zanurzoną w odpowiednim elektrolicie. Wybór metody zależy od rodzaju podłoża, własności oraz grubości warstwy produktów korozji. Przedmioty poddawane trawieniu powinny być dokładnie odtuszczone i wypłukane.

O wynikach trawienia decyduje

- 1) skład chemiczny metalu podłoża i sposób jego obróbki cieplnej;
- 2) rodzaj produktów korozji;
- 3) rodzaj roztworu trawiącego, jego stężenie i temperatura;
- 4) obecność inhibitorów;
- 5) gęstość prądu (w przypadku trawienia elektrochemicznego);
- 6) czas trawienia.

Różną odporność różnych produktów korozji oraz specyficzne działanie różnych kwasów można dobrze zilustrować na przykładzie usuwania zgorzeliny w kwasach: solnym i siarkowym. Zgorzelina powstała w czasie obróbki stali na gorąco składa się z trzech warstw tlenków żelaza. Zewnętrzna warstwa jest utworzona z Fe_2O_3 pośrednia z Fe_3O_4 , a warstwa przylegająca do podłoża z FeO .

Usuwanie zgorzeliny w kwasach przebiega różnie. Tak np. kwas solny rozpuszcza mniej więcej równomiernie wszystkie tlenki żelaza, podczas gdy kwas siarkowy rozpuszcza głównie FeO znajdujący się bezpośrednio przy podłożu. Wydzielający się wskutek reakcji kwasu siarkowego z podłożem wodorów powoduje odrywanie się kawałków zgorzeliny od podłoża.

Do usuwania produktów korozji z materiałów najczęściej obrabianych w galwanizerniach (jak stale, żeliwo, miedź, mosiądz itp.)

stosuje się zazwyczaj kwas siarkowy lub kwas solny. Inne kwasy lub mieszaniny kwasowe stosowane są rzadziej i raczej do specjalnych gatunków podłoża, bardziej odpornego na działanie HCl i H_2SO_4 .

Kwas siarkowy H_2SO_4 jest najczęściej stosowanym kwasem do trawienia. Jest on cieczą o konsystencji oleistej ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$, ok. 96—98-proc.), higroskopijną, miesza się z wodą w każdym stosunku przy równoczesnym wydzielaniu dużych ilości ciepła. Sporządzenie roztworów następuje przez *wlewanie kwasu do wody, a nie przeciwnie*. Kwas siarkowy jest kwasem trudno lotnym, tj. ma wysoką temperaturę wrzenia. Stężony kwas jest stosowany jako składnik mieszanin do trawienia głównie miedzi, rozcieńczony zaś — do trawienia stali, miedzi, mosiądzu i stopów cynku. Dzięki własnościom utleniającym po ogrzaniu rozpuszcza miedź i srebro. Stężony kwas nie rozpuszcza praktycznie żelaza i stali.

W galwanizerniach do trawienia stosuje się zazwyczaj 10—20-proc. H_2SO_4 w szerokich zakresach temperatur, bez lub z dodatkiem inhibitora. Początkowo trawienie przebiega w temperaturze otoczenia, w miarę zużywania się kwasu należy temperaturę trawienia podwyższać do 60—70°C. Kąpiel o zawartości $FeSO_4 \cdot 7H_2O > 500 \text{ g/l}$ poddaje się w razie potrzeby regeneracji przez odparowanie, wykrystalizowanie wskutek oziębienia nadmiaru $FeSO_4$, a po zdekatowaniu cieczy uzupełnienie jej kwasem do wymaganego stężenia. Kwas siarkowy jest tani, a zużycie jego wskutek podanych już specyficznych własności zdejmowania zgorzeliny — małe.

Wadą kwasu siarkowego jest znaczniejsze nawodorowanie podłoża i mniej równomierne wytrawianie powierzchni niż w przypadku użycia np. HCl . Ponadto siarczan żelazawy jest względnie trudny do spłukania z powierzchni oczyszczonego podłoża.

Dla zwiększenia szybkości trawienia w kwasie siarkowym, stosuje się trawienie katodowe lub anodowe. Przeprowadza się je w 10-proc. kwasie, niekiedy z dodatkiem $NaCl$ 10—15 g/l, w temperaturze otoczenia, rzadziej w temperaturze podwyższonej. Stosowane gęstości prądu wynoszą: dla stali 5—10 A/dm², dla miedzi 3—7 A/dm², dla mosiądzu 2—4 A/dm². Czas trawienia zależy od stanu wyjściowego przedmiotów poddawanych obróbce.

Kwas solny HCl techniczny ($d = 1,18 \text{ g/cm}^3$, ok. 37-proc.), jest cieczą o barwie żółtawej. Jego pary zmieszane z wilgocią tworzą mgłę. Opary te działają szkodliwie na błony śluzo-

we oraz silnie korodująco na aparaturę i urządzenia. Z wymienionych względów stosuje się zazwyczaj do trawienia 10—20-proc. roztwory w temperaturze otoczenia. Ta względnie niska temperatura stosowania powoduje, że wykorzystanie kwasu solnego jest niecałkowite. Kwas solny jest bardziej agresywny od siarkowego zarówno względem produktów korozji, jak i podłoża. Wskutek prawie równomiernego rozpuszczania różnych tlenków jego zużycie jest stosunkowo duże.

Części trawione w kwasie solnym wykazują lepszy stan powierzchni po wytrawieniu przy równocześnie mniejszym nawodorowaniu. Chlorki żelaza dają się łatwo zmywać z powierzchni. Czas trawienia w HCl (przy wszystkich pozostałych parametrach nie zmienionych) jest ok. 5-krotnie krótszy niż w przypadku kwasu siarkowego.

Niecałkowite wypłukanie jonów Cl^- z powierzchni, a zwłaszcza z zagłębień przedmiotu obrabianego może być przyczyną powstania ognisk korozji.

Kwas azotowy HNO_3 ($d = 1,42 \text{ g/cm}^3$, techniczny — ok. 63-proc., specjalny ok. 98-proc.) używany jest (po rozcieńczeniu) do trawienia magnezu i jego stopów. Stężony kwas azotowy jest stosowany jako składnik mieszanin trawiących lub polerujących (gelbryna do trawienia miedzi, woda królewska do trawienia niektórych gatunków stali stopowych). Do trawienia stali węglowych stosowany jest bardzo rzadko.

Kwas azotowy, zwłaszcza stężony, ma silne własności utleniające i wskutek tego wchodzi w skład licznych mieszanin do polerowania miedzi, mosiądzu, srebra i niektórych stali uszlachetnionych.

Aluminium nie ulega działaniu stężonego HNO_3 dzięki zdolności wytwarzania warstewki pasywnej. Reakcje z kwasem azotowym lub z mieszaninami, w których występuje on jako składnik, zachodzą z wydzieleniem dużych ilości tlenków azotu, dymów o barwie żółtobrunatnej, bardzo silnie trujących o silnym działaniu korozyjnym.

Kwas fluorowodorowy HF (ok. 40-proc.) ze względu na znaczną szkodliwość stosowany jest jedynie w specjalnych przypadkach, a mianowicie do rozpuszczania krzemionki i jej pochodnych w miejscach trudno dostępnych, jak zagłębienia, rysy, pory itp., skąd nie można ich usunąć mechanicznie, chemicznie lub w inny sposób.

Zazwyczaj stosowany jest 5-proc. roztwór wodny H_2F_2 , niekiedy używa się mieszaniny

składającej się z 10—20-proc. kwasu solnego z dodatkiem do 5% H_2F_2 .

Kwas fluorowodorowy przechowywany jest w naczyniach z gutaperki, gumy, ołowiu, tworzyw sztucznych odpornych na jego działanie. Kwas ten rozpuszcza tlenki metali oraz żelazo, aluminium, cynk, miedź i srebro.

Kwas chromowy H_2CrO_4 otrzymany przez rozpuszczenie CrO_3 w wodzie wykazuje silne własności trawiące, bardzo dobrze rozpuszcza tlenki metali, przy czym zaledwie minimalnie nadtrawia podłoże. Jest więc często stosowany jako materiał zastępczy zamiast HNO_3 tam, gdzie to jest możliwe.

Do trawienia stosowane są zazwyczaj zużyte kąpiele chromowe przed ich zobojętnieniem, ponieważ ze względu na cenę i regulamentację CrO_3 specjalne sporządzanie roztworów trawiących byłoby nieekonomiczne.

Kwas amidosulfonowy $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (białe kryształy dobrze rozpuszczalne w wodzie) jest w działaniu zbliżony do kwasu siarkowego. Jako ciało stałe jest dogodniejszy w stosowaniu, lecz znacznie droższy.

Kwas fluoroborowy HBF_4 stosowany jest do trawienia brązów.

Stosowanie do trawienia roztworów kwasu octowego, winowego, szczawinowego i innych lub ich soli odbywa się wyłącznie w wyniku zalecenia ich w procesie technologicznym i na ogół należy do rzadkości.

Kwas cytrynowy $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ w postaci 1,5—3,0-proc. roztworów jest stosowany w USA [9] do oczyszczania instalacji parowych; pH kwasu ustala się za pomocą amoniaku na 3,5—4,0 (co w przybliżeniu odpowiada odczynowi jednoamonowej soli kwasu cytrynowego). Trawienie przeprowadza się w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia. Powierzchnia stali wytrawionej w kwasie cytrynowym jest srebrzystobiała i zabezpieczona warstewką pasywną.

Alkalia. Trawienie glinu i jego stopów oraz w specjalnych przypadkach cynku przeprowadza się w 5—10-proc. roztworze NaOH. Trawienie to jest w przypadku podanych metali efektywniejsze niż przy użyciu kwasów, ponadto usuwa ewentualne resztki zanieczyszczeń tłuszczami.

Technika trawienia

Przedmioty poddawane trawieniu powinny być dokładnie odtłuszczone, w miarę możliwości poddane wstępnemu usunięciu produktów korozji w procesach mechanicznych (np. przy pomocy obróbki luźnym ścierniwem) lub chemicznych (zmiękczenie zgorzeliny w stopio-

nym NaOH z dodatkiem czynnika utleniającego lub redukującego) oraz opłukane. Najprostszym sposobem trawienia jest trawienie bezprądowe. Polega ono na zanurzeniu części do roztworu trawiącego o określonym składzie, stężeniu i w danej temperaturze na określony czas.

W procesie zautomatyzowanym przy produkcji taśm i drutów ich przesuw powoduje ruch kąpielii trawiącej. W innych przypadkach zaleca się bądź poruszanie przedmiotem, bądź też wywoływanie ruchu kąpielii, np. przez powolny przepływ sprężonego powietrza. Powoduje to dopływ świeżego roztworu do powierzchni wytrawianej oraz mechaniczne usuwanie produktów reakcji.

Zespoły lub większe podzespoły odrzwia się niekiedy w kabinach pod ciśnieniem ok. 0,5–0,6 MPa.

Od zwykłego trawienia bezprądowego bardziej efektywne jest trawienie elektrochemiczne — katodowe, anodowe lub przy pomocy prądu okresowo zmiennego (o okresowo zmienianym kierunku). Skład roztworów jest w tym przypadku taki sam, lecz mniejsze jest stężenie i znacznie krótszy czas trawienia ze względu na ewentualność przetrawienia powierzchni podłoża.

Trawienie katodowe podobnie jak odtłuszczenie katodowe sprzyja nawodorowaniu podłoża, natomiast nie powoduje jego wytrawienia. Odwrotne wyniki uzyskuje się przy trawieniu anodowym.

Stosowanie prądu okresowo zmiennego jest najkorzystniejsze, ponieważ zapobiega zarówno nawodorowaniu, jak i przetrwaniu. Niekiedy nawodorowanie przedmiotu zmniejsza się przez wprowadzenie do roztworu soli, np. miedzi, która przy trawieniu katodowym osadza się na podłożu w miejscach wytrawionych.

Nawodorowanie usuwa się przez ogrzewanie obrabianych przedmiotów w temp. 180–200°C przez odpowiedni czas — określany doświadczalnie.

Nawodorowaniu przedmiotów przy trawieniu częściowo zapobiega dodanie do roztworu trawiącego inhibitorów.

Inhibitory trawienia

Różna szybkość rozpuszczania tlenków metalu i metalu podłoża powoduje nierównomierność trawienia, wydzielanie zaś wodoru sprzyja powstawaniu omówionej uprzednio kruchości wodorowej, czyli obniżeniu własności mechanicznych metalu podłoża wskutek dyfundowania do jego sieci krystalicznej atomów wodoru.

W celu osłabienia wpływu tych niekorzystnych zjawisk — zapobiegania nierównomierności trawienia i nadmiernego nawodorowania podłoża — dodaje się do roztworów kwasów inhibitory, które niemal całkowicie hamują proces rozpuszczania podłoża, wskutek czego zmniejszają do minimum nawodorowanie.

Działanie inhibitorów trawienia nie jest ostatecznie wyjaśnione. Do obecnej chwili utrzymują się dwie podstawowe teorie:

1) *adsorpcyjna*, tłumacząca działanie inhibitorów tworzeniem się warstewki adsorpcyjnej inhibitora na powierzchni metalu, przez co rozpuszcza się tlenek metalu, na którym inhibitor nie jest adsorbowany;

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

Działanie inhibitorów wywierają związki organiczne, np. tiomocznik, i nieorganiczne, np. $SbCl_5$. Stopniowo coraz rzadziej stosuje się proste związki o stosunkowo słabym działaniu inhibitorującym. Bardzo dobre działanie inhibitorujące wykazują wielkocząsteczkowe związki zawierające w swoim składzie siarkę lub azot. Związki te są również bardziej odporne na działanie podwyższonej temperatury.

W Polsce produkuje się w Chemifarmie Chorzów—Maciejkowice inhibitory o bardzo skutecznym działaniu. Do trawienia w kwasie solnym można stosować Tardiol F (1 g/l) lub inhibitor LH 13 (0,8 ml/l). Do trawienia w kwasie siarkowym stosuje się Tardiol D (ze względu na małą rozpuszczalność roztwór nasycony w 20-proc. kwasie siarkowym), który jest odporny na działanie tego kwasu w temperaturach do 80°C.

Trawienie stali i żeliwa

Trawienie stali i żeliwa przeprowadza się w kwasie solnym lub siarkowym bez użycia lub z użyciem inhibitorów, w temperaturze otoczenia lub w temperaturze podwyższonej w przypadku H_2SO_4 . Trawienie zachodzi na ogół szybko. Produkty korozji bardziej odporne lub też stale o zawartości domieszek powyżej 5% wymagają trawienia specjalnego. Niekiedy wystarcza zmiękczenie zgorzeliny w stopionym NaOH z dodatkiem utleniaczy lub reduktorów. Po tej operacji schodzi ona łatwo zarówno pod działaniem czynników mechanicznych, jak i chemicznych. Metoda ta jest

wysoce opłacalna przy masowej produkcji wyrobów (np. bezpośrednio w hutach). W Polsce oczyszczanie w stopionym NaOH nie jest rozpowszechnione, bardziej odporne zanieczyszczenia usuwa się zazwyczaj przez trawienie w odpowiednio dobranej mieszaninie kwasów.

Często stosowane jest trawienie elektrochemiczne. Polega ono na bardziej intensywnym rozpuszczaniu wystających części powierzchni. Najczęściej stosuje się 5–40-proc. H_2SO_4 . Elektrody mają postać płyt ołowianych lub grafitowych.

Łatwość nawodorowania stali i żeliwa zmusza do trawienia anodowego, co z kolei grozi przetrawieniem powierzchni. Trawienie żeliwa jest trudniejsze od trawienia stali. Należy je przeprowadzać w możliwie najkrótszym niezbędnym czasie, aby nie dopuścić do odkrycia węgla i krzemionki rozpuszczonych w żeliwie. Powstający szlam można usunąć za pomocą czystej nylonowej szczoteczki, spłukując silnym strumieniem bieżącej wody. Następnie na okres kilkunastu sekund (do ukazania się pierwszych pecherzyków gazu) należy przedmiot zanurzyć ponownie do roztworu np. 10–15-proc. HCl z dodatkiem do 5% H_2F_2 w celu zaktywowania powierzchni żeliwa bez odkrycia węgla oraz rozpuszczenia ostrych krawędzi krzemionki w żeliwie.

Trawienie stali nierdzewnych i kwasoodpornych

Stale uszlachetnione są pokrywane galwanicznie rzadko. Zazwyczaj trawi się je dla poprawienia wyglądu lub wstępnie, np. przed

elektropolerowaniem. Trawienie ich jest trudniejsze ze względu na obecność dodatków stopowych odpornych na działanie kwasów.

Trawienie stali stopowych przeprowadza się w dwóch etapach — jako trawienie wstępne (w kwasie solnym lub siarkowym) oraz właściwe, polegające na trawieniu w mieszaninach odpowiednio dobranych kwasów o różnych stężeniach, niekiedy z dodatkiem soli ułatwiających trawienie. Zestawienie takich mieszanin wg Straschilla [10] podano w tabl. 4-13.

Intensywne trawienie stali kwasoodpornych lub nierdzewnych z równoczesnym uzyskaniem częściowego połysku można przeprowadzić w mieszaninach kwasowych z udziałem czynnika utleniającego. Przy następujących składach roztworów [10] uzyskuje się dobre wyniki trawienia (% obj.):

Woda	62	75	75	25
HCl	30	10	10	10
HNO ₃	8	5	5	22
		H ₂ SO ₄ 10	H ₃ PO ₄ 10	43
temp.	50°C	80°C	80°C	50°C

Trawienie elektrochemiczne stali stopowych należy przeprowadzać w kwasie siarkowym o stężeniu 50–100 g/l anodowo, w temp. 40–60°C, przy gęstości prądu ok. 20 A/dm². Czas trawienia zależy głównie od składu podłoża. W przypadku produktów korozji bardzo odpornych na trawienie elektrochemiczne w pojedynczych kwasach można stosować mieszaniny kwasów, przy czym są to zazwyczaj mieszaniny kwasu siarkowego z dodatkiem kwasu utleniającego (np. HNO₃).

Tablica 4-13. Trawienie chemiczne stali nierdzewnych. Składy roztworów i parametry pracy (wg Straschilla) (10)

Składniki roztworu i parametry pracy	Zawartość w mieszaninie, % obj.								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
H ₂ SO ₄ (1,84 g/cm ³), H ₃ PO ₄ (1,70 g/cm ³), HNO ₃ (1,42 g/cm ³), HCl (1,19), g/cm ³	15					6,25	5		
H ₂ F ₂ (45-proc.)		10	5	10	5				20 ± 5
CrO ₃ (kryst.), g/l		20	36		45				3 ± 1
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (kryst.), g/l	5		4	6		6,25	1–2	2%–11	3,5 + 1,5
FeCl ₃ (kryst.), g/l						6	6–7%		
FeF ₃ (kryst.), g/l								65	
Inhibitor, g/l					1			150	
H ₂ O, l	80	70	55	84	50	87			66
Temperatura, °C	60	60	20	30	45–60	otoczenia	60	20–60	75–100
Czas trawienia, min	do odrzwienia		30–90	20			do odrzwienia		

Warianty a i b stosować jako trawienie wstępne.

Wariant c nadaje się do trawienia zgorzelin.

Wariant d nadaje się w szczególności do trawienia grubej zgorzeliny (np. szwy rur itp.).

Warianty e—i do zastosowań specjalnych.

Po zakończeniu trawienia wszystkich gatunków stali i żeliwa obrabiane przedmioty należy dokładnie wypłukać i natychmiast przekazać do przeprowadzania dalszych operacji technologicznych. Jeśli części po trawieniu nie podlegają od razu dalszej obróbce, należy je wypłukać, zneutralizować ewentualne resztki kwasów przez krótkotrwałe zanurzenie w 1-proc. roztworze Na_2CO_3 , K_2O_3 lub Na_3PO_4 i po ponownym opłukaniu dokładnie wysuszyć. Części przeznaczone do przejściowego składowania należy pokryć środkami ochrony cząsteczkowej.

Części ze stali nierdzewnych po zakończeniu trawienia i opłukaniu dobrze jest pasywować w roztworze HNO_3 (1:1).

Trawienie miedzi i jej stopów

Miedź jako metal półszlachetny jest odporna na działanie rozcieńczonych kwasów nieutleniających, reaguje natomiast z kwasami utleniającymi, cyjankami i amoniakiem.

Produkty korozji miedzi są rozpuszczalne w 10-proc. kwasie siarkowym, jednakże trawienie takie nie jest wystarczające. Najbardziej efektywne trawienie uzyskuje się przy stosowaniu kwasu azotowego. Przebiega ono szybko, równomiernie, niestety z równoczesnym wydzielaniem znacznych ilości szkodliwych tlenków azotu.

Powierzchnia miedzi uzyskana w wyniku trawienia w rozcieńczonym kwasie azotowym nie ma wyglądu zbyt estetycznego, dlatego też najczęściej stosuje się kwas siarkowy z dodatkiem kwasu azotowego lub innych związków utleniających np. CrO_3 .

Wstępne trawienie przeprowadza się w roztworach bardziej rozcieńczonych, wytrawianie z połyskiem — w roztworach stężonych. Do mieszaniny kwasów siarkowego i azotowego dodaje się niekiedy kwas solny lub równoważną ilość jego soli sodowej.

Poniżej podano najbardziej typowe składy roztworów (roztwór 1- $\frac{1}{10}$ obj., roztwór 2 i 3- $\frac{1}{10}$ wag.) wstępnego trawienia miedzi i mosiądzu w temperaturze otoczenia

Roztwór 1	Roztwór 2	Roztwór 3
Woda 86	Woda 80	Woda 90
H_2SO_4 10	H_2SO_4 9,4	H_2SO_4 9,1
HNO_3 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10,6	CrO_3 0,9
HCl 1		

Trawienie przeprowadza się aż do całkowitego usunięcia produktów korozji.

Mosiądze można ponadto trawić w zużytych, kąpielach do chromowania, przeznaczonych do wymiany.

Roztwory do trawienia miedzi i mosiądzu z połyskiem różnią się od poprzednich głównie stężeniem składników. Wypróbowanym roztworem jest roztwór o następującym składzie:

HNO_3 stęż. — 1 l, H_2SO_4 stęż. — 1 l,
HCl stęż. — 10—20 ml lub NaCl 20—30 g.

Wzajemne stosunki objętościowe kwasów siarkowego, azotowego i solnego można zmieniać w szerokich granicach, np. od 1:2:5 do 5:1:1. Przedmioty uprzednio wytrawione wstępnie poddaje się kilkunastosekundowemu trawieniu z połyskiem. Zachodzi ono w temperaturze otoczenia. Podwyższenie temperatury przy trawieniu z połyskiem pogarsza jakość obrabianych przedmiotów. Zbyt długie przetrzymywanie w kąpeli nie tylko nie poprawia jakości powierzchni przedmiotów, ale prowadzi do utraty połysku i wystąpienia trudno usuwalnych plam.

Podobnie jak stal i żeliwo można wytrawiać elektrochemicznie w 10-proc. kwasie siarkowym przedmioty miedziane i mosiężne, miedź przy gęstości prądu 3—7 A/dm², a mosiądz przy 2—4 A/dm². Zwraca się uwagę na możliwość ich nawodorowania w czasie trawienia.

Trawienie niklu i jego stopów

Pod względem odporności chemicznej nikiel zbliżony jest do miedzi, dlatego też roztwory do wytrawiania jego i jego stopów są zbliżone w składzie do roztworów trawiących miedź. W skład ich wchodzi kwas siarkowy, azotowy, solny i woda, niekiedy kwas solny i kwas azotowy zastępuje się odpowiednią ilością ich soli. Zamiast kwasu azotowego można używać kwasu chromowego, dwuchromianu sodowego lub potasowego, np. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15—20 g/l w 13—15-proc. kwasie siarkowym.

Produkty korozji z podłoża niklowego usuwa się [10] w mieszaninie o składzie (% wag.)

H_2SO_4	10
HCl	7
HNO_3	1—5

Bardziej odporne na działanie kwasów produkty można usuwać w temperaturze otoczenia w roztworze bardziej stężonym o składzie (l)

H_2O	1
H_2SO_4	1,5
HNO_3	2,25
NaCl	30 g
Czas	1 min

Trawienie cynku i kadmu

Cynk i kadm zazwyczaj trawi się w rozcieńczonych kwasach, solnym 5—10-proc. lub siarkowym 2—7-proc. Trawienie należy przeprowadzać kilkakrotnie, zanurzając przedmiot na krótko przy stałej obserwacji jego powierzchni. Trawienie z równoczesnym częściowym wybliszczaniem zachodzi w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego (1:1) w ciągu kilku sekund.

Trawienie stopów cynku (znali) przeprowadza się w 1—2-proc. roztworze H_2SO_4 , w temp. 20—22°C, przez ok. 1—2 min. W tym przypadku należy stosować dość częstą wymianę kwasu. Przedmioty poddane trawieniu płucze się bardzo dokładnie w temperaturze nie odbiegającej od temperatury trawienia. Trawienie odlewów żalonych jest dość kłopotliwe ze względu na ich znaczną porowatość i możliwość pozostawiania w porach roztworów trawiących, stanowiących ogniska korozji.

Trawienie aluminium i jego stopów

W przypadku aluminium i jego stopów po odtłuszczeniu wstępnym powierzchnie metali wytrawia się w 5—10-proc. NaOH, w temp. 50—60°C, w ciągu 2—3 min. W przypadku aluminium zanieczyszczonego żelazem lub miedzią występuje w czasie trawienia zmiana barwy powierzchni ze srebrzystobiałej na szarą lub czarną. Rozjaśnianie należy przeprowadzać po całkowitym zakończeniu trawienia przez krótkotrwałe zanurzenie w 30-proc. HNO_3 .

Trawienie innych metali

Magnez i jego stopy oraz ołów trawi się w 10-proc. HNO_3 .

Cynę trawi się w kwasie fluoroborowym lub w 2—3% obj. kwasie azotowym lub solnym.

Srebro, stopy złota ze srebrem trawi się w kwasie azotowym, a *stopy złota z miedzią* w kwasie siarkowym.

Aktywacja

Aktywacją, dotrawianiem lub dekapowaniem nazywa się ostateczne usuwanie cienkich filmów tlenkowych, jakie mogły się utworzyć w czasie obróbki przygotowawczej metalu, a których usunięcie jest niezbędne dla osiągnięcia właściwej przyczepności powłoki galwanicznej do podłoża. Jest to ostatnia operacja poprzedzająca nakładanie właściwej powłoki.

W większości przypadków aktywacja polega na krótkotrwałym zanurzeniu przedmiotu

obrabianego do 10—15-proc. kwasu siarkowego. W przypadku stali wysokowęglowych hartowanych lub żeliwa konieczne jest niekiedy krótkotrwałe (do pokazania się pierwszych pęcherzyków gazu) trawienie anodowe w stężonym kwasie siarkowym ($d_{\min} = 1,6 \text{ g/cm}^3$, tj. powyżej 72-proc.). Po szybkim, lecz dokładnym, opłukaniu przedmiotu przenosi się go do właściwej kąpeli w celu naniesienia odpowiedniej powłoki galwanicznej.

Jeśli osadzanie powłoki ochronno-dekoracyjnej odbywa się w kąpeli cyjankowej (miedziowanej, cynkowanie, kadmowanie), aktywację można przeprowadzać w 5—10-proc. roztworze cyjanku sodowego lub potasowego. W tym przypadku przenosi się przedmioty do kąpeli cyjankowej bez opłukania, a wprowadzony na przedmiocie cyjanek wyrównuje częściowo ubytek cyjanku w kąpeli.

Wyposażenie trawialni

Małe wanny do trawienia i aktywacji, w których temperatura roztworu nie przekracza 50—60°C, można wykonywać z winiduru o grubości 8—10 mm. Wanny takie z zewnątrz są dodatkowo wzmacniane włóknem szklanym nasyconym żywicą poliestrową.

Zbiorniki większe są to zazwyczaj wanny stalowe wyłożone wewnątrz tworzywem kwasoodpornym. Wanny przemysłowe duże są wykonane z betonu i wyłożone wewnątrz specjalną glazurą. Wanny powinny być zaopatrzone w wyciągi, przenośniki, osprzęt elektryczny (jeśli przeprowadza się w nich trawienie elektrochemiczne), itp. Elektrody stanowią płyty ołowiane lub grafitowe.

f. Odtłuszczenie z równoczesnym odrdzewianiem i aktywacją

Od wielu lat w przodujących w dziedzinie galwanotechniki krajach (USA, W. Brytania, RFN) w zakładach przemysłowych stosuje się kąpiele bardzo dokładnie odtłuszczające, w których następuje równoczesne usuwanie produktów korozji i aktywacja powierzchni.

Kąpiele takie opracowano również w Polsce [11]. Jedną z nich do oczyszczania stali jest kąpiel o składzie: NaOH 100—240 g/l, $C_6H_{11}O_7Na$ 100—240 g/l. Kąpiel pracuje w temp. 80—90°C, zarówno przy oczyszczaniu powierzchni bezprądowo, jak i elektrochemicznie; gęstość prądu wynosi 5—10 A/dm². Oczyszczanie trwa od kilkudziesięciu sekund do kilku minut, przy czym cała operacja oczyszczania zachodzi w jednej wannie.

Silnie alkaliczny roztwór usuwa tłuszcze, a dodatek substancji kompleksotwórczej powoduje usuwanie produktów korozji oraz aktywację powierzchni. Rezultaty oczyszczania podaną metodą są szczególnie dobre przy stosowaniu prądu stałego okresowo zmienianego. Uzyskana w wyniku oczyszczania powierzchnia ma charakterystyczny wygląd, bardzo trudny do osiągnięcia innymi metodami.

Ponieważ kąpiel jest kosztowna, stosuje się ją albo w końcowej operacji normalnego procesu technologicznego przed pokrywaniem galwanicznym, albo też do oczyszczania części specjalnie drogich, czy też wymagających szczególnie dobrego oczyszczenia.

Części oczyszczone w podanej kąpieli i oplukane nadają się do pokrywania galwanicznego, przy czym przyczepność powłoki do tak przygotowanego podłoża jest znakomita [12]. Kąpiel neutralizowana jest w sposób nietypowy [13]. Roztwory glukonianowe wymagają specjalnych zabiegów przy neutralizacji.

g. Ocena czystości powierzchni

Właściwą przyczepność powłoki do podłoża można uzyskać wyłącznie na czystej, wolnej od tłuszczów i produktów korozji powierzchni. O ile usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni obrabianego przedmiotu nie stanowi samo w sobie problemu, o tyle ocena stopnia czystości i przygotowania powierzchni do dalszych operacji jest trudna, a niekiedy wręcz kłopotliwa. Przykładem może tu być powierzchnia polerowanego mosiądzu, która nawet bardzo dokładnie odtłuszczona zachowuje się jakby była pokryta cienkim filmem tłuszczowym. Dopiero energiczne środki trawiące wykazują bezpodstawność przypuszczenia, że powierzchnia była tłusta.

Dotychczasowe metody oceny czystości powierzchni [8] odnoszą się bądź jedynie do określenia stopnia jej odtłuszczenia (metody: wagowa, żelazicyjankowa, fuksynowa, fluorescencji, kontaktowego osadzania metali, przerw wodnych, oznaczania pozostałości promieniotwórczych zanieczyszczeń), bądź też do stwierdzenia braku produktów korozji.

Opracowane bardziej uniwersalne metody łącznej oceny nieobecności różnych zanieczyszczeń [8] są dość skomplikowane i stosuje się je częściej w procesach badawczych niż w praktyce warsztatowej.

Ocenę czystości powierzchni utrudnia fakt, że od chwili oczyszczenia do nałożenia powłoki ochronno-dekoracyjnej powierzchnia jest

aktywna i w ciągu bardzo krótkich nawet odstępów czasu reaguje bądź to z roztworem, którym jest zwilżona, bądź z gazami znajdującymi się w otaczającej atmosferze. Każdy więc przedmiot kontrolowany tymi metodami należy traktować jako osobne indywidualium.

Kierując zainteresowanych do prac źródłowych [8, 12], poniżej omówiono zalety i wady metody tzw. przerw wodnych, stosowanej najczęściej w galwanizerniach z powodu braku innych metod lepszych.

Jest to metoda najprostsza, najkrótsza i najczęściej stosowana w praktyce zwłaszcza przemysłowej. Opiera się na założeniu, że na oczyszczonej i oplukanej powierzchni w miejscach wolnych od zanieczyszczeń tłuszczowych pozostaje ciągła warstewka wodna, w miejscach zaś niecałkowicie odtłuszczonych następuje jej przerwanie. W rzeczywistości jednak, nierównomierne zwilżenie powierzchni wodą może rzeczywiście świadczyć o niezadowalającym jej odtłuszczeniu, dobre zaś pokrycie warstewką wodną absolutnie nie daje podstaw do przypuszczenia, że powierzchnia oczyszczona jest w sposób właściwy. Na ocenę efektu oczyszczenia powierzchni w tym przypadku mogą wpływać pozostałości substancji hydrofilowych (zwilżaczy). Stwierdzono np. niejednokrotnie, że przerwanie warstewki wodnej następuje dopiero po zastosowaniu wody gorącej, oraz że bardzo długie płukanie może niedopuszczyć do jej przerwania, pomimo że pewne obszary powierzchni nie są należycie odtłuszczone. Również śladowe ilości mydeł powstałych z kwasów tłuszczowych nie dopuszczają do utworzenia się przerw wodnych.

Obecność niezmiernie cienkich hydrofilowych warstewek tlenkowych, siarczkowych lub gazowych wpływa na utrzymywanie się warstewki wodnej, zwłaszcza przy znacznej grubości tej ostatniej.

Na ocenę czystości powierzchni tą metodą może wpływać rozmiar, kształt przedmiotu i szybkość odparowywania z niego wody. Dodatkową wadą metody jest możliwość tworzenia w sprzyjających warunkach mostków nad niewielkimi obszarami niezupełnie dokładnie oczyszczonymi. Nieco dokładniejsze wyniki można uzyskać, modyfikując tę metodę w ten sposób, że na przedmiocie po jego zaktywowaniu w kwasie wytwarza się możliwie najcieńszą warstewkę wodną. Przerwanie warstewki przed upływem 60 s świadczy o obecności na powierzchni substancji hydrofobowych.

Literatura

1. Graham A. K.: Electroplating engineering handbook. 3rd ed. Reinhold Publishing Corporation New York 1971.
2. Spring S.: Metal cleaning. New York. Reinhold Publishing Corporation 1963.
3. Dettner H. W., Elze J.: Handbuch der Galvanotechnik. Bd. 1. München. Carl Hanser Verlag 1964.
4. Pöllack A., Westphal P.: Metall-Reinigung und Entfettung. Saugau/Württemberg (RFN). Eugen G. Leuze-Verlag 1961.
5. Machu W.: Oberflächenvorbehandlung von Eisen und Nichteisenmetallen. Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft 1954.
6. ASTM. Recommended Practice for Preparation for Electroplating of: Low-Carbon Steel B-183-72, High-Carbon Steel B-242-71, Stainless Steel B-254-70, Copper and Copper Base Alloys B-281-72, Zinc Base Die Castings B-252-69, Aluminium Alloys B-253-73.
7. PN-75/C-88025 Trójchloroetylen techniczny.
8. Kolanko Z.: *Prace IMP* 1966, 14, (2) (3).
9. Citric Acid. TB-78 Pfizer.
10. Straschill M.: Neuzeitliches Beizen von Metallen. Saugau/Württemberg (RFN). Eugen G. Leuze-Verlag 1962.
11. Kolanko Z., Żak T.: *Prace IMP* 1963, 42 (4) 41. Patent 71289, PL.
12. Kolanko Z., Sękowski S., Żak T.: Wpływ przygotowania powierzchni na przyczepność powłok galwanicznych. Referat na III Międzynarodowym Kongresie Korozji Metali, Moskwa 1966.
13. Patent 111605, PL.

Polerowanie chemiczne i elektrochemiczne

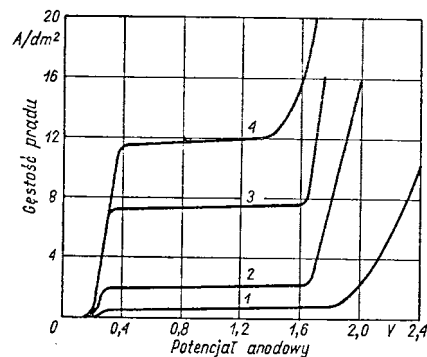
prof. dr hab. inż. Tadeusz Zak

a. Wiadomości ogólne	110
b. Specyfika technologii polerowania elektrolitycznego i chemicznego	111
c. Polerowanie miedzi i stopów	112
d. Polerowanie aluminium i stopów	113
e. Polerowanie stali	115
Literatura	117

a. Wiadomości ogólne

Metale lub ich stopy zanurzone w odpowiedniej kąpeli, w dobranych warunkach elektrycznych i temperaturze, mogą rozpuszczać się na anodzie w ten sposób, że powierzchnia ich zostanie wygładzona i wybliszczona. Proces ten nosi nazwę *polerowania elektrolitycznego*. Podobny efekt można osiągnąć, gdy zamiast umieszczenia metali (lub stopów) na biegunie dodatnim wprowadza się do kąpeli odpowiednie środki utleniające. W takim przypadku zachodzić będzie *polerowanie chemiczne*.

Oba te procesy mają charakter elektrochemiczny, który nie jest jeszcze ostatecznie wy-

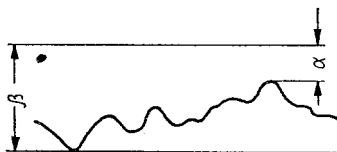


Rys. 5-1. Krzywe polaryzacji anody w kąpeli do polerowania o stężeniu
1 — 1510 g/l, 2 — 970 g/l, 3 — 583 g/l, 4 — 260 g/l

jaśniony. Proces polerowania elektrolitycznego polega na selektywnym rozpuszczaniu nierówności powierzchni anody; po raz pierwszy został on opisany w 1911 r. (Szpitalski [1]). Patent ten dotyczył wybliszczania srebra w roztworze cyanków. Elektrochemiczny opis zjawiska podał Jacquet [2] w latach 1935—1936. Prace Jacqueta dotyczyły polerowania miedzi w roztworach kwasu ortofosforowego, przy czym zauważył on charakterystyczną zależność między potencjałem a gęstością prądu na anodzie. Jak widać z wykresu na rys. 5-1, wszystkie krzywe polaryzacji mają wyraźny odcinek poziomy w obszarze potencjałów anodowych 0,4—1,5 V, przy czym gęstość prądu odpowiadająca temu potencjałowi waha się w bardzo wąskich granicach i dla roztworów bardziej wycieńczonych jest coraz większa. Ten charakterystyczny odcinek poziomy odpowiada procesowi elektrolitycznego polerowania anody i zachodzi, jak widać z rysunku, w ściśle określonych warunkach.

Prace Jacqueta i Edwardsa (3,4) wyjaśniły mechanizm procesu polerowania elektrolitycznego; można przyjąć, że zachodzi on wtedy, gdy powierzchnia anody pokryje się cienką lepka warstewką o większym oporze elektrycznym niż opór elektryczny kąpeli. Jak pokazano na rys. 5-2, odległości między „wierzchołkami nierówności” powierzchni i końcem warstewki są mniejsze niż między wgłębieniami i końcem warstewki, tak więc opór e-

lektryczny na drodze do wierzchołków jest mniejszy niż na drodze do wgłębień. Z tego też powodu natężenie prądu płynącego do wierzchołka jest większe niż natężenie prądu



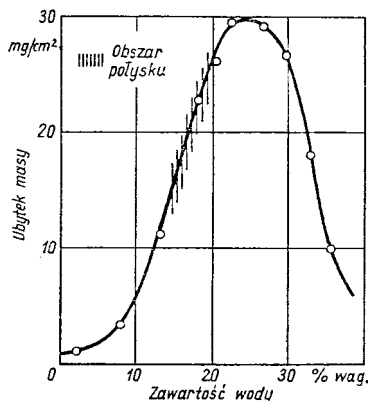
Rys. 5-2. Rozkład warstwy dyfuzyjnej przy polerowaniu anodowym
 α — odległość od szczytu nierówności do końca warstewki, β — odległość od wgłębienia nierówności do końca warstewki

płynącego do wgłębienia, a więc przede wszystkim zachodzi rozpuszczanie się wierzchołka. Takie selektywne rozpuszczanie prowadzi właśnie do wygładzania mikronierówności powierzchni.

Problem formowania się warstewki przyanodowej jest znacznie bardziej skomplikowany niż przypuszczano pierwotnie i zależy od wielu czynników fizycznych i chemicznych. Szczegółowe badania tego zjawiska przeprowadził Edwards [3,4], przy czym okazało się, że istotną rolę odgrywają tu tzw. akceptory przyjmujące jony metalu wychodzące z sieci krystalicznej. Badania te tłumaczą między innymi stosunkowo krótką żywotność kąpeli do polerowania elektrolitycznego, w których w miarę przebiegu procesu zachodzi związanie prawie wszystkich akceptorów przez rozpuszczający się metal na anodzie. Zjawisko to jednak nie może być uogólnione, ponieważ np. miedź można polerować w H_3PO_4 aż do całkowitego nasycenia roztworu.

Należy również wspomnieć o teorii pasywacji, zgodnie z którą rozpuszczałyby się wierzchołki nierówności, pozostając cały czas w stanie aktywnym, a zagłębienia byłyby spasywowane [15]. Istnienie obok siebie obszarów pasywnych i aktywnych jest możliwe, gdy otaczające środowisko ma małą przewodność elektryczną [16].

Polerowanie chemiczne zachodzi wówczas, gdy rozpuszczanie następuje przez warstwę przypowierzchniową. Wytworzona warstewka umożliwia zróżnicowanie szybkości rozpuszczania się zagłębień i wzniesień powierzchni, przy czym, jak wynika z rys. 5-3, szybkość ta zwiększa się przy zawartości wody do ok. 15—20% obj. w zakresie powierzchni blyszczących do ok. 25% obj. w zakresie trawienia, po czym spada. Na podstawie tego wykresu należałoby przyjąć, że w zagłębieniach wars-



Rys. 5-3. Szybkość rozpuszczania mosiądzu 63 w kąpeli typu Battelle [17] w zależności od zawartości wody
 temp. 20°C, czas zabiegu 10 min, skład roztworu: HNO_3 ($d = 1,5$ g/ml) — 10% obj., H_3PO_4 ($d = 1,75$ g/ml) — 60% obj., $(CH_3CO)_2O$ — 30% obj.

two dyfuzyjna jest uboższa w wodę (wolniej się rozpuszcza) niż na mikrowzniesieniach. Zjawisko takie w stężonych kąpielach rzeczywiście występuje, ponieważ wskutek słabszego ruchu cieczy w mikrozagłębieniach jest większe stężenie rozpuszczonych jonów metalu i aktywność wody jest mniejsza [18].

Teoria ta jak już powiedziano, stosuje się do kąpeli o dużym stężeniu, jednak nie tłumaczy działania kąpeli rozcieńczonych, które są stosowane w wielu technologiach.

Na podstawie tego krótkiego przeglądu można stwierdzić, że brak jest jednolitej teorii wyjaśniającej całokształt zjawiska polerowania elektrolitycznego, chociaż niektóre technologie polerowania dają się stosunkowo dość dobrze interpretować teoretycznie.

b. Specyfika technologii polerowania elektrolitycznego i chemicznego

Niemechaniczne wygładzanie i wybliszczanie powierzchni metali i stopów prowadzi do otrzymania powierzchni o innym charakterze niż przy stosowaniu procesów mechanicznych.

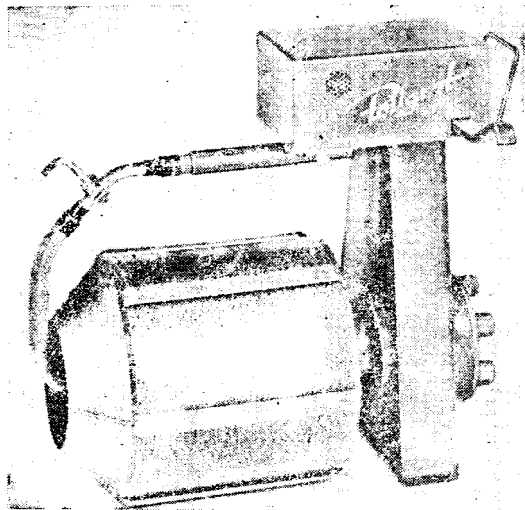
Wskutek elektrolitycznego lub chemicznego polerowania obnażony zostaje metal nie skażony zgniotem powierzchniowym. Po polerowaniu elektrolitycznym gładkość powierzchni pewnych metali może być większa niż gładkość po polerowaniu mechanicznym, jednak dekoracyjny wygląd powierzchni nie zawsze odpowiada warunkom przyjętym dla powierzchni polerowanych mechanicznie. Metodę polerowania elektrolitycznego lub chemicz-

nego można rozpatrywać jako zabieg wykończający (np. obróbkę stali kwasoodpornej) lub zabieg wstępny (np. polerowanie aluminium). W przypadku zabiegu wykończającego otrzymuje się powierzchnię wykazującą specyficzne własności, jak: duży współczynnik odbicia światła lub mały współczynnik tarcia (np. stalowe koła zębate). Stosowanie polerowania elektrolitycznego przed pokrywaniem powłokami galwanicznymi powoduje lepszą przyczepność tych powłok do metalu podłoża, a np. w przypadku chromowania stali — lepszą zdolność krycia. Polepszanie zdolności krycia w przypadku chromowania jest powodowane zmniejszeniem rzeczywistej powierzchni (przez zlikwidowanie mikronierówności), a przez to zwiększeniem efektywnej gęstości prądu, co — jak wiadomo — wpływa bezpośrednio na zdolność krycia.

Ze względu na złożony charakter procesów elektrodowych nie wszystkie typy powierzchni metali dają się polerować z jednakowym powodzeniem. Ogólnie należy przyjąć, że dobre efekty można osiągnąć, gdy struktura jest jednorodna i drobnoziarnista. Metal polerowany nie powinien zawierać wtrąceń niemetalicznych, zawalców i innych niejednorodności. Polerowanie faz bogatych w ołów, krzem lub fosfor następuje zwykle duże trudności. W przypadku plastycznej obróbki na zimno, gdy zaszło zbyt duże odkształcenie w

jednym tylko etapie obróbki, albo gdy zastosowano niewłaściwe wyżarzanie lub przetrwanie bądź odwęglanie powierzchni, nie udaje się osiągnąć właściwego efektu polerowania. Również trudno jest uzyskać dobre wyniki na materiale walcowanym, gdy walce były zanieczyszczone brudnym olejem.

Polerowanie elektrolityczne na wieszakach nie wymaga specjalnych urządzeń różniących się w sposób istotny od urządzeń używanych np. przy chromowaniu. Stosuje się na ogół wanny z blachy stalowej, wyłożone ołowiem albo też wanny z blachy kwasoodpornej. Do polerowania drobnicy, w szczególności ze stali kwasoodpornej, stosuje się ostatnio z powodzeniem specjalne bębny wykonane z tytanu, który w określonych technologiach warunkach ulega pasywacji, przy czym warstwa pasywna jest wystarczająco przewodząca, aby doprowadzać prąd do polerowanych przedmiotów. Jedno z takich prostszych urządzeń, produkcji firmy Elektrolyse-Poligrat-Gesellschaft, przedstawiono na rys. 5-4. Procesy elektrochemiczne wymagają dobrej wentylacji, a procesy chemiczne — specjalnych wyciągów, najczęściej okapowych. Temperatura pracy kąpeli stosowanych na skalę przemysłową wynosi najczęściej 50—95°C. Polerowanie niektórych metali wymaga poruszania szyny anodowej. Katody stosuje się zwykle ołowiane, ze stali kwasoodpornej lub miedzi.



Rys. 5-4. Bęben Poliquick do polerowania elektrolitycznego drobnicy, produkcji Elektrolyse-Poligrat-Gesellschaft
maksymalna wielkość wsadu 20 dm³, pobór prądu o napięciu 16 V i natężeniu 150 A, powierzchnia maksymalna jednej części 0,3 dm², maksymalna długość 40 mm, minimalny przekrój części 1,6 mm, masa bębna 11 kg

c. Polerowanie miedzi i stopów

Polerowanie elektrolityczne

Polerowanie elektrolityczne miedzi opisano najdawniej [2] i można je prowadzić dwiema zasadniczymi metodami. W metodzie najstarszej, opierającej się na roztworach wodnych kwasu ortofosforowego, stosuje się małe gęstości prądu, ale w bardzo wąskim zakresie wartości. W metodach nowszych, opierających

	Kąpiel 1 % obj.	Kąpiel 2 g/l
<i>Składniki kąpeli</i>		
kwas ortofosforowy	95	1200—1300
($d = 1,65 \text{ g/cm}^3$)	5	—
alkohol butylowy	—	120
bezwodnik chromowy	—	—
<i>Parametry pracy</i>		
temperatura, °C	20	70
gęstość prądu, A/dm ²	2,5	60—100
czas polerowania, s	180—300	10—60
napięcie, V	1,7—1,9	—
gęstość kąpeli, g/cm ³	—	1,60—1,61

się na mieszaninach kwasu ortofosforowego z wyższymi alkoholami lub z bezwodnikiem kwasu chromowego, stosuje się duże gęstości prądu, ale za to w o wiele szerszym zakresie. Powyżej podano skład dwóch typowych kąpeli i parametry ich pracy.

Obie kąpiele nadają się również do polerowania jednofazowych stopów miedzi. Są one wystarczająco trwałe, a pierwsza z nich może praktycznie pracować do nasycenia. Stosując katody miedziane w kąpeli 1 można osiągnąć znaczną regenerację miedzi, gdyż wydziela się ona na katodach. W miarę zużywania się kąpeli odlewa się jej 20—30% obj. i uzupełnia świeżym roztworem.

Kąpiel 1 nadaje się do polerowania przedmiotów o kształtach nieskomplikowanych, a kąpiel 2 — do obróbki przedmiotów o kształtach złożonych. Trwałość tej kąpeli można zwiększyć, umieszczając katody w przeponie z czystym H_3PO_4 , dzięki czemu osadzająca się katodowo miedź nie ulega chemicznemu rozpuszczaniu przez kwas chromowy. Rozpuszczanie miedzi powoduje redukcję chromu z szóstego stopnia utlenienia na trzeci, którego nadmierne stężenie obniża własności polerujące kąpeli.

W przypadku polerowania elektrolitycznego miedzi lub mosiądzu przed następującym niklowaniem po opłukaniu należy zaktywować powierzchnię miedzi przez zanurzenie w roztworze o następującym składzie (% obj.)

kwas siarkowy	10
kwas szczawiowy	1
woda	89
czas aktywacji	30 s—1 min

Wanny do polerowania elektrolitycznego w kąpeli 1 wykonuje się z winiduru, a zawieszki z miedzi lub mosiądzu. Zawieszki powinny być izolowane masą igelitową. Przy polerowaniu w kąpeli 1 nie jest konieczne stosowanie wyciągu, należy jednak przykrywać wannę, gdy kąpiel nie pracuje. Natomiast polerowanie w kąpeli 2 wymaga stosowania wyciągu.

Polerowanie chemiczne

Polerowanie chemiczne miedzi i stopów prowadzi się w kąpielach, w których rolę utleniającej anody odgrywa środek utleniający, np. kwas azotowy. Proces ten jest znany od 1948 r. [5] i znalazł zastosowanie w pewnych gałęziach przemysłu. Tak jak i w przypadku polerowania elektrolitycznego można polerować w zasadzie jednofazowe stopy miedzi. Polerowanie chemiczne nie daje tak dobrych wyników jak polerowanie elektrolityczne [6],

można jednakże osiągnąć zadowalające wygładzenie i wybliszczenie powierzchni stosując tę technologię przed pokrywaniem niklem wyrównującym z polyskiem. Do chemicznego polerowania stosuje się następujące kąpiele:

	Kąpiel 1 % obj.	Kąpiel 2 % obj.
<i>Składniki kąpeli</i>		
kwas ortofosforowy ($d = 1,7 \text{ g/cm}^3$)	50	25
kwas octowy lodowaty	30	60
kwas azotowy stęż. ($d = 1,42 \text{ g/cm}^3$)	20	15
<i>Parametry pracy</i>		
temperatura, °C	70	55
czas polerowania, s	120	5—120

Podczas polerowania należy poruszać przedmiotami. W procesie tym obficie wydzielają się tlenki azotu, czemu wg nowszych informacji ma zapobiegać dodatek polifosforanu amonowego [20]. Wanny do polerowania w kąpeli 1 muszą być wykonane ze stali kwasoodpornej i zaopatrzone w wyciąg okapowy. Wanny do polerowania w kąpeli 2 mogą być wykonane ze stali kwasoodpornej lub twardego winiduru i zaopatrzone w wyciąg szczelinowy. Kąpiele obu typów należy przykrywać, gdy nie pracują. Do polerowania używa się zawieszek lub koszy ze stali kwasoodpornej.

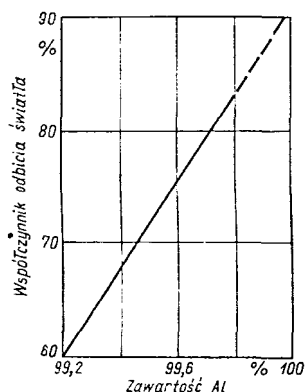
Konserwacja kąpeli obu tych typów polega na uzupełnianiu ich dymiącym kwasem azotowym oraz — w miarę odparowywania — świeżym roztworem według podanej receptury.

d. Polerowanie aluminium i stopów

Polerowanie elektrolityczne

Polerowanie elektrolityczne aluminium jest najstarszym zastosowaniem przemysłowym tej metody. Już przed drugą wojną światową polerowano w ten sposób lustra reflektorów [7]. Od tego czasu opisano i opatentowano dziesiątki różnych metod polerowania, z których stosunkowo wiele zastosowano w produkcji. W zasadzie przy polerowaniu elektrolitycznym aluminium obowiązują te same kryteria co i przy polerowaniu elektrolitycznym miedzi, z tym że ostateczny wynik polerowania zależy przede wszystkim od czystości polerowanego tworzywa. Wykres na rys. 5-5 ilustruje tę zależność. Tak więc dla otrzymania dobrych wyników polerowania konieczne jest specjalnie do tego celu produkowane tworzywo. Jedyną domieszką stopową nie przeszkadzającą w otrzymaniu wysokiego stopnia odbicia światła białego (ponad 85%) jest magnez. Stopy alumi-

nium (99,99% Al) z magnezem (1,0—2,5%) poleruje się bardzo dobrze pod warunkiem, że ziarno krystaliczne jest bardzo drobne.



Rys. 5-5. Zależność współczynnika odbicia światła od czystości polerowanego aluminium

Do polerowania używa się w zasadzie kąpeli alkalicznych i kwaśnych, przy czym kąpiele alkaliczne stosuje się do wstępnego polerowania przed właściwym wybliszczaniem w kąpeli kwaśnej. Z wielu kąpeli kwaśnych, pracujących z dobrymi wynikami w przemyśle, można wymienić następujące:

	Kąpiel 1 g/l	Kąpiel 2 g/l
Składniki kąpeli		
kwas siarkowy	1200—1300	47
bezwodnik chromowy	20	65
kwas ortofosforowy	—	760
woda	—	138
Parametry pracy		
temperatura, °C	95	83—100
anodowa gęstość prądu, A/dm ²	30—70	5—75
napięcie, V	12	10—12
czas polerowania, s	30—150	30—180

Wanny do polerowania powinny być wyłożone twardym ołowiem i zaopatrzone w wyciąg szczelinowy.

Konserwacja kąpeli 1 polega na dodawaniu CrO₃, konserwacja kąpeli 2 — na utrzymaniu stałej lepkości. Lepkość ta zwiększa się w miarę wzbogacania się w rozpuszczone podczas polerowania aluminium. W miarę wzrostu stężenia Al w kąpeli, należy dodawać wody do celu utrzymania stałej lepkości. W praktyce jednak odlewa się pewną ilość zużytej kąpeli i uzupełnia kąpielą świeżą. Kąpiel 2 jest wprawdzie droższa, ale nadaje się do polerowania dużo większego asortymentu stopów Al niż kąpiel 1.

Polerowanie chemiczne

Polerowanie chemiczne aluminium opiera się na zasadach podobnych do polerowania miedzi, przy czym rolę utleniającą spełnia tu najczęściej kwas azotowy. Proces ten opisywany wielokrotnie opatentowało wielu autorów. Jedną z najstarszych i dotychczas stosowanych kąpeli, oparta na kwasach azotowym i fosforowym, została szczególnie przebadana [9]. Druga z nich opiera się na roztworze wodorofluorku amonowego i kwasie azotowym, jednakże dla stosowania jej w skali przemysłowej potrzeba bardzo czystego aluminium i konieczne jest ściśle przestrzeganie warunków pracy [10]. Składniki i parametry pracy kąpeli opartej na kwasie fosforowym są następujące:

Składniki kąpeli, ml	
kwas ortofosforowy ($d = 1,7 \text{ g/cm}^3$)	470
kwas siarkowy stęż. ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$)	85
kwas azotowy stęż. ($d = 1,42 \text{ g/cm}^3$)	42
azotan miedźlowy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, g	5
kwas borowy, g	5

Parametry pracy	
temperatura, °C	100—115
czas polerowania, s	30—120

Dobry efekt polerowania osiąga się stosując ten zabieg kilkakrotnie, przy czym po każdym polerowaniu przedmiot należy opłukać i osadzoną kontaktowo na powierzchni miedź rozpuścić w kwasie azotowym ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$).

W miarę zużywania się kąpeli należy uzupełniać ją stężonym kwasem azotowym i kwasem borowym. Objętość kąpeli w miarę upływu czasu maleje wskutek odparowywania i wynoszenia cieczy na przedmiotach polerowanych, należy więc ją uzupełniać roztworem świeżym. Najekonomiczniejsze warunki pracy osiąga się, stosując polerowanie dwuetapowe, tj. wstępne polerowanie w częściowo użytym roztworze i wybliszczanie w roztworze świeżym. Całkowitej regeneracji kąpeli się nie stosuje.

Wanny do polerowania chemicznego powinny być wykonane ze stali kwasoodpornej i zaopatrzone w wyciąg okapowy, a wydzielające się podczas polerowania tlenki azotu pochłaniane przez absorber. Absorber wykonuje się z materiału ceramicznego, w którym roztwór alkaliczny przepompowuje się w przeciwną stronę do płynących gazów. Hoechst sugeruje możliwość zmniejszenia wydzielania tlenków azotu przez dodatek polifosforanu amonowego [20].

Dobre wyniki polerowania uzyskać można tylko na aluminium nie zawierającym zanieczyszczeń lub dodatków stopowych. Obowią-

zują tu te same kryteria co w przypadku polerowania elektrolitycznego, przy czym proces ten umożliwi osiągnięcie lepszych wyników dla części drobnych oraz bardzo profilowanych.

e. Polerowanie stali

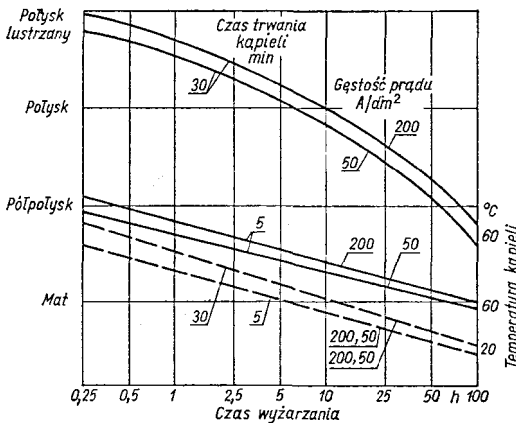
Polerowanie elektrolityczne

Elektrolityczne polerowanie stali można prowadzić w różnych kąpielach, jednakże stosowanie tego procesu na skalę przemysłową wy-

maga elektrolitu składającego się z mieszaniny kwasu siarkowego i fosforowego [11]. Proces ten zastosowano w zasadzie dopiero podczas drugiej wojny światowej dla różnych gatunków stali węglowych i stopowych. Najlepsze wyniki techniczne i ekonomiczne osiągnięto dla stali kwasoodpornych, których polerowanie mechaniczne jest bardzo uciążliwe. Tworzywo polerowane powinno spełniać wymagania stawiane i opisane uprzednio dla miedzi i aluminium, tj. powinno być możliwie jak najbardziej drobnoziarniste.

Obróbka cieplna stali austenicznych wywiera istotny wpływ na wynik polerowania. Na rys. 5-6 przedstawiono wpływ czasu wyżarzania w temp. 650°C na wynik polerowania. Jak widać, jakość powierzchni ulega pogorszeniu w miarę przedłużania czasu wyżarzania i następującego wydzielania się węglików. Gdy zabieg ten trwa krótko (np. przy spawaniu), można przy podwyższeniu temperatury kąpeli, gęstości prądu i czasu polerowania oraz usunięciu warstwy o grubości 100—400 μm uzyskać bardzo dobre wyniki polerowania. Ze względu na stosunkowo wysoką cenę kąpeli i intensywne parametry technologiczne wprowadzenie tej technologii musi poprzedzić bardzo dokładna analiza ekonomiczna.

Trwałość kąpeli do polerowania stali węglowych jest stosunkowo mała i waha się od 100 do 180 A·h/l. W wielu jednak przypadkach korzyść zastosowania tej technologii jest bezsporna i to zarówno dla ostatecznego wy-



Rys. 5-6. Zależność wyników polerowania elektrolitycznego stali kwasoodpornej od czasu wyżarzania w temp. 650°C (19)

Tablica 5-1. Skład i warunki pracy kąpeli do elektrolitycznego polerowania stali

Składniki i parametry pracy kąpeli	Rodzaj stali				
	węglowe i niskostopowe			węglowe ^{3*)} i stopowe	węglowe i wysokostopowe
Składniki kąpeli, % wag.	1	2	3	4	5
kwas ortofosforowy	77	70	65	88	40
kwas siarkowy	9	—	15	—	40
bezwodnik chromowy	8	14	6	10	3
woda	6	16	14	2	17
Parametry pracy					
gęstość w temp. 20°C · g/cm ³	1,6—1,7	1,76 ^{*)}	1,74	1,9 ^{*)}	1,65
lepkość, mPa · s	8—20	17 ^{*)}	—	134 ^{*)}	—
gęstość prądu, A/dm ²	40—50	50—70	—	5—10	80—100 ^{2*)}
napięcie na sznycach przy odległości przedmiotów od katod 5 cm, V	12	8—12	12	3—4	12—20
temperatura, °C	80—85	70—80	70—80	50	80—90
czas pracy, min	1—10	1—3	1—5	30	1—5

^{*)} W temp. 50°C.
^{2*)} Dwa warianty warunków pracy.
^{3*)} Kąpiel wymaga poruszania podczas polerowania.

kończenia powierzchni, jak i dla przygotowania powierzchni pod powłoki galwaniczne, np. chromowe.

Powierzchnia stali polerowanej elektrolitycznie pokrywa się lepiej chromem; zdolność krycia wszystkich kąpeli jest dużo większa niż w przypadku powierzchni polerowanych mechanicznie. Poszczególne gatunki stali wymagają stosowania różnych kąpeli i różnych warunków pracy — (tabl. 5-1) [12].

Sygnalizowano również możliwość stosowania prądu tętniącego przy stosunku czasu włączenia do wyłączenia prądu 1:1—5 w cyklach 20 s—5 min [21]. Stale narzędziowe można polerować tą metodą nawet w temperaturze otoczenia [22].

Konserwacja kąpeli polega na odlewaniu (po zpracowaniu ok. 80 A·h/l) 30—50% obj. roztworu i uzupełnianiu roztworem świeżym. Możliwa jest regeneracja kąpeli; w przypadku nagromadzenia żelaza w ilości ok. 7% (w przeliczeniu na Fe_2O_3) należy zredukować chrom katodowo do trzeciego stopnia utlenienia, umieszczając anodę w przeponie ceramicznej, albo wprowadzić (bardzo małymi porcjami) wodorosiarczan sodowy w ilości odpowiadającej zawartości CrO_3 i Fe^{3+} oraz odparować kąpiel do gęstości ok. 1,75 g/cm³. Po tym zabiegu kąpiele zawierające kwas siarkowy można oziębic i zdekantować z krysztalów siarczanu żelazawego, po czym uzupełnić świeżym roztworem i ewentualnie poszczególnymi składnikami wg wyników analizy. Zdekantowaną kąpiel poddaje się następnie utlenianiu na anodach z twardego ołowiu, umieszczając katody w przeponach ceramicznych [13]. Zabieg ten jest pracochłonny i kosztowny, jednakże umożliwia całkowitą regenerację kąpeli do polerowania stali, zawierających H_2SO_4 , a więc kąpeli 1, 3 i 5 (tabl. 5-1).

Szczególny przypadek stanowi polerowanie elektrolityczne stali kwasoodpornej. Stal ta poleruje się bardzo trudno mechanicznie, a metoda elektrolityczna jest bardzo szybka, tania i dogodna. Z wielu znanych kąpeli można zalecić następującą:

Składniki kąpeli, g/l	
kwas ortofosforowy	875
kwas siarkowy	700
trójetanoloamina	3
Parametry pracy	
temperatura, °C	60—65
gęstość prądu, A/dm ²	40—50
czas polerowania, min	2—3

Kąpiel jest bardzo trwała. Konserwacja jej polega na okresowym dodawaniu trójetanolo-

aminy w ilości równej połowie przewidzianej w recepturze. Dodatek trójetanoloaminy zależy od wielkości wypolerowanej powierzchni. W praktyce trójetanoloaminę dodaje się wtedy, gdy połysk zaczyna zanikać.

Następująca kąpiel, opracowana przez H. Czałbowską i stosowana w Fabryce Narzędzi Chirurgicznych i Dentystycznych, daje dobre wyniki przy polerowaniu igieł chirurgicznych, przy czym w wyniku polerowania (ok. 1 min) otrzymuje się 10 klasę chropowatości.

Składniki kąpeli, % wag	
kwas siarkowy ($d = 1,84$ g/cm ³)	45,5
kwas ortofosforowy ($d = 1,7$ g/cm ³)	55,5
kwas aminoocetowy g/l	8—10

Parametry pracy	
temperatura, °C	85—95
anodowa gęstość prądu, A/dm ²	80—140
napięcie, V	8—16

Jako przypadek szczególny elektrolitycznego polerowania stali względnie staliw kwasoodpornych można podać obróbkę wałków drukarek do komputerów.

Po bardzo dokładnym odtłuszczeniu wykonuje się obróbkę anodową w roztworze o składzie (g/l)

chlerek amonowy	140
chlerek sodowy	270
kwas borowy	47
kwas solny	do pH 5,0

Elektrolizę wykonuje się w temp. 22—25°C przy napięciu 13,5—15 V. Proces ten wymaga przepompowywania kąpeli i ruchu obrotowego wałków. Elektrolizę prowadzi się w sposób przerywany, tj. najpierw 4 razy zmieniając położenie wałków i następnie 2 razy przerywając przepływ prądu po każdym 10 s na 5 s; cały zabieg wymaga $6 \cdot 25 = 150$ A·h. Przy wzroście temperatury powyżej ustalonej granicy powstaje chropowatość.

W wyniku otrzymuje się powierzchnię gładką, lecz nie błyszczącą. Cały zabieg należy w zasadzie traktować jako elektrolityczne „wytrawianie na wymiar” przy jednoczesnym wygładzaniu powierzchni.

Wanna do opisanego procesu wykonana jest z tworzywa sztucznego (polipropylenu), a katody ze stali kwasoodpornej.

Wanny do polerowania elektrolitycznego wykonuje się z blachy stalowej i wykłada twarde ołowiem. Powinny być one zaopatrzone w instalację wentylacyjną brzegową i ewentualnie (w przypadku kąpeli 4, tabl. 5-1)

w poruszaną szynę anodową. Wanny ogrzewa się za pomocą płaszcza wodnego.

Wieszaki do polerowania stali wykonuje się z drutu mosiężnego i izoluje masą z polichloroku winylu, a kontakty ołowiuje.

Polerowanie chemiczne stali niskowęglowych

Stale niskowęglowe można polerować bez użycia prądu, przy czym wynik wygładzenia powierzchni jest gorszy niż w przypadku polerowania elektrolitycznego. Rolę utleniacza spełnia tu nadtlenek wodoru (woda utleniona). Proces jest długotrwały (do 1 h), a kąpeli nie można regenerować w prosty sposób. Ze względu jednak na niską cenę można polecić następującą kąpiel [14]:

<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
kw. szczawowy	25
kw. siarkowy	0,1
nadtlenek wodoru (30-proc.)	13
<i>Parametry pracy</i>	
temperatura, °C	20
czas polerowania, min	50—60

Polerowanie prowadzi się w wannach wyposażonych winidurem lub w bębnach winidurów. Kąpiel ta szybko traci własności polerujące i nie nadaje się do ponownego użycia po uzupełnieniu poszczególnych składników.

Literatura

1. Patent 46537 (1911), SU.
2. Jacquet P. A.: *Compt. rend.* 1936, 202, 402—404.
3. Edwards J.: *J. Electrodep. Tech. Soc.* 1951—1952, 28, 133—154.
4. Edwards J.: *J. Electrochem. Soc.* 1953, 100, 189—194.
5. Patent 2446060 (1948), US.
6. Zak T.: *Prace IMP* 1957, 6 (19) 55—61.
7. DRP 741265 (1937).
8. DRP 814948 (1950).
9. Brace A. W., Gromoboy T. S.: *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1955, 33, 177.
10. Gardam G. E., Peck R.: *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1956, 33, 198.
11. Patent 2338 (1944), US.
12. Попилов Г. Э.: *Технология электрополирования металлов*. Москва. Машгиз 1953.
13. Zak T.: *Metalloberfläche* 1958, 12, 361—363.
14. Marshall W. A.: *J. Electrodep. Tech. Soc.* 1951—1952, 28, 27—45.
15. Jacquet P. A.: *Métaux et Corrosion* 1938, 13, 86.
16. Evans U. R., Whiteram J.: *J. Electrodep. Tech. Soc.* 1947, 22, 24.
17. Patent 2446060, US.
18. Schmid G., Spähn H.: *Z. Metallkunde* 1955, 46, 128; *Z. Elektrochem.* 1956, 60.
19. *Jahrbuch Oberflächentechnik* 1970, 26, 63.
20. Patent 2813870 (1978), DOS.
21. Patent 4184932 (1977), US.
22. Солодовников С. Ф., Исламова Р. С.: *Реф. Журн.* 1980, 2Б, 193.

Schematy procesów technologicznych

doc. dr inż. Teresa Biestek, doc. dr Zdzisław Kolanko,
inż. Adolf Krokosz

a. Omówienie tablic schematów procesów technologicznych	118
b. Posługiwanie się tablicami schematów procesów technologicznych	119

a. Omówienie tablic schematów procesów technologicznych

Na proces technologiczny składa się szereg kolejnych operacji. Ustalenie odpowiedniego procesu technologicznego osadzania powłoki galwanicznej, tj. doboru rodzaju i kolejności operacji nie jest sprawą prostą. Proces nie powinien być zbyt skomplikowany ze względu na koszt, ani zbyt krótki — musi zapewnić uzyskanie zaplanowanego wyniku.

Zazwyczaj istnieją różne możliwości rozwiązań, a dla znalezienia właściwego rozwiązania potrzebna jest znajomość możliwych do przyjęcia w danym przypadku wariantów.

Operacje składające się na proces technologiczny można podzielić na części obejmujące kolejne etapy obróbki i rozpatrywać różne warianty dla poszczególnych etapów, np. bardziej dokładne przygotowanie, jeśli kształt jest bardziej skomplikowany.

W niniejszym opracowaniu zastosowano podział na części: tabl. 6A, B, C; tabl. 6A i B obejmują kolejne etapy przygotowania powierzchni uzależnione od rodzaju podłoża i stopnia jego zanieczyszczenia, a tabl. 6C — operacje związane z samym procesem osadzania uzależnione od rodzaju osadzonej powłoki.

W tablicy 6D podano przykładowo ramowy schemat procesu technologicznego nakładania powłoki wielowarstwowej, zestawiony z tabl. 6A i B oraz innych operacji z poszczególnych tabl. 6C. Taki ramowy schemat pozostawia swobodę wyboru odpowiednich wariantów obróbki.

W tablicy 6E zamieszczono przykładowo proces technologiczny ołowiowania stali utworzony z wybranych wariantów kolejnych etapów obróbki ujętych w tabl. 6A, B i C.

Przygotowanie powierzchni podzielono z kolei na 2 etapy — tabl. 6A wstępne przygotowanie powierzchni związane w większym stopniu z rodzajem wyrobu i stopniem jego zanieczyszczenia niż z materiałem podłoża oraz tabl. 6B dotycząca przygotowania powierzchni przed procesem galwanicznym, związanego wyłącznie z materiałem podłoża. Podział ten wynika z faktu, że dla każdego z wariantów obróbki wymienionych w tabl. 6B wstępne przygotowanie podłoża może być wykonane wg różnych wariantów wymienionych w tabl. 6A. Analogicznie dla każdego z procesów wymienionych w tabl. 6C może być zastosowany szereg wariantów podanych w tabl. 6B.

Etap pierwszy *wstępne przygotowanie powierzchni* obejmuje usuwanie z powierzchni przedmiotów poddawanych obróbce tłuszczów, olejów, naskórka odlewniczego, zgorzeliny i produktów korozji oraz szlifowanie, polerowanie itp. Czynności te mogą być wykonywane nie tylko dla potrzeb galwanizacji i niekiedy na jej terenie.

Dopiero drugi etap przygotowania powierzchni podłoża, poprzedzający bezpośrednio nakładanie powłoki, wchodzi w zakres przygotowania niezbędnego dla celów galwanotechnicznych (tabl. 6B I i II).

Operacją trawienia należy się posługiwać z daleko idącym umiarem. Należy jej w miarę możliwości unikać w przypadku sprężyn, żeliwa, stali wysokowęglowej i niektórych stali

stopowych. Podane w tablicach składy roztworów do trawienia i parametry pracy dobrano w ten sposób, aby zastosowanie ich dało wynik kompromisowy między poprawą oczyszczenia powierzchni a zmianą własności przedmiotu po jego nawodorowaniu.

Dużą uwagę należy przywiązywać do płukania. Operacja ta stanowi naturalną tamę dla przenoszenia zanieczyszczeń do kolejnych dalszych roztworów. W tym rozumieniu operację płukania, nawet między dwoma kolejnymi identycznymi roztworami należy wykonywać bardzo dokładnie. W rozdziale tym pod pojęciem *płukanie w wodzie bieżącej zimnej* należy zawsze rozumieć płukanie dwustopniowe.

W tablicach 6B I i II oraz 6C użyto pojęcia powłoki nakładanej na podwarstwie. Za podwarstwę uważa się w tym przypadku bardzo cienką międzywarstwę (ang. flash) nakładaną dla poprawy przyczepności właściwej powłoki do podłoża.

Ponieważ nie jest możliwe zarówno przewidzenie, jak też tabelaryczne ujęcie wszystkich przypadków, z którymi wykonawca może się spotkać w praktyce, dlatego należy równolegle zapoznać się z tymi rozdziałami poradnika, w których szczegółowo opisano poszczególne operacje. W przypadkach, w których zapoznanie się z całością materiału wydaje się niezbędne, czytelnik zostaje skierowany do odpowiedniego rozdziału.

b. Posługiwanie się tablicami schematów procesów technologicznych

Znając rodzaj wyrobu przeznaczanego do pokrywania powłoką, gładkość jego powierzchni i stopień czystości oraz materiał z którego jest wykonany, należy znaleźć w tabl. 6A odpowiednią grupę wariantów wstępnej obróbki przygotowawczej dla danego wyrobu. W zależności od rodzaju wyrobów, stanu powierzchni, przeznaczenia i wymagań należy wykonać wstępne przygotowanie powierzchni wg wybranego wariantu z tabl. 6A i związanych z nią załączników, względnie obróbkę wstępną pominać.

Znając rodzaj powłoki przewidzianej do nałożenia należy znaleźć w tabl. 6B (I lub II)

odpowiednią grupę wariantów przygotowania powierzchni przed procesem galwanicznym, oznaczoną znakiem + w rubryce procesy galwaniczne. Przy wyborze szczegółowego wariantu należy uwzględnić, że wszystkie podane w tablicach warianty obróbki są w zasadzie równocenne, choć nie należy wnioskować, aby w konkretnym przypadku każdy z nich dawał równie zadowalające wyniki. Różnorodność wariantów umożliwia doświadczalne dobranie najwłaściwszego z nich dla odpowiedniego przypadku.

Jest oczywiste, że warianty bardziej złożone, wskutek stosowania liczniejszych i bardziej różnorodnych operacji dają gwarancję skutecznego przygotowania powierzchni wyrobów trudnych technologicznie. Przyczynia się to do poprawy jakości nakładanych powłok.

Schematy technologiczne układano poczynając od najprostszych do najbardziej złożonych. Te ostatnie zaleca się dla obróbki

- 1) części bardzo drogich lub przy stosowaniu drogich powłok,
- 2) części, od których wymagana jest niezawodność działania,
- 3) części produkowanych masowo.

Uwielokrotnienie poszczególnych operacji w obróbce przygotowawczej zapobiega powstaniu serii braków i eliminuje ewentualne straty.

W przypadkach alternatywnych, przy możliwości wykluczenia pewnych operacji bez szkody dla jakości procesu, pozostawiono wykonawcy swobodę działania, informując, że daną operację można pominąć.

Ostatnie operacje w poszczególnych wariantach tabl. 6B bezpośrednio poprzedzają pierwsze operacje związane z rodzajem nakładanej powłoki (lp. 1 każdej tabl. 6C). Wybór odpowiedniego wariantu właściwego procesu galwanicznego zależy od wymagań stawianych tej powłoce.

Omówiony sposób posługiwania się tablicami i ich wzajemną zależność podano schematycznie w zestawieniu na str. 120.

Ze względu na specyfikę obróbki przygotowawczej przy bezprądowym osadzaniu powłok, w galwanoplastyce i przy pokrywaniu tworzyw sztucznych zagadnienia te omówiono w odpowiednich rozdziałach (rozd. 20 i 21).

Cel	Tablica	Uzależnia się od	Obejmuje operacje	Liczba wariantów	Informacje uzupełniające
Wstępne przygotowanie powierzchni	6A	1) materiału podłoża 2) rodzaju i stopnia zanieczyszczenia 3) rodzaju i przeznaczenia wyrobu	1) obróbka mechaniczna 2) odtłuszczania wstępne	tabl. 6A 15 wariantów (a-n)	Złącznik 1 dotyczący wytrawiania stali stopowych; 15 wariantów (a-n) Złącznik 2 dotyczący wytrawiania stali, żeliwa, Cu, Mg i ich stopów; 18 wariantów (a-r)
Przygotowanie powierzchni	6B	1) materiału podłoża 2) następczego procesu nakładania powłoki (Cr, Zn, Sn, Cd, Cu, Ni, Pb, Ag, Au)	1) odtłuszczania 2) trawienia 3) wytrawiania	tabl. 6B I różne rodzaje stali 26 wariantów (a-z)	Złącznik 1 dotyczący aktywowania stali nierdzewnych; 7 wariantów (a-g)
Osadzanie powłoki	6C	1) rodzaju osadzanego metalu 2) przeznaczenia powłoki	1) wskazanie możliwych wariantów przygotowania powierzchni 2) proces galwaniczny 3) obróbka po procesie	tabl. 6B II (Cu, Zn, Al, Mg i ich stopy) 6 wariantów (a-p)	Złącznik 2 dotyczący zacynkowania Al, Mg i ich stopów; 7 wariantów (a-g)
				Cr Zn Sn Cd Cu Ni Pb Ag Au (tabl. od 6 CI do 6C IX)	

Przykładem sposobu korzystania z tablic w celu opracowania szczegółowego procesu technologicznego jest tabl. 6D, konkretny zaś, przykładowo opracowany w taki właśnie sposób proces technologiczny podano, w tabl. 6E.

Tablica 6A. Wstępne przygotowanie powierzchni

Nazwa operacji	Wariant obróbki													
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
Odtłuszczenie ₁ Płukanie ₂ Obróbka mechaniczna		x ₃	x ₃		x x		x x	x x	x x	x	x x ₆	x	x x ₆	x
Obróbka w stopionych solach Płukanie Wytwarzanie (zał. do tabl. 6A I i 2)									x ₇ x	x ₇ x	x x	x x	x ₈ x	x x
Płukanie Suszenie Obróbka mechaniczna						x x x ₅	x x x ₆	x x x ₅	x x x ₅	x x	x x	x	x x x ₅	x ₉
Odtłuszczenie ₁ Płukanie ₂	x x	x ₄ x		x x	x x	x x	x x	x x	x x				x x	x x

Wybór jednego z typowych procesów wstępnego przygotowania powierzchni wyrobów przed pokrywaniem uzależniona się od materiału podłoża (I), rodzaju wyrobu, rodzaju i wielkości zanieczyszczeń (stopnia zafuszczenia, rdzy, zgorzeliny), wymagań i przeznaczenia (II).

Warianty I

a — n — części stalowe
 a b c d e f — części żelazne
 a d e f g h k — części z miedzi i jej stopów
 a d — części z cynku, aluminium i ich stopów
 a d e g — części z magnezu i jego stopów

Warianty II

a b c — części gotowe do pokrywania
 d e k — części bez zgorzeliny wymagające obróbki szlifiersko-polarskiej
 g j l — części ze zgorzeliną nie wymagające obróbki szlifiersko-polarskiej
 f n i m — części ze zgorzeliną wymagające obróbki szlifiersko-polarskiej
 i j m — części ze zgorzeliną odporną na trawienie
 i — części sprężynujące z zapieczonym smarem
 g h k l — części obrabiane w bębniach

Objaśnienia odnośników I—9

- Odtłuszczenie w rozpuszczalnikach organicznych, roztworach alkalicznych, emulsjach przez zanurzenie, natryskiwanie w bębniach obrotowych, aparatach itp.
- Stosować w razie potrzeby
- Dokładne oczyszczanie z użyciem drobnopięknego papieru lub płótna ściernego o gradacji 300—600
- Przecieranie wapnem wiedeńskim lub z domieszką ścierniwa o gradacji 300—600
- Szlifowanie i polerowanie na polkach i automatycznie
- Gratowanie, szlifowanie i polerowanie luźnym ścierniwem w bębniach
- Stopiony NaOH z dodatkiem 0,75—2,0% wag. wodoru sodowego, temp. ok. 400°C, czas 15 min lub też z dodatkiem utleniaczy w temp. 480—540°C, czas do 15 min
- Roztwór do czernienia stali, temp. 130—180°C, czas do 15 min
- Wygryzewanie w temp. 180—200°C, czas 1,5—2 h

Załącznik 1 do tabl. 6A. Parametry operacji wytrawiania stali nierdzewnej i kwasoodpornej

Warianty	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	l	m	n
Składniki roztworu i parametry pracy															
HCl, % obj.	8—11	15				1,2	25		3—6	6					
H ₂ SO ₄ , % obj.				6—10	9—10	10	5	20	9—12				36	20	50
HNO ₃ , % obj.															
HF, % obj.				1,5	1,5	2,4		30	1,5—2	6	1,5				
Fe ₂ (SO ₄) ₃ , g/l											60				
KMnO ₄ , g/l			20—90									1			
HCOOH, % obj.													9		
CH ₃ COOH, % obj.													46		
H ₃ PO ₄ , % obj.													9		
Inhibitor	+	+													
Różne 1—4			20—90,												
Temperatura, °C	65—70	50—60	75—100	18	60—70	55—60	50—70	50—65	50—65	20—40	60—80	45 ₃	70	15—30, ₄	15—30 ₄
Czas, min	10—45	30—90												20	60—120

Objaśnienia odnośników
1—4

1. Na₂CO₃, g/l
2. CrO₃, g/l
3. Kwasusulfaminowego, g/l
4. Na₂Cr₂O₇, g/l; do-
datek zalecany dla
wysokowęglowych
chromowych stali,
np. na nakrycia sto-
lowe

Warianty

a b c — stosuje się w celu zmiękczenia zgorzeliny

d—k — stosuje się po uprzednim zmiękczeniu zgorzeliny w celu jej usunięcia, przy czym

e — używa się wyłącznie w przypadku stali kwasoodpornej austenitycznej

f g — stosuje się do wytrawiania stali kwasoodpornej

l — powoduje minimalne nawodrowanie stali austenitycznej

l — do trawienia na polysk, przed trawieniem aktywować w 5-proc. gorącym H₂SO₄

m n — stosuje się do pasywacji; zalecane po każdym oczyszczeniu na gotowo; jakość pasywacji można sprawdzić słabo zakwaszonym roztworem CuSO₄

Załącznik 1 do tabl. 6B. I. Parametry elektrolitycznego aktywowania stali nierdzewnej

Składniki roztworu i parametry pracy	Rodzaje aktywacji						
	a	b	c	d	e	f	g
HCl, % obj. H ₂ SO ₄ , % obj. NiCl ₂ ·6H ₂ O, g/l	5—50	5—50	10—30 5—50	8,5 240	12,5 240	1,5—15 30—300	steż. Ni
CuSO ₄ , g/l Elektrody				Ni	Ni	Ni	0,4 Ni
Katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,5	0,5	0,5—2,5		5—20	5—10	4—6
Czas, min	1—5	1—5	1—5		2—4	0,5—5	1—5
Anodowa gęstość prądu, A/dm ²				2			
Czas, min				2			
Katodowa gęstość prądu, A/dm ²				2	1,5—5		
Czas, min				6	15—30		
Temperatura, °C				otoczenia			

Warianty

- a, b — aktywowanie katodowe
 c — zanurzenie w HCl z następnym aktywowaniem katodowym w H₂SO₄
 d — anodowo-katodowe z osadzeniem Ni
 e — katodowe dwustopniowe z osadzeniem Ni
 f — katodowe z osadzeniem Ni
 g — katodowe z osadzeniem Cu

Po aktywacji części należy niezwłocznie optukać w wodzie (pH 2,5—3,5) i natychmiast rozpocząć pokrywanie we właściwej kąpeli.

Załącznik 1 do tabl. 6B. II. Zacynkowanie — parametry operacji

Składniki roztworu i parametry pracy	Aluminium i jego stopy						Magnez i jego stopy g
	a	b	c	d	e	f	
ZnO, g/l	90	100	5	20	100	720	45
ZnSO ₄ · 7H ₂ O, g/l	20						
Na ₂ Cu(CN) ₃ , g/l	400	500	50	120	550		5
NaOH, g/l			1	1			
Na ₂ CO ₃ , g/l							
NaNO ₃ , g/l		10	50	50		3,5	7
HF (48-proc.), (% obj.)							
KF lub odpowiednia ilość NaF, g/l							
NaK(C ₄ H ₄ O ₆) · 4H ₂ O, g/l							
Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O, g/l		1	2	2			210
FeCl ₃ , g/l	20—25	15—25	18—20	18—20	15—25	25	80—85
Temperatura, °C	0,5—1	maks. 0,5	maks. 0,5	maks. 0,5	0,5—1	0,5—1	5—7*) 3—5**)
Czas, min							lądowe
Mieszanie							

*) Stopy magnezu zawierające aluminium.

**) Magnez i stopy magnezu nie zawierające aluminium.

Procesy galwaniczne.

Tablica 6C. I. Chromowanie

Nazwa operacji	Materiał podłoża										Powłoki galwaniczne			
	stal		żeliwo			metale i ich stopy					Zn	Cu, Ni	Zn	Cu, Ni
	węglowa i stopowa	nierdzewna	żeliwo	Cu	Zn	Al	Mg							
Wstępne przygotowanie powierzchni	wykonywać wg odpowiednich wariantów tabl. 6A										—	—	—	—
Przygotowanie powierzchni	wykonywać wg odpowiednich wariantów tabl. 6B.I i 6B.II										plukanie dwustopniowe			
Trawienie anodowe gęstość prądu, A/dm ² czas, s	10—30 3—60	— —	10 3—15	— —	5—15 3—5	10 3—5	— —	— —	x ₃ 3—50	— —	— —	— —	— —	
Chromowanie wstępne gęstość prądu, A/dm ² czas, s	60—80 0—30	— —	— —	150 30	80 30	80 300	do 80 0—10	— —	80—90 30—90	do 80 0—10	— —	do 80 0—10	— —	
Chromowanie Temperatura 42—65°C Temperatura 18°C	x —	x —	x —	x —	x —	x —	x —	x —	x —	x —	x —	x —	x —	
Plukanie odzyskowe	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Plukanie odzyskowe	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Plukanie	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Suszenie	x ₁	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Polerowanie	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Szlifowanie na wymiar	x ₂	—	—	—	—	—	—	—	x ₂	—	—	—	—	
Mycie w rozpuszczalnikach organicznych	x ₂	—	—	—	—	—	—	—	x ₂	x	x	x	x ₂	
Kontrola	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	

Pozostałe parametry omówiono w rozdz. Chromowanie.

Objaśnienia odnośników 1—3

1. W przypadku odwodowania 1,5—2,0 h w temp. 180—200°C

2. W razie potrzeby

3. Przygotowaną część umieszcza się w kąpiel pod napięciem katodowym 1,8—1,9 V i przetrzymuje 3—50 s w zależności od rodzaju kąpeli chromowej i warstwy ochronnej na części

Czas przetrzymywania ustalić doświadczalnie, następnie zwiększyć natężenie do wartości prądu krycia

Tablica 6C. II. Cynkowanie

Lp.	Nazwa operacji		Temperatura °C	Czas	Uwagi
	Przygotowanie powierzchni				
1	Cynkowanie a) kwaśne b) cynkanowe c) cyjankowe d) amnitowe				w zależności od rodzaju podłoża wg tabl. 6B.I lub 6B.II; przed cynkowaniem w kąpeli cyjankowej zalecane jest dodatkowe dotrawianie w roztworze 2-5-proc. NaCN
2	Płukanie odzyskowe		18	0,5 min	jedno z a-d; parametry podano na str. 165
3	Płukanie		18	0,5 min	str. 171
4	Rozjaśnianie		18	2-3 s	str. 173
5	Płukanie		18	0,5 min	str. 170
6	Wyrzewanie (odwodowanie) a) w suszarce b) w oleju		180 180	2,5 h 2,5 h	wodą bieżącą wodą bieżącą 0,5-2-proc. HNO ₃ ; głównie dla wyrobów sprężynujących nie poddawanych pasywacji wodą bieżącą; tylko po operacji 4 a) lub b); głównie dla wyrobów sprężynujących eventualnie pod próżnią, przy czym wygrzewanie rozpoczyna się od temperatury otoczenia wyłącznie w przypadku gdy nie stosuje się pasywowania
7	Kontrola				kontroli podlega kruchość, a w przypadku pominięcia dalszych operacji również grubość powłoki; liczbę wyrobów kontrolowanych ustala się zgodnie z warunkami technicznymi
8	Aktywowanie		18	2-3 s	2-proc. H ₂ SO ₄
9	Płukanie		18	0,5 min	wodą bieżącą
10	Pasywowanie a) w roztworze zawierającym dwuchromian sodowy b) w roztworze zawierającym kwas chromowy		18 18	10 s 10 s	roztwór a) lub b); można pominąć w przypadku wyraźnych przeciwwskazań; parametry pasywowania podano na str. 384
11	Płukanie		18	0,5 min	wodą bieżącą
12	Płukanie		18	0,5 min	wodą bieżącą
13	Suszenie wstępne a) w wirówce lub trocinach b) sprężonym powietrzem		50	0,5 min	a) lub b) w zależności od wymiarów części
14	Suszenie		50	30-40 min	w suszarce
15	Kontrola				kontroli podlega wygląd zewnętrzny, grubość, przyczepność, odporność korozyjna

Tablica 6C. III. Cynowanie

Lp	Nazwa operacji		Temperatura °C	Czas	Uwagi
	Przygotowanie powierzchni				
1	Cynowanie				
	a) kwaśne				a) lub b); parametry podano na
	b) alkaliczne				str. 196
2	Płukanie		18	0,5 min	str. 192
3	Pasywowanie				wodą bieżącą
	a) kwaśne		85	3—5 s	a) lub b) stosuje się w przypadku wyraźnych wskaźnik
	b) alkaliczne		90—95	3—5 s	Cr-O ₃ 10 g/l; H ₃ PO ₄ (d = 1,7) 50 g/l
4	Płukanie		18	0,5 min	Na ₂ CrO ₄ 3 g/l; NaOH 10 g/l; siarczaniu laurylowego 2 g/l
5	Płukanie		80	0,5 min	wodą bieżącą
6	Suszenie wstępne				wodą
	a) w wirówce lub trocinach				a) lub b) w zależności od wymiarów części
	b) sprężonym powietrzem				
7	Suszenie		105	30 min	
8	Wyrzwanie		180	1,5—2 h	stosuje się w przypadku wyraźnych wskaźnik
9	Kontrola				kontroli podlega wygląd zewnętrzny, grubość, porowatość, przyczepność

Tablica 6C. IV. Kadmowanie

Lp.	Nazwa operacji		Temperatura C°	Czas	Uwagi
	Przygotowanie powierzchni				
1	Kadmowanie a) w kąpeli kwasnej b) w kąpeli cyjankowej				w zależności od rodzaju podłoża wg tabl. 6B.I lub 6B.II; przed kadmowaniem w kąpeli cyjankowej zaleca się stosować dodatkowo dotrawianie w roztworze 2-5-proc. NaCN
2	Płukanie odzyskowe		18	0,5 min	a) lub b); parametry podano na str. 209
3	Płukanie		18	0,5 min	wodą bieżącą
4	Wyrzwanie (odwodowanie) a) w suszarce b) w oleju		180 180	2,5 h 2,5 h	a) lub b) dla wyrobów sprężynujących ewentualnie pod próżnią, przy czym wygrzewanie rozpoczyna się od temperatury otoczenia wyłącznie w przypadku gdy nie stosuje się pasywowania
5	Kontrola				kontrola podlega kruchość wyrobu, a w przypadku pominięcia dalszych operacji, również grubość powłoki; liczba wyrobów kontrolowanych zgodna z warunkami technicznymi
6	Pasywowanie		18	10 s	parametry podano na str. 210, 384
7	Płukanie		18	0,5 min	wodą bieżącą
8	Płukanie		50	0,5 min	wodą
9	Suszenie wstępne a) w wirówce lub trocinach b) sprężonym powietrzem				a) lub b) w zależności od wymiarów części
10	Suszenie		50		w suszarce
11	Kontrola			30—40 min	kontrola podlega wygląd zewnętrzny, grubość, przyczepność, odporność korozyjna

Tablica 6C. V. Miedziowanie

Lp.	Nazwa operacji	Temperatura °C	Czas min	Uwagi	
				w zależności od rodzaju podłoża wg tabl. 6B.I lub 6B.II	
1	Nalożenie podwarstwy (ang. flash)			dla wyrobów stalowych, które będą miedziowane w kąpieli kwaśnej a) lub w szczególnych przypadkach b)	
	a) miedzianej			parametry podano na str. 217	
	b) niklowej			parametry podano na str. 238	
2	Plukanie odzyskowe	18	0,5	wodą destylowaną	
3	Plukanie	18	0,5	wodą bieżącą	
4	Aktywowanie	18	0,5	5—10% obj. H_2SO_4 dla kąpieli kwaśnej dla kąpieli cyjankowej stosować 2—5-proc. NaCN	
5	Plukanie	18	0,5	wodą bieżącą (nie koczeczne)	
6	Miedziowanie			a) lub b)	
	a) w cyjankowej kąpieli szybkostrawnej			parametry podano na str. 215	
	b) w kąpieli kwaśnej			w tym przypadku dopuszcza się pominięcie operacji 1—3	
7	Plukanie odzyskowe	18	0,5	parametry podano na str. 221	
8	Plukanie	18	0,5	wodą destylowaną; można pominąć w przypadku stosowania kąpieli kwaśnej	
9	Plukanie	80	0,5	wodą bieżącą	
10	Suszenie wstępne			stosuje się wyłącznie w przypadkach gdy wyroby nie podlegają dalszej obróbce galwanicznej	
	a) w wirówce lub trocinach			a) lub b) w zależności od wymiarów części	
	b) sprężonym powietrzem				
11	Suszenie	105	50	stosuje się wyłącznie w przypadkach gdy wyroby nie podlegają dalszej obróbce galwanicznej	
12	Polerowanie			w przypadku wymagania polysku przy osadzeniu powłoki matowej lub półbłyszczącej	
13	Mycie w rozpuszczalniku organicznym			w przypadku stosowania operacji 12	
14	Kontrola			kontrolę podlega wygląd zewnętrzny, grubość, ewentualnie porowatość, przyczepność, odporność korozyjna; w przypadku bezpośredniego nakładania dalszej powłoki galwanicznej kontrolę przeprowadza się wyrywkowo	

Tablica 6C. VI. Niklowanie

Lp.	Nazwa operacji	Temperatura °C	Czas	Uwagi
	Przygotowanie powierzchni			w zależności od rodzaju podłoża wg tabl. 6B.I. lub 6B.II
1	Niklowanie a) bez polysku b) z polyskiem			a) lub b); parametry podano na str. 238 str. 238; w przypadku pokrywania żeliwa uprzednio natożyć podwarstwę niklu (ang. flash) o grubości ok. 2 μm
2	Płukanie odzyskowe	18	0,5	wodą destylowaną
3	Płukanie	18	0,5	wodą bieżącą
4	Płukanie a) b)	18 80	0,5 0,5	a) lub b) woda
5	Suszenie wstępne a) w wirówce lub trocinach b) sprężonym powietrzem			woda demineralizowana lub destylowana stosuje się wyłączenie w przypadku, gdy wyroby nie podlegają dalszej obróbce galwanicznej a) lub b). w zależności od wymiarów wyrobów; w przypadku stosowania operacji 4b można pominąć
6	Suszenie	105	30	w suszarce; stosuje się wyłączenie w przypadku, gdy wyroby nie podlegają dalszej obróbce galwanicznej
7	Wyrzwanie (odwodowanie)	180	1,5—2 h	stosuje się dla wyrobów sprężynujących, ewentualnie stali wysokowęglowych i hartowanych; wygrzewanie rozpoczyna się od temperatury otoczenia
8	Polerowanie			w przypadku wymagania polysku, przy stosowaniu operacji 1a
9	Mycie w rozpuszczalniku organicznym			w przypadku stosowania operacji 8
10	Kontrola			kontroli podlega wygląd zewnętrzny, grubość, ewentualnie porowatość, przyczepność, odporność korozyjna; w przypadku bezpośrodkowego nakładania dalszej powłoki galwanicznej, kontrolę przeprowadza się wyrywkowo

Tablica 6C. VII. Ołoiwanie

Lp.	Nazwa operacji	Temperatura °C	Czas min	U w a g i
Przygotowanie powierzchni				
1	Natężenie podwarstwy (ang. flash) a) miedzianej b) niklowej c) cynowej			w zależności od rodzaju podłoża wg tabl. 6B.I lub 6B.II
2	Płukanie	18	0,5	a), b) lub c) parametry podano na str. 217
3	Dotrawianie kwaśne			parametry podano na str. 238
4	Płukanie	18	0,5	parametry podano na str. 192
5	Ołoiwanie	18	0,5	cynowanie w kąpielii alkalicznej
6	Płukanie	80	0,5	wodą bieżącą
7	Płukanie			2—10-proc. HBF ₄ lub 2—10 proc. HCl; można pominąć w przypadku stosowania zaniklo-
8	Suszenie wstępne a) w trocinach b) sprężonym powietrzem			wania oraz przed nakładaniem bardzo cienkich powłok ołowianych
9	Suszenie	105	30	wodą bieżącą; można pominąć, jeżeli nie stosuje się dotrawiania
10	Kontrola			parametry podano na str. 262
				wodą bieżącą
				a) lub b); w uzasadnionych przypadkach można pominąć
				suszarka
				kontrolli podlega wygląd zewnętrzny, porowatość, grubość, a w przypadku wyraźnych wskazań
				odporność korozyjna

Tablica 6C. VIII. Srebrzenie

Lp.	Nazwa operacji	Temperatura °C	Czas min	Uwagi	Wariant obróbki			
					α	β	γ	δ
	Przygotowanie powierzchni			w zależności od rodzaju podłoża wg tabl. 6B.I wariant α lub wg tabl. 6B.II warianty α , β , γ , δ				
1	Natężenie podwarstwy a) miedzianej b) niklowej			a) lub b) parametry podano na str. 217 parametry podano na str. 238	x			
2	Płukanie	18	0,5	wodą bieżącą	x		x	
3	Amalgamowanie			parametry podano na str. 266		x		
4	Płukanie	18	0,5	wodą bieżącą			x	
5	Srebrzenie wstępne I			parametry podano na str. 271				x
6	Srebrzenie wstępne II			parametry podano na str. 272				x
7	Płukanie	18	0,5	woda, w uzasadnionych przypadkach można pominąć	x	x	x	x
8	Srebrzenie			parametry podano na str. 271				x
9	Płukanie odzyskowe	18	0,5	wodą destylowaną			x	x
10	Płukanie	18	0,5	wodą bieżącą			x	x
11	Płukanie w roztworze winianu*)	18	0,5	roztwór wodorowinianu potasowego I-proc.			x	x
12	Płukanie	80	0,5	wodą			x	x
13	Pasywowanie a) chemiczne w roztworze CrO_3 b) chemiczne w roztworze $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	95	3	a, b, c lub d; parametry podano na str. 277, 385			x	x
	c) elektrochemiczne	95	3					x
	d) elektrochemiczne	18	3					x
14	Płukanie	18	0,5	wodą bieżącą			x	x
15	Płukanie	80	0,5	wodą			x	x
16	Suszenie wstępne			sprężonym powietrzem, można pominąć	x	x	x	x
17	Suszenie	90	30	w suszarce	x	x	x	x

*) Operacje 12—15 w zależności od wymagań można pominąć.

Tablica 6C. 1X. Złocenie

Lp.	Nazwa operacji		Temperatura °C	Czas min	Uwagi
	Przygotowanie powierzchni				
1	Nalóżenie podwarstwy (ang. flash) a) miedzianej (rzadziej) b) niklowej c) srebrnej		18	0,5	a), b) lub c) parametry podano na str. 217 parametry podano na str. 238 parametry podano na str. 271 wodą bieżącą kontrolli podlega grubość podwarstwy; bada się na wyrobach w ilości określonej warunkami technicznymi; stosuje się w przypadku specjalnych wskazań, dla celów rozliczeniowych przy nakładaniu cienkich warstw złota
2	Płukanie				
3	Kontrola				
4	Aktywowanie				przez zanurzenie w roztworze zawierającym KCN 40 g/l lub katodowo przy gęstości prądu 4 A/dm ² ; w uzasadnionych przypadkach można pominąć, np. po operacji 1b wodą bieżącą; można pominąć, jeśli nie przeprowadza się operacji 4
5	Płukanie		18	0,5	wodą destylowaną
6	Płukanie		18	0,5	parametry podano na str. 293
7	Złocenie				wodą destylowaną
8	Płukanie odzyskowe		18	0,5	parametry podano na str. 293
9	Płukanie odzyskowe		18—40	0,5	wodą destylowaną
10	Płukanie		80	0,5	wodą
11	Płukanie		80	0,5	wodą
12	Suszenie		105	20	suszarka
13	Kontrola				kontrolli podlega wygląd zewnętrzny, grubość i w przypadku wyraźnych wskazań porówna- tość

Tablica 6D. Powłoki wielowarstwowe miedź-nikiel-chrom — przykład procesu możliwego do zaadaptowania w automacie

Lp.	Nazwa operacji	Uwagi
1	Przygotowanie powierzchni	wg tabl. 6A i 6B.I.
2	Miedziowanie z polyskiem w kąpeli kwaśnej	wg tabl. 6C.V. lp. 1—8
3	Aktywowanie	wg tabl. 6C.V. lp. 4—5
4	Niklowanie z polyskiem	wg tabl. 6C.VI. lp. 1—4
5	Chromowanie	wg tabl. 6C.I. Powłoki galwaniczne Cu, Ni

Tablica 6E. Proces technologiczny (przykładowy) ołowiowania stali

Symbole ze schematów ramowych		Lp.	Nazwa operacji	Parametry			Uwagi
Tablica	Wariant			temperatura °C	czas min	gęstość prądu A/dm ²	
6A	m	1	odtłuszczenie	87	10		wyroby ze stali niskowęglowej pokryte odporną na trawienie zgorzeliną, przewidziane do ołowiowania na grubość 30 μm, chropowatość powierzchni gotowego wyrobu ∇7
		2	obróbka mechaniczna				
		3	plukanie	18	0,5		
		4	wytrawianie	18	0,5—5		
		5	plukanie	18	0,5		
		6	suszenie	ok. 100	15		
		7	obróbka mechaniczna				
		8	odtłuszczenie	87	10		
6B.I	e	9	odtłuszczenie alkaliczne	90	10		w parach tri szlifowanie zgrubne w bębnach, chropowatość powierzchni ∇5—6 Załącznik 2 do tabl. 6A, wariant b suszarka szlifowanie wykończające chropowatość powierzchni ∇7—8 w parach tri
		10	plukanie	90	0,5		
		11	odtłuszczenie katodowe	90	2—5	10	
		12	plukanie	90	0,5		
		13	plukanie	18	0,5		
		14	trawienie	18	1		
		15	plukanie	18	0,5		
		16	dotrawianie anodowe	18	1	20	
		17	plukanie	18	0,5		
6C.VII	b	18	nałożenie podwarstwy niklowej	18	2—4	15	woda bieżąca NiCl ₂ · 6H ₂ O 240 g/l HCl (d = 1,18 g/cm ³) 75 g/l woda bieżąca Pb(BF ₄) ₂ 230 g/l HBF ₄ 25 g/l H ₃ BO ₃ 10 g/l klej stolarski 0,2—0,5 g/l woda bieżąca woda suszarka kontroli podlega wygląd zewnętrzny, porowatość, grubość, a w przypadku wyraźnych wskazań odporność korozyjna
		19	plukanie	18	0,5		
		20	ołowiowanie	18—25	30	2	
		21	plukanie	18	0,5		
		22	plukanie	80	0,5		
		23	suszenie	105	30		
		24	kontrola				

Rozdział 7

Chromowanie

inż. Adolf Krokosz, doc. dr hab. Jan Socha

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne chromu	138
b. Własności elektrochemiczne chromu	139
c. Zastosowanie powłok chromowych	139
d. Typy kąpielei do chromowania	140
Kąpiele siarczanowe	140
Kąpiele fluorokrzemianowe	140
Kąpiele czterochromianowe	141
Kąpiel do chromowania drobnicy	141
Kąpiel do chromowania na kolor czarny	142
e. Technologie chromowania	145
f. Specjalne wymagania dotyczące procesu chromowania	152
g. Anody	155
h. Odwodowanie przedmiotów po chromowaniu	156
i. Usuwanie wadliwych powłok chromowych	156
j. Wady powłok i ich usuwanie	160
Literatura	160

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne chromu

Chrom jest metalem barwy srebrzystej z niebieskawym odcieniem, jego ważniejsze własności fizyczne, chemiczne i mechaniczne zestawiono w tabl. 7-1. W atmosferze powietrza

(nawet w temperaturze otoczenia) rozpuszcza ją powłokę chromową.

Twardość warstw chromu otrzymanych w odpowiednich warunkach jest większa od twardości najtwardszych gatunków stali hartowanych. Powłoki chromowe w zależności od przeznaczenia podzielić można na dekoracyj-

Tablica 7-1. Ważniejsze chemiczne, fizyczne i mechaniczne własności chromu

Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartośćowości	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg·°C)	Przewodność elektryczna właściwa w temp. 20°C S/m	Równoważnik elektrochemiczny g/(A·h)	Twardość HV		Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
								metal	powłoki elektrolitycznej		
24	51,99	II, III, IV, V, VI	7,18	1890	0,4895	7,19 · 10 ⁻⁶ 7,19 m/(Ω·mm ²)	Cr(VI) 0,3235 Cr(III) 0,64676	80—120	430—1200	400	Cr ↔ Cr ³⁺ + 3e -0,74

chrom nie zmienia barwy. Jest on odporny na działanie kwasów organicznych; nie działa na niego również kwas azotowy i siarkowodór. Jedynie gorący kwas siarkowy i kwas solny

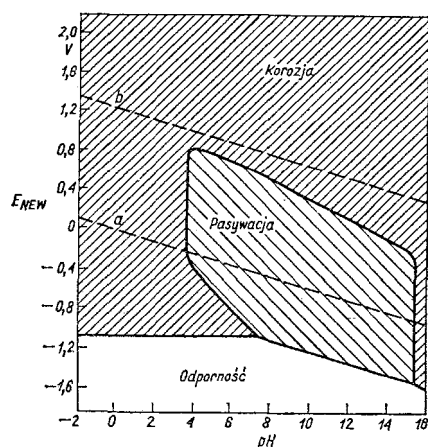
nie i techniczne. Powłoki chromowe dekoracyjne nakłada się zazwyczaj na podwarstwę miedzi i niklu lub niklu, a nie bezpośrednio na stali ze względu na to, że w ogniwach gal-

wanicznych, które tworzą się w miejscach odkrytych (pory, nieszczelności), żelazo w stosunku do chromu jest anodą. Technologie nakładania cienkiej warstwy chromu (ok. 1 μm) na podwarstwie miedź-nikiel stosuje się powszechnie, np. przy pokrywaniu dekoracyjno-ochronnym części samochodowych, motocyklowych, rowerowych, w przemyśle budowy wagonów kolejowych i tramwajowych, przy budowie przyrządów pomiarowych (zwłaszcza dla laboratoriów chemicznych) oraz przyrządów precyzyjnych (np. zegarków).



b. Własności elektrochemiczne chromu

W szeregu napięciowym chrom zajmuje miejsce w grupie metali elektroujemnych. Jego potencjał normalny wynosi $-0,509\text{ V}$, znajduje się zatem pomiędzy cynkiem i żelazem. Jednak dzięki dużej zdolności do pasywacji uzyskuje on własności metali szlachetnych. Spasywowany chrom ma potencjał normalny $+1,19\text{ V}$, a więc wyższy od srebra, a nawet platyny.

Chrom dzięki swej dużej skłonności do pasywacji jest metalem bardzo odpornym na działanie czystej wody. Jak widać z wykresu potencjał-pH dla układu $\text{H}_2\text{O}-\text{Cr}$ (rys. 7-1),



Rys. 7-1. Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji chromu w temp. 25°C
 a — linia równowagi H^+/H_2 pod ciśnieniem 1013 hPa, b — linia równowagi $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ pod ciśnieniem 1013 hPa

-  korozja w wyniku roztwarzania
-  pasywacja przez warstewkę tlenku lub wodorotlenku

linia pionowa przy pH 7 dla chromu przebiega prawie wyłącznie przez obszary odporności lub pasywacji w granicach potencjałów

od $-0,8$ do $+0,7\text{ V}$, tj. dla potencjałów praktycznie spotykanych w normalnych warunkach użytkowania tego metalu jako materiału konstrukcyjnego.

Obszar pasywacji chromu znajduje się częściowo w szerokim przedziale pH, poniżej obszaru trwałości wody (rys. 7-1). Metal ten pasywuje się bardzo łatwo, najczęściej samorzutnie, nawet w nieobecności typowych utleniaczy. Zaktywowanie spasywowanego chromu jest stosunkowo trudne. Pozostaje on pasywny z reguły również po ustaniu procesu utleniania, który spowodował jego pasywację.

Chrom może korodować, jak widać to z rys. 7-1, przy wysokich potencjałach elektrodowych; roztwarzanie tego metalu zachodzi jednak tylko w niewielkim stopniu pod działaniem silnych utleniaczy. Jednak, podobnie jak w przypadku większości metali pasywujących się, chrom nie jest odporny na działanie roztworów zawierających chlorki (przykładem mogą być chromowane zderzaki i kołpaki ozdobne pojazdów samochodowych po zimowej eksploatacji tych pojazdów).

c. Zastosowanie powłok chromowych

Szerokie zastosowanie znalazło tzw. chromowanie techniczne. W tym celu nakłada się grubsze warstwy chromu, przeciętnie 0,005—0,2 mm, a w niektórych specjalnych przypadkach do 1 mm, bezpośrednio na stal w celu polepszenia własności mechanicznych i odporności na korozję części chromowanych. I tak na przykład doskonale wyniki daje chromowanie matryc i tłoczników, zwłaszcza do wykonywania przedmiotów z gumy, tworzyw sztucznych i skóry. Dużą zaletą jest w tym przypadku gładkość, odporność chemiczna i mały współczynnik tarcia warstw chromu, co łącznie z dużą twardością wpływa na dużą trwałość formy oraz piękny wygląd produkowanych części. W celu ochrony trących się powierzchni przed zniszczeniem mechanicznym chromowanie techniczne znalazło szerokie zastosowanie w budowie maszyn, lotnictwie i transporcie. Chromowaniu poddaje się z dobrymi wynikami cylindry silników spalinyowych, pierścienie tłokowe, tłoczniska podnośników hydraulicznych itd. Chromowanie techniczne znalazło również szerokie zastosowanie w przemyśle narzędziowym. Nowe narzędzia, przede wszystkim przeznaczone do obróbki metali i stopów nieżelaznych oraz miękkich stali, chromuje się na grubość niewiele przekraczającą tolerancję zużycia narzędzia. Korzystna też jest inna własność powłoki

chromowej, a mianowicie skłonność do małej przyczepności, przez co zmniejsza się do minimum przylepanie wiórów do pracujących powierzchni narzędzi.

Powszechne zastosowanie znalazło chromowanie w produkcji sprawdzianów, gdyż zwiększa się w ten sposób kilkunastokrotnie ich trwałość.

Chromowanie dekoracyjno-ochronne również znalazło szerokie zastosowanie w praktyce. Cienka powłoka chromowa nałożona na błyszczącą powłokę niklową, pozostając niezmienną w normalnych warunkach atmosferycznych, utrzymuje przez szereg lat estetyczny wygląd pochromowanego przedmiotu. Duża twardość powłoki chromowej zabezpiecza ponadto ten przedmiot przed mechanicznym zarysowaniem.

W ostatnich latach stwierdzono, że oprócz mechanicznego zabezpieczenia powłoka chromowa wywiera również znaczny wpływ na odporność korozyjną całej trójwarstwowej ochronnej powłoki Cu-Ni-Cr. Stąd zaznaczył się w ostatnim czasie silny rozwój technologii umożliwiających nakładanie powłok chromowych o specyficznej strukturze, np. powłok mikrospekanych czy też mikroporowatych. Cienka powłoka chromowa o grubości 0,2—1,0 μm znajduje obecnie powszechne zastosowanie jako warstwa wierzchnia powłok ochronno-dekoracyjnych w wielu gałęziach przemysłu.

d. Typy kąpeli do chromowania

Kąpiele siarczanowe

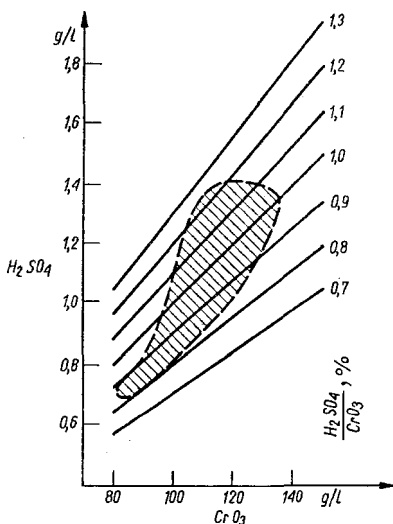
Odkrycie możliwości wydzielania chromu przy pomocy elektrolizy z roztworu kwasu chromowego przypada na drugą połowę XIX w. Pierwszy otrzymał powłoki chromowe z tego roztworu Geuther [2] w 1856 r. W następnych latach ustalono, że najlepszym elektrolitem do chromowania jest wodny roztwór bezwodnika chromowego z dodatkiem niewielkich ilości anionów SO_4^{2-} [3] i chromu trójwartościowego [4].

Ostateczny skład powszechnie stosowanej kąpeli siarczanowej, zwanej również *konwencjonalną*, podał Liebreich [5, 6, 7], który ustalił ostateczny stosunek $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (100:1).

Kąpiele siarczanowe niskostężeniowe. Konwencjonalne kąpiele siarczanowe do chromowania mają stosunkowo duże stężenie bezwodnika chromowego CrO_3 250—400 g/l. Na początku lat siedemdziesiątych naszego wieku stwierdzono możliwość osadzania technicznie

dobrych powłok chromowych z kąpeli siarczanowych zawierających stosunkowo małe stężenie kwasu chromowego.

Konishi i Tadagoshi [8] osadzali chrom z kąpeli zawierającej CrO_3 50 g/l, natomiast Kollanko [9, 10] — podał zawartość CrO_3 80 g/l, przy czym uzyskiwał powłoki chromowe błyszczące bezpośrednio z kąpeli. Optymalny skład i najbardziej efektywne parametry pracy tej ostatniej kąpeli są następujące: CrO_3 75 \pm 5 g/l, Cr_2O_3 6 \pm 2 g/l, katalizatory procesu (produkowane w IMP) 0,15 g/l. W kąpeli tej za optymalny stosunek $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ uznano 100:0,7 \pm 0,2 (rys. 7-2), natomiast stężenie Cr_2O_3



Rys. 7-2. Obszar roboczy kąpeli niskostężeniowej, dla którego otrzymuje się najmniejszą liczbę braków produkcyjnych

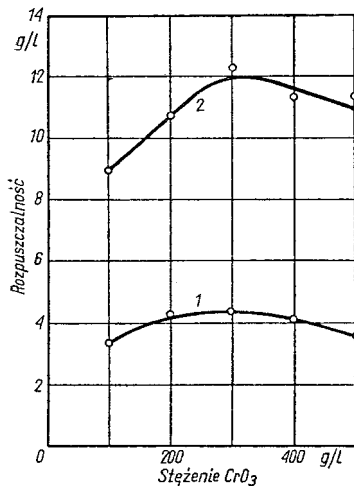
powinno wynosić 2,0—2,5 g/l, temperatura pracy 50 \pm 3°C, katodowa gęstość prądu 15—30 A/dm², wydajność katodowa 26—30%, a szybkość osadzania powłoki o grubości 1 μm 1,5—3,3 min.

Kąpiele fluorokrzemianowe

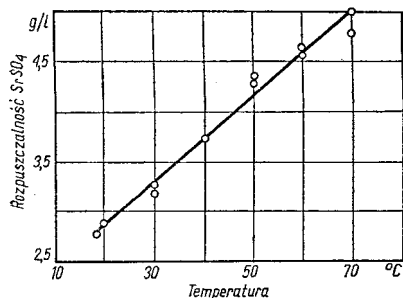
Wahl i Gebauer [11] opracowali kąpiel zawierającą oprócz kwasu siarkowego jako katalizatora proces chromowania również kwas fluorokrzemowy. Kąpiel tę charakteryzuje stosunkowo duża wydajność prądowa (o 50% większa w stosunku do kąpeli konwencjonalnej). Powłoki z tej kąpeli mają nieco większą twardość niż powłoki z kąpeli $\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$. Kąpiele fluorokrzemianowe nie znalazły jednak szerszego zastosowania w przemyśle ze względu na trudną konserwację.

Dalsze badania nad kąpielą typu $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SiF}_6$ doprowadziły do koncepcji kąpeli samosterującej, charakteryzującej się tym, że zamiast H_2SO_4 i H_2SiF_6 stosuje się w nadmiarze ich sole o ograniczonej rozpuszczalności. Stopień nasycenia kąpeli tymi solami gwarantuje prawidłowy przebieg chromowania.

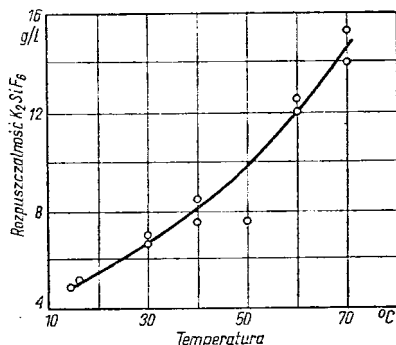
Według Starecka i współpr. [12] warunki takie spełnia fluorokrzemian potasowy i siarczan strontowy. Na rys. 7-3—7-5 przedstawiono wykresy rozpuszczalności tych soli w zależności od stężenia CrO_3 i temperatury [13]. Samosterującą kąpiel do chromowania badali szczególnie Socha i Zak [14]. Wydajność prądowa kąpeli samosterującej wynosi 18—22%, przy czym przydatne powłoki otrzymuje się w obszarze kilkakrotnie większym w porównaniu z kąpielą konwencjonalną (rys. 7-6).



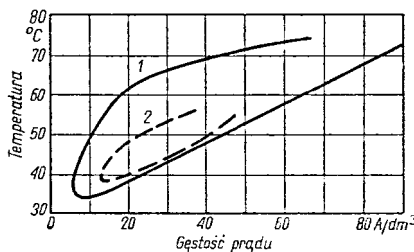
Rys. 7-3. Zależność rozpuszczalności 1 — SrSO_4 i 2 — K_2SiF_6 od stężenia bezwodnika chromowego w kąpeli do chromowania, w temp. 60°C



Rys. 7-4. Wpływ temperatury na rozpuszczalność SrSO_4 ; stężenie CrO_3 — 300 g/l



Rys. 7-5. Wpływ temperatury na rozpuszczalność K_2SiF_6 ; stężenie CrO_3 — 300 g/l



Rys. 7-6. Obszar powłok błyszczących 1 — kąpiel o składzie: CrO_3 — 250 g/l, SrSO_4 — 4 g/l, K_2SiF_6 — 18 g/l, 2 — kąpiel o składzie: CrO_3 — 250 g/l, H_2SO_4 — 2,5 g/l

Twardość otrzymanych powłok jest wystarczająco duża dla celów technicznych (ok. 12 000 MPa).

Kąpiele czterochromianowe

Innym rodzajem kąpeli do chromowania jest kąpiel opracowana przez Bornhausera i Taylora [15], a przebadana i zmodyfikowana przez Szlugiera [13]. Kąpiel ta charakteryzuje się tym, że oprócz trzech składników, tj. CrO_3 , H_2SO_4 i Cr^{3+} , zawiera również NaOH w ilości 40—60 g/l. Kąpiel pracuje w temperaturze otoczenia z wydajnością 28—33%. Uzyskiwane z niej powłoki są szare, matowe i szczelne, bez siatki spekań oraz stosunkowo miękkie, nadające się do polerowania.

Kąpiel do chromowania drobnicy

Kąpiel ta zawiera jako katalizator jedynie kwas fluorokrzemowy lub jego sole. Z badań prowadzonych przez Brennera, Burkheada i Jenningsa [16] wynika, że z kąpeli tej można uzyskać powłoki błyszczące już przy gęstości prądu ok. 3 A/dm² i w temp. 20—23°C. Wadą kąpeli jest natomiast krótka jej żywotność, przy czym nie można jej zregenerować.

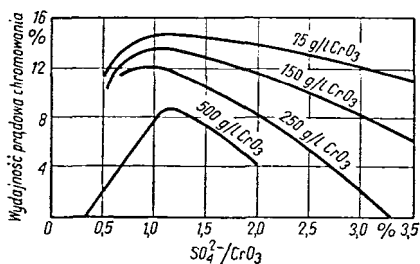
Kąpiel do chromowania na kolor czarny

Proces chromowania na kolor czarny przeprowadza się w wodnym roztworze kwasu chromowego z dodatkiem odpowiedniego katalizatora procesu chromowania. W charakterze takiego katalizatora stosowano początkowo niektóre kwasy karboksylowe, np. kwas octowy, później zaczęto stosować do tego celu również związki nieorganiczne. Przykładem może być kąpiel, w której jako katalizator procesu chromowania zastosowano kwas fluorokrzemowy. Kąpiel ta pracuje w temp. 16—22°C. Nie może ona zawierać jonów SO_4^{2-} .

Powłoki z czarnego chromu charakteryzujące się głęboką czernią osadzać można również w kąpeli, w której oprócz CrO_3 w ilości 375—400 g/l i chromu trójwartościowego 4,5—6,0 g/l (w przeliczeniu na Cr_2O_3) zastosowano specjalny katalizator produkcji Instytutu Mechaniki Precyzyjnej [17]. Parametry pracy tej kąpeli nie różnią się zasadniczo od poprzednio omówionej; a więc temperatura wynosi do 24°C, katodowa gęstość prądu 20—40 A/dm² i czas osadzania 10—15 min.

Składniki kąpeli oraz ich wpływ na przebieg procesu i własności powłok

Trójtlenek chromu CrO_3 . Podstawowym składnikiem wszystkich kąpeli do chromowania jest bezwodnik chromowy CrO_3 stosowany w zależności od typu kąpeli w ilości 50—400 g/l. Ze wzrostem stężenia CrO_3 w kąpeli maleje wydajność prądowa procesu (rys. 7-7) i rów-



Rys. 7-7. Wydajność prądowa chromowania w zależności od stosunku procentowego $\text{SO}_4^{2-}/\text{CrO}_3$ dla różnych stężeń CrO_3 przy stałej gęstości prądu i w stałej temperaturze

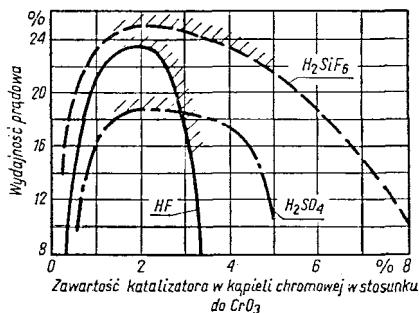
nomierność rozkładu powłoki chromowej, natomiast zwiększa się zdolność krycia kąpeli i do pewnych granic jej przewodność. Wzrost stężenia CrO_3 powoduje również zmniejszenie minimalnych, dopuszczalnych wartości gęstości prądu i temperatury, przy których otrzymuje się jeszcze powłoki błyszczące.

Kwas siarkowy H_2SO_4 , fluorokrzemian potasowy K_2SiF_6 . Oprócz kwasu chromowego kąpiel musi zawierać w swym składzie ściśle określone ilości anionów kwasów obcych, które pełnią rolę katalizatorów procesu chromowania.

W przypadku kąpeli siarczanowych katalizatorem procesu chromowania jest kwas siarkowy, przy czym, jak widać na rys. 7-7, optymalne jego stężenie jest ściśle zależne od stężenia kwasu chromowego w kąpeli i wynosi 0,8—1,2‰ w stosunku do stężenia CrO_3 .

Wpływ stosunku stężeń $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CrO}_3$ przejawia się następująco: powłoki otrzymane z kąpeli o stosunku $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CrO}_3$ poniżej 0,8 są szare i technicznie nieprzydatne. Przy stosunku w granicach 0,8—1,2 połysk powłok i własności mechaniczne są optymalne, po przekroczeniu wartości 1,2 następuje wprawdzie poprawa połysku, ale zwiększa się kruchość powłoki. W optymalnym zakresie (0,8—1,2) przy dolnej zawartości kwasu siarkowego kąpiel ma większą zdolność krycia i nieco mniejszy połysk, natomiast przy górnej granicy — mniejszą zdolność krycia, lecz lepszy połysk.

W przypadku kąpeli samosterzującej są dwa katalizatory, tj. jony siarczanowy i fluorokrzemianowy. Obecność drugiego katalizatora podnosi wydajność prądową procesu o ok. 50‰ w stosunku do kąpeli konwencjonalnej i znacznie rozszerza obszar roboczy osadzania błyszczących powłok chromowych. Na rys. 7-8



Rys. 7-8. Zależność wydajności prądowej od zawartości różnych katalizatorów w kąpeli do chromowania zawierającej w ilości 250 g/l CrO_3

/// obszar roboczy

przedstawiono wykres wydajności prądowej kąpeli do chromowania w zależności od zawartości w kąpeli różnych katalizatorów.

Chrom trójwartościowy Cr(III) . W prawidłowo pracującej kąpeli do chromowania znajdują się zawsze związki chromu trójwar-

tościowego, których stężenie przy prawidłowym stosunku anod do powierzchni chromowanych przedmiotów waha się w granicach 3—10 g/l w przeliczeniu na Cr_2O_3 . Optymalna zawartość chromu Cr(III) w kąpeli wynosi 3—8 g/l w przeliczeniu na Cr_2O_3 . W tych granicach stężeń otrzymuje się powłoki błyszczące o stałej twardości. Zupełny brak lub za małe stężenie Cr_2O_3 w kąpeli powoduje wydzielanie się brązowoszarych miękkich powłok oraz obniżanie zdolności krycia. Przekroczenie natomiast stężenia Cr_2O_3 powyżej 15 g/l prowadzi do wydzielania matowych powłok szorstkich i kruchych.

Skład i parametry pracy kąpeli do chromowania

W tablicy 7-2 zestawiono najczęściej stosowane w przemyśle składy oraz parametry pracy kąpeli do chromowania.

Przygotowanie kąpeli

Kąpiel siarczanowa. W celu sporządzenia świeżej kąpeli do chromowania typu $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ czystą wannę zapasową (żelazną wyłożoną ołowiem) należy napełnić wodą do 2/3 obj., ogrzać do temp. 50—60°C i wprowadzić, najlepiej w koszach perforowanych, odważoną całą porcją CrO_3 . Po zupełnym rozpuszczeniu CrO_3 kąpiel miesza się jeszcze godzinę i pozostawia do odstania na 24 h. Na drugi dzień klarowną ciecz należy zdekantować do czystej wanny roboczej, uzupełnić roztwór w wannie do poziomu roboczego, dokładnie wymieszać i oznaczyć analitycznie zawartość kwasu siarkowego i CrO_3 . Następnie dodaje się brakującą (obliczoną wg analizy) ilość kwasu siarkowego i 1 g cukru na każdy litr kąpeli. Cukier należy dodać w postaci roztworu wodnego — z zachowaniem

Tablica 7-2. Skład i parametry kąpeli do chromowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Typy kąpeli											
	siarczanowe						fluorokrzemianowe			czterochromianowe		inne
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>												
CrO_3	80	150	250	300—400	250	250	200—300	250	250	287—350	350—400	300—400
H_2SO_4	0,56	1,5	2,5	3—4	1,55	1,8	—	—	—	0,63—1,26	1,5—2,5	—
Cr_2O_3	6	3—5	5—8	5—10	3—5	3—5	5—8	5—8	—	6,25—25	8—10	—
SrSO_4	—	—	—	—	—	—	5—6	2—3	—	—	—	—
K_2SiF_6	—	—	—	—	—	—	18—20	18—20	—	—	—	—
H_2SiF_6	—	—	—	—	—	—	—	—	2,5	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38—50	40—60	—
NaF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3—5
Katalizator	0,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{CrO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$	142	100	100	100	160	90—110	—	—	—	—	—	—
Gęstość, g/ml	1,06	1,11	1,18	1,21—1,28	1,18	1,18	1,15—1,22	1,19	1,175	1,22—1,31	1,27—1,31	1,21—1,28
<i>Parametry pracy</i>												
Temperatura, °C	47—50	55—60	40—60	40—50	40—55	40—55	40—65	40—65	16—22	15—20	20	10—20
Katodowa gęstość prądu, A/dm ²	15—30	45—60	15—40	8—35	15—40	15—40	15—100	30—65	20—60	20—100	30—80	3
Wydajność prądowa	26—30	14	13	9—10	12	12	18—20	17—18	—	28—30	30	—

Zastosowanie kąpeli:

- 1 — kąpiel niskostężeniowa do chromowania technicznego i dekoracyjnego,
- 2, 3, 4, 7, 8 — kąpiele do chromowania technicznego, przy czym kąpiel 2 — do części o prostych kształtach, kąpiel 4 — do sprawdzianów gwintowych itp.,
- 3, 7, 8 — są kąpiele o pośrednich własnościach,
- 3, 4, 5, 6, 7, 8 — kąpiele do chromowania dekoracyjnego, przy czym kąpiele 5, 6 — tylko do dekoracyjnego, kąpiele 3, 4, 7, 8 — do dekoracyjnego i technicznego,
- 9 — kąpiele do chromowania dekoracyjnego na czarno,
- 10, 11 — kąpiele do chromowania ochronnego i ochronno-dekoracyjnego, stosując polerowanie chromu,
- 12 — kąpiel do chromowania drobnicy w specjalnych urządzeniach.

ostrożności. Kąpiel po ogrzaniu do temperatury roboczej i krótkim godzinnym przepracowaniu nadaje się do eksploatacji.

Kąpiel samosterująca i kąpiele nie zawierające jonu SO_4^{2-} . Dla przygotowania takiego roztworu należy, podobnie jak w przypadku kąpeli siarczanowej, rozpuścić w wannie zapasowej w ciepłej wodzie obliczoną (z 10% nadmiarem) ilość bezwodnika chromowego, używając wody w ilości 2/3 obj. wanny roboczej. Po dokładnym rozpuszczeniu składników i wymieszaniu roztworu należy z niego strącić jon SO_4^{2-} , dodając węgiel barowy w ilości 2—2,5 kg na każde rozpuszczone 100 kg CrO_3 . Węgiel wprowadza się na powierzchnię roztworu małymi porcjami, silnie mieszając całą zawartość wanny (najlepiej sprężonym powietrzem) przy włączonym wentylatorze. Następnie zawartość wanny należy mieszać jeszcze przez co najmniej 2 h, po czym pozostawić do odstania przez 24, a lepiej 48 h. Gęstość oczyszczonego roztworu nie powinna przekraczać 1,27 g/cm³, gdyż inaczej są trudności z osiadaniem osadu. Po odstaniu klarowny roztwór dekantuje się do wanny roboczej, przestrzegając bardzo ściśle, aby osad z dna wanny nie przedostał się do wanny roboczej. Tak oczyszczony roztwór kwasu chromowego należy uzupełnić zgodnie z tabl. 7-2 w przypadku kąpeli

1) samosterującej — wodą do objętości roboczej, a następnie wprowadzić odważone ilości fluorokrzemianu potasowego i siarczanu strontowego oraz cukru w postaci roztworu;

2) czterochromianowej — wprowadzając (bardzo ostrożnie, reakcja jest silnie egzotermiczna i może doprowadzić do gwałtownego wyrzucenia zawartości wanny) odważoną ilość NaOH rozpuszczonej w wodzie w ilości 1/10 obj. wanny roboczej; po ochłodzeniu całości dodać obliczoną ilość kwasu siarkowego a następnie roztworu cukru;

3) do chromowania na kolor czarny — wodą do objętości roboczej, a następnie wprowadzić obliczoną ilość kwasu fluorokrzemowego;

4) do chromowania drobnicy — odważoną ilość fluorku sodowego po napełnieniu całej wanny oczyszczonym roztworem kwasu chromowego.

Wszystkie wymienione kąpiele są gotowe do eksploatacji po krótkim, godzinnym, wstępnym przepracowaniu z wyjątkiem kąpeli samosterującej, która przed przepracowaniem wstępnym wymaga kilkugodzinnego intensywnego mieszania w temperaturze roboczej w celu nasycenia kąpeli katalizatorami.

Konserwacja i regeneracja kąpeli do chromowania

W czasie chromowania należy zwracać uwagę na temperaturę kąpeli, poziom kąpeli i natężenie prądu. Dopuszczalne wahania temperatury nie powinny przekraczać $\pm 1^\circ\text{C}$ od wartości założonej. Ubytek kąpeli spowodowany parowaniem i jej wynoszeniem należy uzupełniać w miarę możliwości przed rozpoczęciem chromowania. Przy długotrwałym chromowaniu można uzupełniać kąpiel, dolewając ciepłą wodę małymi porcjami w rogach wanny. Natężenie prądu należy utrzymywać w granicach $\pm 5\%$.

W zależności od intensywności pracy kąpeli do chromowania należy co pewien okres wykonywać analizę kąpeli. Natomiast codziennie areometrem sprawdza się gęstość kąpeli i wg jego wskazań uzupełnia składnik podstawowy.

Przeciętnie 1—2 razy na miesiąc należy oznaczyć analitycznie CrO_3 , Cr_2O_3 i H_2SO_4 , a 2 razy do roku wykonuje się analizę na zanieczyszczenia kąpeli kationami (Cu , Fe , Zn) w zależności od tego, którym metalem może być kąpiel zanieczyszczona.

Kąpiele do chromowania są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia obcymi anionami oraz stałe wprowadzanie jonu SO_4^{2-} . Z tych względów należy zwrócić szczególną uwagę na dokładne płukanie (najlepiej wielostopniowe) zawieszek przed chromowaniem. Ze względu na to, że łatwiej jest dodać brakującą ilość H_2SO_4 , niż usunąć jego nadmiar, kąpiele siarczanowe należy uzupełniać roztworem kwasu chromowego zawierającym nie więcej niż 0,25% H_2SO_4 w stosunku do CrO_3 , natomiast inne kąpiele uzupełnia się roztworem kwasu chromowego całkowicie oczyszczonego z jonów SO_4^{2-} .

W razie wzrostu w kąpeli do chromowania zawartości Cr_2O_3 powyżej 10 g/l kąpiel należy zregenerować przez utlenienie anodowe Cr(III) do Cr(VI) . Utlenianie prowadzi się przy dużej powierzchni anod i małej powierzchni katod, w podwyższonej temperaturze, stosując np.

anodową gęstość prądu	2 A/dm ²
katodową gęstość prądu	60 A/dm ²
temperaturę kąpeli	80—85°C

W ciągu 1 h prąd o natężeniu 1 A utlenia ok. 1 g Cr_2O_3 do CrO_3 .

W razie stałego wzrostu lub spadku stężenia Cr_2O_3 w kąpeli należy w pierwszym przypadku zwiększyć, a w drugim przypadku zmniejszyć, sumaryczną powierzchnię anod w stosunku do sumarycznej powierzchni przed-

miotów chromowanych. W zależności od stosowanej katodowej gęstości prądu stosunek sumarycznej powierzchni anod do katod waha się w granicach 0,7:1—2:1.

Wanny stacjonarne raz na kwartał, a wanny do chromowania w automatach 2—4 razy na miesiąc, należy opróżnić, przepompowując zawartość do wanien zapasowych, oczyścić ze szlamu i sprawdzić stan wykładziny.

Gdyby zawartość kwasu siarkowego w kąpeli wzrastała ponad dopuszczalną, należy jego nadmiar wytrącić węglanem barowym, postępując jak przy sporządzaniu kąpeli świeżej. Ilość węgla barowego oblicza się przyjmując, że na każdy 1 g H_2SO_4 należy używać 2 g $BaCO_3$.

Dobór kąpeli w aspekcie zastosowania powłoki chromowej

W zależności od przeznaczenia powłoki chromowej dobiera się skład kąpeli, biorąc pod uwagę następujące czynniki:

- 1) zdolność kąpeli do osadzania powłok o równomiernej grubości (względność),
- 2) wydajność prądową z czym jest związana szybkość osadzania chromu,
- 3) chemiczne i mechaniczne własności powłoki,
- 4) zdolność do chromowania przedmiotów o skomplikowanych kształtach (zdolność krycia),
- 5) ekonomikę procesu (napiecie robocze w wannie, straty CrO_3 , trwałość zawieszek i wanny itp.).

Kąpiele siarczanowe o małym stężeniu CrO_3 (80 g/l cechuje stosunkowo duża równomierność osadzanych powłok, wyższa wydajność prądowa, mniejsza aktywność chemiczna oraz mniejsze straty CrO_3 w czasie chromowania w porównaniu z kąpielą o dużym stężeniu CrO_3 ;

o **dużym stężeniu CrO_3** (ok. 350 g/l) odznaczają się większą zdolnością krycia części o skomplikowanej powierzchni, lepszą przewodnością oraz lepszą trwałością;

o **średnim stężeniu CrO_3** (ok. 250 g/l) mają własności pośrednie.

Kąpiele fluorokrzemianowe mają w porównaniu z kąpielami siarczanowymi lepsze wskaźniki techniczno-ekonomiczne, tj. wyższą (18—24%) wydajność prądową, lepszą zdolność krycia oraz szerszy obszar powłok blyszczących w granicach stosowanych gęstości prądu i temperatury. Powłoki otrzymane z tych kąpeli odznaczają się lepszą odpornością korozyjną i są gładkie (bez narostów i dendrytów) przy dużych grubościach. Wadą

tych kąpeli jest ich duża chemiczna aktywność, co wymaga stosowania specjalnych stopów ołowiu do wykładania wanien i na anody oraz wyklucza stosowanie nagrzewnic tytanowych.

Kąpiele czterochromianowe cechuje duża względność oraz duża wydajność prądowa. Powłoki otrzymane z tej kąpeli są szczelne, jednak szare, matowe i miękkie, nadające się jako dekoracyjne dopiero po polerowaniu.

Decydującym czynnikiem przy wyborze rodzaju kąpeli jest przeznaczenie powłok z nich uzyskiwanych. Do osadzania grubych powłok, przeważnie technicznych i ochronnych, dobiera się kąpiele o wysokiej wydajności, spełniając wszystkie inne wymagania, natomiast do osadzania powłok dekoracyjnych — kąpiel o wystarczającej zdolności krycia.

Należy pamiętać, że wzrost stężenia CrO_3 znacznie obniża wydajność prądową oraz zwiększając się straty CrO_3 przez wentylację i wynoszenie, dlatego tylko w uzasadnionych przypadkach, np. chromowanie przedmiotów o skomplikowanym kształcie, można stosować większe stężenie CrO_3 .

W tabelicy 7-3 podano zależność grubości warstwy chromu (μm) od czasu chromowania dla różnych gęstości prądu dla kąpeli siarczanowej, samosterującej i czterochromianowej.

e. Technologie chromowania

Chromowanie techniczne

Kąpiele do chromowania charakteryzuje bardzo mała zdolność krycia oraz bardzo nierównomierne osadzanie warstw chromu. Te dwie własności kąpeli powodują największe trudności, szczególnie w procesie chromowania technicznego. Konsekwencją tego jest osadzanie się w czasie chromowania warstw grubych, a nawet dendrytów, na ostrych krawędziach i wystających częściach powierzchni oraz brak pokrycia w otworach i zagłębieniach.

Duży wpływ na wyniki chromowania technicznego ma właściwe mechaniczne przygotowanie powierzchni części przed chromowaniem, które powinno uwzględnić następujące ważniejsze wymagania:

- 1) należy pamiętać, że trwałość matryc, tłoczników, form i narzędzi skrawających chromowanych zależy w bardzo dużym stopniu od gładkości powierzchni przed chromowaniem;

- 2) wykończenie (gładkość) powierzchni przeznaczonych do chromowania powinno od-

Tablica 7-3. Zależność grubości warstw chromu od gęstości prądu i czasu chromowania dla kąpieli a — konwencjonalnej przy wydajności prądowej 13%, b — samosterującej przy wydajności prądowej 18%, c — Bornhausera-Taylora przy wydajności prądowej 30%

Grubość warstwy μm	Gęstość prądu, A/dm^2												
	Czas chromowania, min												
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	80	
1	a	9,8	6,53	4,9	3,9	3,3	2,8	2,5	2,2	2	1,8	1,6	1,2
	b	7,3	4,9	3,7	2,9	2,4	2,1	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	0,9
	c	4,4	2,9	2,2	1,8	1,5	1,3	1,1	1	0,9	0,8	0,7	0,6
2	a	19,6	13,1	9,8	7,9	6,5	5,6	4,9	4,4	3,9	3,6	3,3	2,5
	b	14,6	9,7	7,3	5,9	4,9	4,2	3,7	3,3	2,9	2,7	2,4	1,8
	c	8,8	5,8	4,4	3,5	2,9	2,5	2,2	2	1,7	1,6	1,5	1,1
3	a	29,4	19,6	14,7	11,8	9,8	8,4	7,4	6,5	5,9	5,4	4,9	3,7
	b	21,9	14,6	10,9	8,8	7,3	6,3	5,5	4,9	4,4	4	3,7	2,7
	c	13,2	8,8	6,6	5,3	4,4	3,8	3,3	2,9	2,6	2,4	2,2	1,6
4	a	39,2	26,1	19,6	15,7	13,1	11,2	9,8	8,7	7,9	7,1	6,6	4,9
	b	29,2	19,5	14,6	11,7	9,7	8,4	7,3	6,5	5,8	5,3	4,9	3,6
	c	17,5	11,7	8,8	7,0	5,8	5,0	4,4	3,9	3,5	3,2	2,9	2,2
5	a	49,1	32,7	24,6	19,6	16,4	14,0	12,3	10,9	10,8	8,9	8,2	6,1
	b	36,5	24,4	18,3	14,6	12,2	10,4	9,2	8,1	7,3	6,6	6,1	4,5
	c	21,9	14,6	10,9	8,8	7,3	6,3	5,5	4,9	4,4	4	3,7	2,7
6	a	58,9	39,2	29,4	23,5	19,6	16,8	14,7	13,1	11,8	11,7	9,8	7,4
	b	43,8	29,2	21,9	17,5	14,6	12,5	11	9,7	8,8	8	7,3	5,4
	c	26,3	17,5	13,2	10,5	8,8	7,5	6,6	5,9	5,3	4,8	4,4	3,2
7	a	68,7	45,8	34,3	27,5	22,9	19,6	17,2	15,3	13,7	12,5	11,5	8,6
	b	51,1	34,1	25,5	20,4	17,0	14,6	12,8	11,4	10,2	9,3	8,5	6,3
	c	33,2	24,5	16,6	12,3	10,2	8,8	8,3	7,4	6,2	6,1	5,1	3,8
8	a	78,5	52,3	39,2	31,4	26,2	22,4	19,6	17,5	15,7	14,3	13,1	9,8
	b	58,4	39	29,2	23,4	19,5	16,7	14,6	13,0	11,7	10,6	9,7	7,2
	c	35	23,4	17,5	14,0	11,7	10,0	8,8	7,8	7,0	6,4	5,8	4,3
9	a	88,3	58,4	44,2	35,3	29,4	25,2	22,1	19,6	17,7	16,1	14,7	11,0
	b	65,7	43,9	32,8	26,3	21,9	18,8	16,4	14,6	13,1	12	10,9	8,1
	c	39,4	26,3	19,7	15,8	13,2	11,3	9,9	7,9	7,9	7,2	6,6	4,9
10	a	98,1	65,4	49,0	39,2	32,6	28,0	24,6	21,8	19,6	17,9	16,3	12,2
	b	73,0	48,7	36,5	29,2	24,3	20,8	18,3	16,3	14,6	13,3	12,2	9,1
	c	43,8	29,2	21,9	17,5	14,6	12,5	10,5	9,7	8,7	8	7,3	5,5
20	a	196	131	98	79	65	56	49	44	39	36	33	25
	b	146	97	73	58	49	42	37	33	29	27	24	18
	c	88	58	44	35	29	25	21	19	17	16	15	11
30	a	294	196	147	118	98	84	74	65	59	54	49	37
	b	219	146	109	88	73	63	55	49	44	40	37	27
	c	132	88	66	53	44	38	32	29	26	24	22	16
40	a	393	262	196	157	131	112	98	87	78	71	65	49
	b	292	195	146	117	87	84	73	65	58	53	49	36
	c	175	117	88	70	58	50	42	39	35	32	29	22
50	a	491	327	246	196	164	140	123	109	98	89	83	61
	b	365	244	183	146	122	104	92	81	73	67	61	45
	c	219	146	109	88	73	63	53	49	44	40	37	27
60	a	589	392	294	235	196	168	147	131	118	107	98	74
	b	438	292	219	175	146	125	111	97	88	80	73	54
	c	263	175	132	105	88	75	63	58	52	48	44	32

tabl. 7-3 cd.

Grubość warstwy μm		Gęstość prądu, A/dm ²											
		Czas chromowania, min											
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	80
70 ^o	a	687	458	343	275	229	196	172	153	137	125	114	86
	b	511	341	255	204	170	146	128	114	102	93	85	63
	c	307	204	154	123	102	87	74	68	61	56	51	38
80	a	784	523	392	314	262	224	196	175	157	143	131	98
	b	584	390	292	234	195	167	146	130	117	106	98	72
	c	350	234	175	140	117	100	84	78	70	64	58	43
90	a	883	588	442	353	294	252	221	196	176	161	147	110
	b	657	439	328	263	219	188	164	147	131	120	110	81
	c	394	263	197	158	132	113	95	87	78	72	66	49
100	a	981	654	490	392	326	280	246	218	196	179	163	122
	b	730	487	365	292	243	208	183	163	146	133	122	91
	c	438	292	219	175	146	125	105	97	87	80	73	55
200	a	1962	1308	980	785	654	560	490	436	392	357	326	245
	b	1460	974	730	584	487	417	365	325	292	266	243	180
	c	875	584	437	350	292	250	210	195	174	159	146	110
300	a	2944	1962	1470	1180	981	841	735	653	588	535	490	368
	b	2190	1461	1090	876	730	625	550	487	438	398	265	270
	c	1320	875	660	525	438	375	315	294	263	240	219	162
400	a	3925	2615	1960	1570	1310	1120	980	872	785	713	655	491
	b	2920	1958	1460	1168	973	836	730	650	584	531	486	360
	c	1750	1168	875	700	584	500	420	390	348	318	292	220
500	a	4907	3269	2460	1961	1635	1401	1230	1092	981	893	815	613
	b	3650	2435	1825	1460	1216	1042	915	811	730	664	608	451
	c	2190	1460	1090	875	729	625	515	487	438	398	365	270

powiadać klasie, jaka obowiązuje po chromowaniu; do chromowania z następnym szlifowaniem wymagana jest co najmniej powierzchnia szlifowana;

3) należy zaokrąglić ostre krawędzie części i to tym więcej, im grubsza ma być nałożona warstwa chromu; nie dotyczy to części chromowanych nie poddawanych następnie obróbce mechanicznej, tj. do grubości 2–5 μm ;

4) nie należy stosować warstw grubszych niż 5 μm na krawędziach tnących;

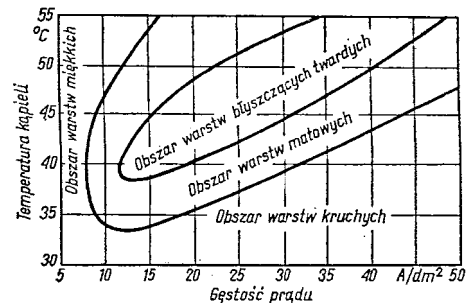
5) zejście pierścienia ciągnącego w matrycy nie może kończyć się ostrą krawędzią; do matryc chromowanych należy stosować osobne ściągacze części z tłoczniaka;

6) materiał podłoża musi być odporny na naciski w czasie pracy narzędzia, chrom stanowi jedynie warstwę powierzchniową zmniejszającą tarcie, korozję oraz przylepienie się wiórów itp.;

7) hartowane części powinny być przed chromowaniem odpuszczone o 2–3° Rockwella poniżej twardości otrzymanej w czasie hartowania;

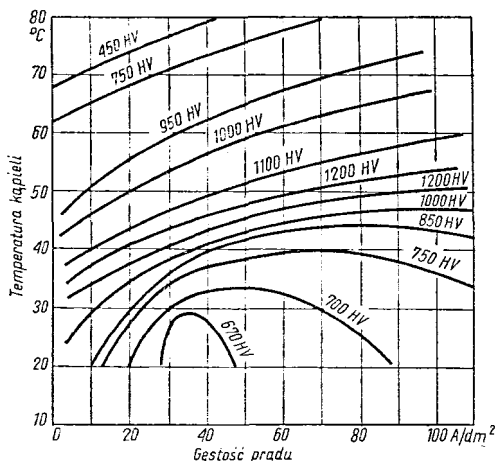
8) konstrukcję narzędzi, a szczególnie form wtryskowych, należy każdorazowo przekonsultować z galwanotechnikiem, czy rozwiązanie jest do przyjęcia ze względu na proces chromowania.

Innym, często spotykanym, błędem w czasie chromowania jest niewłaściwy dobór trzech



Rys. 7-9. Obszary charakterystyczne dla powłok chromowych w zależności od temperatury i katodowej gęstości prądu, otrzymanych w kąpeli o składzie: CrO_3 , 250 g/l, H_2SO_4 , 2,5 g/l

parametrów bardzo ściśle związanych ze sobą, tj. temperatury, gęstości prądu i stężenia CrO_3 . W razie występowania nieprawidłowości w pracy kąpeli — np. za mała szybkość osadzania się chromu, za mała jego twardość, osadzanie się warstw kruchych, szorstkich — należy sprawdzić czy stosowane wartości temperatury i gęstości prądu odpowiadają optymalnym wartościom wynikającym z rys. 7-9 i 7-10.



Rys. 7-10. Twardość HV (kG/mm²) powłok chromowych otrzymanych w kąpeli o składzie: CrO_3 , 250 g/l, H_2SO_4 , 2,5 g/l w zależności od katodowej gęstości prądu i temperatury kąpeli

Zazwyczaj do otrzymywania technicznych warstw chromu stosuje się temp. 55°C i katodową gęstość prądu 35–50 A/dm²; w tych warunkach bowiem otrzymane powłoki są gładkie, błyszczące i odpowiednio twarde.

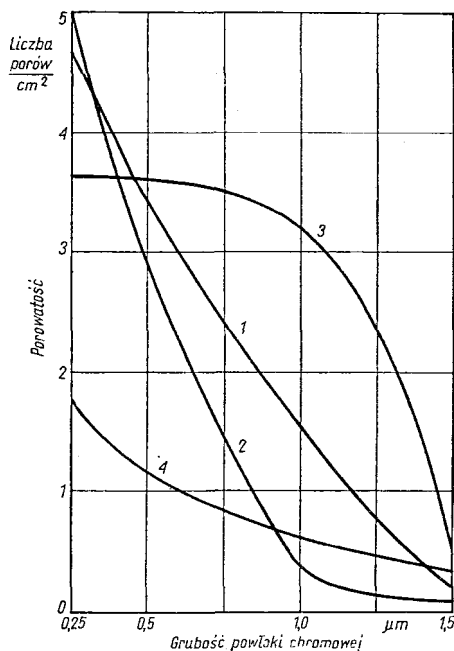
Zabiegiem stosowanym w chromowaniu technicznym, a nie stosowanym w chromowaniu dekoracyjnym, jest anodowe trawienie powierzchni bezpośrednio przed chromowaniem w celu zwiększenia przyczepności warstwy chromu do podłoża. Trawienie anodowe przeprowadza się bardzo często w tej samej kąpeli co chromowanie, zmieniając tylko przełącznikiem kierunek przepływu prądu na szynach wanny. Czas trawienia 5–40 s i gęstość prądu 10–40 A/dm² zależą od materiału chromowanego. Ogólnie można przyjąć, że liczba A·min/dm² jest mniejsza w przypadku stali wysokowęglowych, np. dla żeliwa 50–100 A·min/dm², i wzrasta dla stali niskowęglowej o zawartości ok. 0,1% C do wartości 1000 A·min/dm². W chromowniach z kilkoma wannami jest zwykle osobna wanna do trawienia anodowego, wyposażona analogicznie jak wanna do chromowania. Skład kąpie-

li stosowanej do trawienia anodowego jest następujący: CrO_3 250 g/l, H_2SO_4 2–3 g/l. Po trawieniu anodowym zawieszki przenosi się bezpośrednio bez płukania do wanny z kąpielą do chromowania.

Chromowanie dekoracyjne, ochronne i ochronno-dekoracyjne

Przy chromowaniu ochronno-dekoracyjnym nakłada się ciekłą warstwę chromu (do 1,5 μm) zazwyczaj na podwarstwie miedź-nikiel. Dotychczas sądzono, że rola zewnętrznej powłoki chromowej polega na zabezpieczeniu powierzchni przed matowieniem, wypolerowana bowiem nawet na wysoki połysk powłoka niklowa w czasie żółknięcia i ulega porysowaniu (jest stosunkowo miękka). Z ostatnio prowadzonych badań wynika jednak, że cienka powłoka chromowa odgrywa również rolę czynnika antykorozyjnego, a stopień jej antykorozyjności zależy w dużej mierze od tego z jakiego typu kąpeli została ona osadzona.

Zgodnie z wynikami badań prowadzonych przez Żaka, Sochę i Biestka [20] cienkie po-

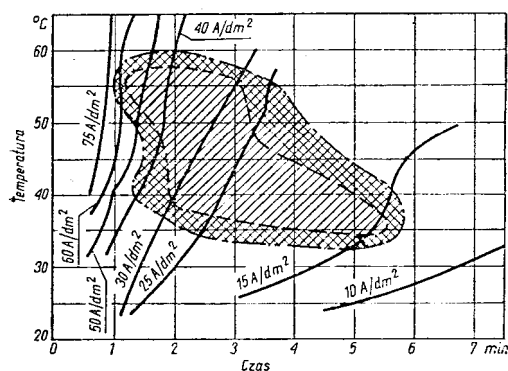


Rys. 7-11. Wpływ grubości powłoki chromowej na porowatość pokrycia temp. 55°C, gęstość prądu 30 A/dm²




powłoki osadzone z kąpeli: 1 — HTHR-1 ($\frac{\text{CrO}_3}{\text{H}_2\text{SO}_4} = 160$), 2 — HTHR-2 ($\frac{\text{CrO}_3}{\text{H}_2\text{SO}_4} = 140$), 3 — konwencjonalnej, 4 — samosterującej

włoki chromowe do $0,5 \mu\text{m}$ nie wykazują prawie nigdy siatki spekań, a ich odporność korozyjna zależy w dużej mierze od stopnia porowatości powłoki. Na rys. 7-11 przedstawiono wpływ grubości powłoki chromowej na jej porowatość. Z rysunku tego widać, że w zakresie interesujących grubości (do $1 \mu\text{m}$) najmniejszą porowatość powłoki uzyskuje się z kąpeli samosterującej.

Do chromowania dekoracyjnego stosuje się często kąpiel siarczanową, przy czym warunki prądowe oraz temperaturę kąpeli dobiera się z wykresu na rys. 7-12. Na wykresie tym po-



Rys. 7-12. Szybkość osadzania warstwy chromu o grubości $1 \mu\text{m}$ w kąpeli zawierającej CrO_3 400 g/l i H_2SO_4 4 g/l w zależności od czasu trwania procesu chromowania, temperatury i katodowej gęstości prądu

-  obszar twardych, błyszczących powłok,
-  obszar powłok matowych i matowo-błyszczących, których nie można szlifować,
-  obszar powłok mlecznobiałych

dano jednocześnie, jak długo należy chromować, aby osiągnąć warstwę chromu o grubości $1 \mu\text{m}$.

Pewną odmianą siarczanowej kąpeli do chromowania dekoracyjnego jest kąpiel HTHR (ang. high temperature, high ratio — wysoka temperatura, wysoki stosunek). Różni się ona od poprzednio omówionej tym, że zawiera większe (w stosunku do H_2SO_4) stężenie CrO_3 oraz pracuje w nieco wyższej temperaturze. Zaletą tej metody jest to, że otrzymane powłoki mają mniejszą porowatość (rys. 7-11).

Również kąpiel samosterująca z powodzeniem nadaje się do chromowania ochronno-dekoracyjnego, charakteryzuje się ona bowiem dobrą zdolnością krycia, szerszym obszarem powłok błyszczących, a powłoki z niej

otrzymane są mniej porowate. Szybkość osadzania powłoki z tej kąpeli jest $1,5$ — 2 razy większa w porównaniu z kąpielą konwencjonalną.

Drugim, nieco odmiennym, typem kąpeli do chromowania ochronnego lub ochronno-dekoracyjnego po przepolerowaniu jest kąpiel Bornhausera-Taylora. W tym przypadku nakłada się grubsze warstwy chromu (powyżej $20 \mu\text{m}$) bezpośrednio na mosiądz, stopy cynku lub ocynkowane stalowe przedmioty i w celu nadania wyrobom wyglądu dekoracyjnego poleruje się je mechanicznie (osadzona powłoka chromowa jest jasnoszara i stosunkowo miękka).

Składy kąpeli oraz warunki prowadzenia procesu chromowania dekoracyjnego, ochronnego i ochronno-dekoracyjnego podano w tabl. 7-2, a zależność grubości warstwy chromu od stosowanej gęstości prądu, czasu chromowania i rodzaju kąpeli w tabl. 7-3.

Chromowanie na kolor czarny

Chromowanie na kolor czarny stosuje się w celu częściowego zabezpieczenia przed korozją części aparatury pomiarowej, precyzyjnej, optycznej, wojskowej oraz dla nadania jej koloru czarnego. Powłoka chromu czarnego jest pokryciem szczerlnym i z tego względu grubość ok. $5 \mu\text{m}$ wystarcza dla zabezpieczenia podłoża przed działaniem czynników korozyjnych.

W celu nadania lepszego wyglądu dekoracyjnego przed cienkim chromowaniem na kolor czarny (rzędu $1 \mu\text{m}$) części poddaje się niklowaniu z połyskiem. Otrzymuje się wtedy powłokę o czarnym jedwabistym połysku. Kąpiel o podanym w tabl. 7-2 składzie nie może zawierać jonów siarczanowych. Pracuje ona w niskich temperaturach (16 — 22°C) i z tego względu przy większych obciążeniach prądowych (powyżej $0,1 \text{ A/l}$ kąpeli) należy ją intensywnie chłodzić.

Chromowanie drobnicy

Do chromowania drobnicy stosuje się kąpiel z fluorkiem sodowym jako katalizatorem procesu chromowania w specjalnych do tego celu aparatach obrotowych. Kąpiel ta spełnia podstawowy warunek, tj. osadzanie się błyszczących warstw chromowych następuje już przy bardzo małej gęstości prądu.

Kąpiele tego typu były badane przez Brennera, Burkheada i Jeningsa [16]. Nad przystosowaniem ich do pracy w urządzeniach obrotowych pracował również Brychczyński [21]. Nie wszystkie części nadają się do chromo-

wania w aparatach obrotowych. Chromować można części o określonej wielkości i kształtach, nie szepiające się, przesypujące się pojedynczo i w miarę ciężkie dla zapewnienia dobrego kontaktu elektrycznego między sobą i elektrodą.

Duży wpływ na wyniki chromowania w aparatach obrotowych ma przebieg postępowania. Drobnicę powinno się chromować bezpośrednio po niklowaniu. Im dłuższy jest czas między niklowaniem a chromowaniem, tym większa jest możliwość spasywywania się powłoki niklowej i związane z tym występowanie plam po chromowaniu lub zupełny brak powłoki chromowej. Ważne jest również to, aby zapewnić od samego początku procesu chromowania wystarczającą gęstość prądu, potrzebną do otrzymania powłoki błyszczącej. Jeżeli od początku nie osadza się powłoka błyszcząca, to nie osadzi się także w czasie dalszego procesu (pasywacja powierzchni).

Równomierne rozmieszczenie części w pojemniku aparatu obrotowego uzyskuje się przez uruchomienie urządzenia na kilka sekund przed włączeniem prądu.

Części ze stali, żeliwa, mosiądzu i cynku nie można chromować z połykiem w urządzeniach obrotowych. W tym celu należy je uprzednio poniklować. Dodatkowe trudności wynikają jeszcze z niewłaściwego stężenia fluorku sodu. Zbyt małe stężenie fluorku sodu powoduje powstawanie ciemnych plam na powłoce. Jeżeli stężenie fluorku sodu spadnie jeszcze bardziej, otrzymana powłoka jest ciemna i matowa. Analogiczne powłoki mogą powstawać również wtedy, gdy temperatura wzrośnie powyżej 20°C, przy czym maleje również wydajność prądowa chromowania. Zbyt duże stężenie fluorku sodu powoduje wydzielanie się powłoki błyszczącej, ale kruchej, odpryskującej na krawędziach.

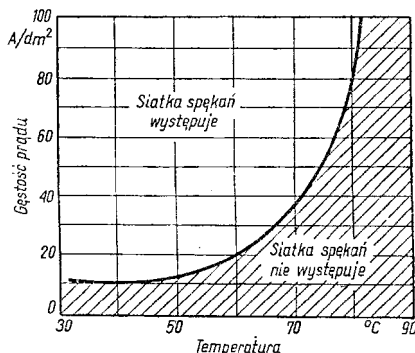
Bardzo szkodliwe w kąpielach są jony siarczanowe, które już w minimalnej ilości obniżają znacznie zdolność krycia i wydajność prądową, aż do zaniku osadzania się powłoki włącznie.

Skład i parametry pracy kąpeli podano w tabl. 7-2 (kąpiel 11).

Chromowanie nieporowate

Istnieją przypadki, w których z różnych przyczyn nie można stosować chromowania dekoracyjnego na podwarstwie miedź-nikiel i zachodzi konieczność położenia bezpośrednio na stal odpornych na korozję i ścieranie warstw chromu (np. obudowy kroczące w górnictwie węglowym).

Dla otrzymywania nieporowatych powłok chromowych można w zasadzie posługiwać się wykresem Fiodorowa (rys. 7-13), bowiem po-



Rys. 7-13. Granice warstw chromu z siatką sękań i bez (wykres J. B. Fiodorowa)

włoki chromowe, które nie mają siatki sękań, nie mają też albo prawie nie mają, mikroskopowych porów.

Skład kąpeli stosowanej do chromowania nieporowatego podano w tabl. 7-2 (kąpiel 2), przy czym ze względu na żadaną strukturę powłoki należy stosować następujące parametry osadzania: temp. 70—72°C, katodową gęstość prądu 25—35 A/dm². Należy jednak pamiętać, że w tych warunkach twardość powłok znacznie się zmniejsza.

Otrzymane warstwy chromu o grubości powyżej 20 μm i barwie mlecznej są praktycznie wolne od porów. W celu otrzymania półbłyszczącej warstwy chromu, nie wymagającej już polerowania, dobrze jest przy końcu procesu chromowania kilkakrotnie, na krótki czas, podwyższyć katodową gęstość prądu.

W przypadkach gdy chromowane powierzchnie przedmiotów nie pracują pod dużymi obciążeniami, oraz gdy nie jest wymagana duża twardość powłoki, stosować można kąpiel czterochromianową ze względu na jej wyższą wydajność prądową i pracę w niskiej temperaturze.

Chromowanie porowate

Chromowanie porowate znalazło zastosowanie w celu podwyższenia odporności na zużycie przedmiotów podlegających ścieraniu, specjalnie tam, gdzie części pracują w warunkach niedostatecznego smarowania (np. są to cylindry silników spalinowych, pierścienie tłokowe, sworznie zaworów itp.), bowiem współczynnik tarcia porowatego chromu jest stosunkowo niski (0,59). Powłoka chromowa nałożona w zwykłych warunkach gorzej na-

daje się do tego celu; jej współczynnik tarcia wynosi 0,79.

Odporność na ścieranie żeliwa pokrytego porowatym chromem jest kilkadziesiąt razy większa niż odporność żeliwa niechromowanego, natomiast gładki chrom nałożony na żelwo podwyższa odporność na ścieranie tylko 4—7 razy.

Przy chromowaniu porowatym na dobrze wypolerowanej powierzchni tworzy się siatka rys, dzięki czemu osiąga się dobrą zwilżalność metalu powleczonego smarami, który zbiera się w kanałach i porach, ułatwiając poślizg pracującej na ścieranie części.

Znane są trzy metody otrzymywania porowatych pokryć chromowych: mechaniczna, chemiczna i elektrochemiczna.

Metoda mechaniczna polega na

1) naniesieniu przed chromowaniem nacięć na powierzchnię przedmiotu za pomocą przyrządu skrawającego oraz przez piaskowanie lub śrutowanie powierzchni; po zakończeniu chromowania wykonane uprzednio wgłębienia, pomimo stosowania zabiegu docierania, zostają zachowane;

2) chromowaniu na wymiar, a następnie wykonaniu siatki rys za pomocą specjalnej honownicy, przy użyciu oselek o odpowiedniej ziarnistości i twardości. Sposób ten jest stosowany przy produkcji gładzi tulei cylindrów spalinowych o mniejszych średnicach.

Metoda chemiczna polega na wytrawieniu kwasem solnym powierzchni chromowanych przedmiotów. Rozpuszczeniu w tym przypadku ulega chrom znajdujący się w porach i miejscach spękań. Wskutek takiego selektywnego rozpuszczania się chromu pory i szczeliny poszerzają się i pogłębiają, a więc zwiększa się szorstkość powierzchni.

Metoda elektrochemiczna znalazła najszersze zastosowanie. Polega ona na dodatkowej obróbce anodowej przedmiotów chromowanych w kąpeli o takim samym składzie, w jakim prowadzi się chromowanie. Przy stosowaniu tej metody chrom rozpuszcza się przede wszystkim w porach i szczelinach, wskutek czego następuje ich poszerzenie i pogłębienie.

Charakter porowatości pokrycia (gęstość i głębokość kanałów) zależy od parametrów chromowania i parametrów anodowego trawienia powłoki chromowej. Duży wpływ na strukturę porowatego chromu ma temperatura kąpeli przy chromowaniu i katodowa gęstość prądu. W dalszym ciągu podano w postaci łatwej do zapamiętania wpływ składu i

parametrów pracy kąpeli do chromowania dla uzyskania licznych, ale niezbyt głębokich, mikrospękań powłok chromowych

<i>Gęsta siatka spękań o małej głębokości</i>			<i>Rzadka siatka spękań o dużej głębokości</i>	
mała zawartość,				duża zawartość,
np. 80	←	$\text{CrO}_3(\text{g/l})$	→	np. 400
70 : 1	←	$\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$	→	150 : 1
100 : 3	←	$\text{CrO}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$	→	100 : 2
8	←	$\text{Fe}(\text{g/l})$	→	2
nizsza	←	temp. °C	→	wyższa
mała, np. 20	←	katodowa gęstość prądu (A/dm^2)	→	średnia, np. 50
duża, np. 80				

Do chromowania porowatego (np. pierścieni łokowych) stosuje się na ogół kąpiel 1 z tabl. 7-2.

Chromowanie aluminium i jego stopów

Przedmioty z aluminium chromuje się technicznie w celu nadania tym przedmiotom odporności na ścieranie.

Chromowanie dekoracyjne aluminium na podwarstwie miedzi, niklu czy cynku, wykonuje się wówczas gdy wymagana jest odporność na działanie czynników korozyjnych.

Nakładanie warstw pośrednich pod powłokę chromową może odbywać się metodą galwaniczną bądź chemiczną. Bezpośrednie chromowanie glinu i jego stopów wymaga przede wszystkim odpowiedniej obróbki wstępnej, tj. wytrawienia i usunięcia warstwy tlenków (Al_2O_3). Przykładowo proces chromowania gładzi cylindrów spalinowych wykonanych ze stopu AK12, opracowany przez Krokosza i Żaka [21] podano w tabl. 7-4.

Bardzo ważnym czynnikiem decydującym o przyczepności chromu do podłoża jest skład kąpeli cynkanowej alkalicznej.

Należy stwierdzić, że podany skład kąpeli cynkanowej gwarantuje również prawidłowe przygotowanie podłoża z różnych stopów aluminium pod inne powłoki galwaniczne, np. powłoki miedziane osadzone w kąpeli winianowej.

Stwierdzono ponadto, że drugim decydującym czynnikiem, gwarantującym prawidłowe przeprowadzenie chromowania, jest czas przebywania pocynkowanego przedmiotu w kąpeli do chromowania przed załączeniem prądu. Czas ten wynosi ok. 50 s dla konwencjonalnej, a ok. 10 s dla samosterującej kąpeli. W podanych czasach cienka powłoka cynkowa ulega rozтворzeniu, a jeszcze nie następuje pasywacja powierzchni podłoża.

Tablica 7-4. Proces chromowania w kąpeli samosterującej gładzi cylindra spalinowego ze stopu AK 12 przy gęstości prądu 50 A/dm²

Operacja	Skład kąpeli, g/l	Parametry pracy	
		czas s	temperatura °C
1. Odfuszczenie w parach tri	trójchloroetylen —	3 · 300	90
2. Trawienie w roztworze ługu	NaOH 50	15—20	45—50
3. Trawienie w kwasie azotowym	HNO ₃ stęż. (1,4) 1:1 obj.	25	otoczenia
4. Płukanie w zimnej wodzie bieżącej	woda przemysłowa —	15	jw.
5. Płukanie w zimnej wodzie bieżącej	jw. —	15	jw.
6—13 jak w punktach 2 do 7	—	—	—
14. Trawienie w mieszaninie kwasów	HNO ₃ stęż. 1 obj. HF stęż. 1 obj. H ₂ O 8 obj.	10	40
17. Trawienie w kwasie azotowym	HNO ₃ stęż. 1:1 obj.	30	otoczenia
20. Zacynkowanie	ZnO 90 NaOH 450 CuCN 7,5	60	jw.
23. Zakładanie na uchwyt do chromowania	NaCN 15 — —	—	—
24. Chromowanie w kąpeli samosterującej	CrO ₃ 250 SrSO ₄ 4 K ₂ SiF ₆ 18	2 h	56 ± 1
27. Płukanie w gorącej wodzie	woda przemysłowa —	30	50
28. Demontaż	—	—	—
29. Suszenie	suszarka —	300	100
30. Kontrola	—	—	—

Uwaga. W tablicy opuszczono zabiegi płukania w wodzie, tzn. kolejne numery 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 25, 26.

f. Specjalne wymagania dotyczące procesu chromowania

Chromowanie ze względu na swą specyfikę, odróżniającą je od pozostałych procesów galwanicznych, wymaga zarówno specjalnych urządzeń, jak i postępowania.

Wanna do chromowania powinna być wyposażona w wyciąg szczelinowy wraz ze skraplaczem par, instalację do ogrzewania i chłodzenia oraz w niezależne źródło prądu. Wanny do chromowania technicznego powinny być dodatkowo wyposażone w urządzenia umożliwiające zmianę kierunku prądu.

Rodzaj materiału z jakiego ma być wykonana wanna do chromowania zależy od jej wielkości i przeznaczenia. Wanny o dużych wymiarach, ogrzewane pośrednio, do chromowania dekoracyjnego oraz technicznego, należy wykonywać z blachy stalowej, wyłożonej szczelnie blachą ze stopu Pb z dodatkiem do 7% Sn lub Sb i zabezpieczonej dodatkowo przed działaniem elektroerozyjnym dokładnie przyciętymi płytami ze szkła zbrojonego, wpasowanymi w wannę.

W ostatnich latach opracowano wykładziny z polichlorku winylu i polipropylenu, odporne na działanie kąpeli do chromowania. W

takich wannach stosowane jest bezpośrednie ogrzewanie i chłodzenie kąpeli.

Ze względu na duże natężenie prądu płynącego przez kąpiel i konieczność uzyskiwania warstw chromu o możliwie jednakowej grubości specjalną uwagę należy zwrócić na kształt i rozmieszczenie anod w wannie. Również należy przestrzegać, aby anody wykonane były z tzw. twardego ołowiu, tj. ołowiu z dodatkiem cynku lub antymonu.

Bardzo ważne jest również właściwe rozmieszczenie przedmiotów w wannie do chromowania. W miarę możliwości należy przestrzegać czterech zasadniczych reguł:

1) przedmioty muszą być tak rozmieszczone w wannie, aby pęcherzyki gazu mogły swobodnie wydostawać się na zewnątrz;

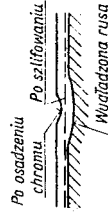
2) anody i katody muszą być odpowiednio rozmieszczone względem siebie;

3) przekroje szyn doprowadzających prąd oraz oszynowanie wanny do chromowania muszą zapewniać swobodny przepływ prądu bez nadmiernego nagrzewania się ich;

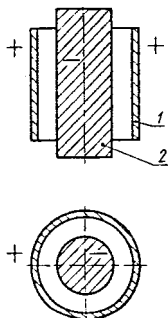
4) równoczesne chromowanie różnych przedmiotów musi być uwarunkowane, w miarę możliwości, ich zbliżoną powierzchnią i kształtem, aby uniknąć różnic w przepływie prądu.

Tablica 7-5. Wpływ kształtu powierzchni na stopień osadzenia chromu (wgłębność i zdolność krycia kąpeli chromowej)

Typ powierzchni		Kształt powierzchni		Wpływ kształtu powierzchni		Środek zaradczy	
						a) przygotowanie i wykończenie	b) osadzanie
Płaskie			powierzchnie podłoża i powłoki są równoległe		powierzchnia powinna być gładka i błyszcząca		1) używać anod jednakowego kształtu z częścią chromowaną (używać anod pomocniczych; w przypadku pokrywania wewnętrznych powierzchni cylindra używać cylindrycznych anod wewnętrznych)
	Cylindryczne		osad nierówno osadzony i możliwe narastanie dendrytów				2) jeśli powstają „przypalenia”, stosować katody pomocnicze, odpowiednio umiejscowione, np. przy chromowaniu cylindra drut połączony z katodą z pobiegi nadmieremu osadzeniu chromu na narożach
Ostro zakończone		kąt zewnętrzny	brak osadzenia w zagłębieniach				
		kąt wewnętrzny	nie ma specjalnej trudności, jeśli zaokrągli się ostre krawędzie		po osadzeniu po obróbie szlifowaniem		
Z zagłębieniami		głębokość mniejsza niż szerokość	osadzenie jest trudne i w pewnych przypadkach może być w ogóle niemożliwe		brak osadzenia		
		głębokość większa niż szerokość	osadzenie jest trudne i w pewnych przypadkach może być w ogóle niemożliwe		przed osadzeniem odpowiednio szlifować i zaokrąglić naroża		
Ząbkowane			osadzenia średnice i kąty nachylenia płaszczyzn				
Z defektami		defekty materiału i ślady po obróbie mechanicznej	nieciągłość w osadzeniu wąskie, głębokie rysy				
Ograniczone (częściowe) osadzanie		Do pokrycia chromem izolacja	formowanie się kruchego narostu				

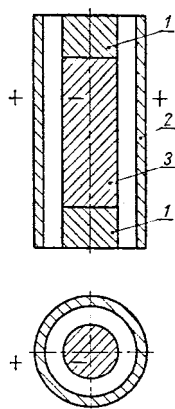


ręcznie — usunięcie narostu za pomocą kamienia szliflerskiego maszynowo — usunięcie narostu przez szlifowanie



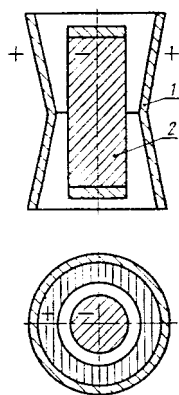
Rys. 7-14. Równomierna warstwa chromu na powierzchni cylindra przy użyciu anody krótszej od katody

1 — anoda cylindryczna, 2 — cylinder chromowany



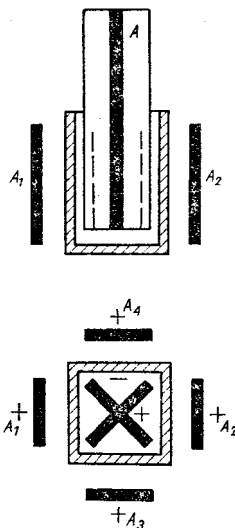
Rys. 7-15. Równomierna warstwa chromu na powierzchni cylindra na skutek sztucznego jego przedłużenia i tej samej długości katody

1 — sztuczne przedłużenie cylindra, 2 — anoda, 3 — cylinder chromowany



Rys. 7-16. Równomierna warstwa chromu na powierzchni cylindra przy zastosowaniu anody w kształcie podwójnego stożka

1 — anoda, 2 — cylinder chromowany



Rys. 7-17. Równomierne osadzanie się chromu na zewnątrz i wewnątrz prostokątnego pudełka przy użyciu zewnętrznych anod A_1 , A_2 , A_3 i A_4 oraz wewnętrznej anody A

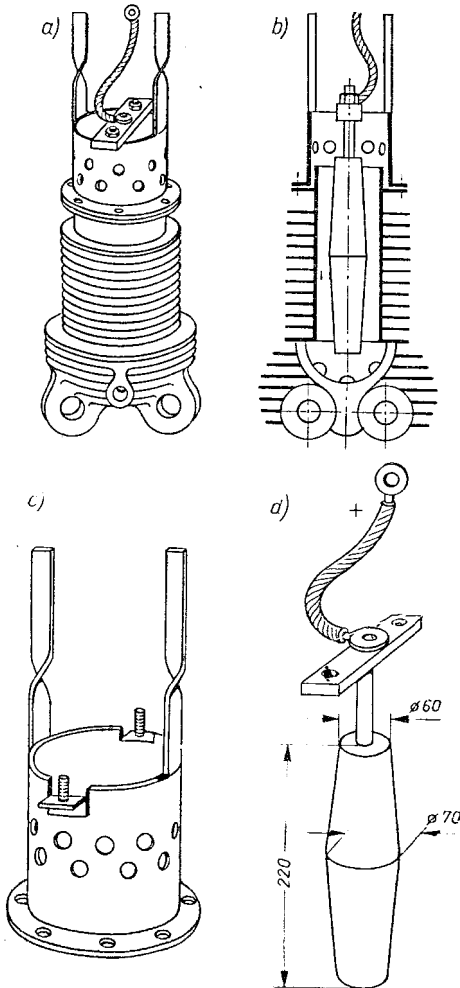
a więc i w grubościach pokrycia oraz w wyglądzie części.

Przedmioty powinny być rozmieszczone w wannie tak, aby gaz mógł swobodnie uchodzić, w przeciwnym bowiem razie gromadzące się na powierzchni pęcherzyki gazu mogą spowodować niepokrycie pewnych części chromowanego przedmiotu, bądź też złą przyczepność powłoki. Niedokrycia lub pokrycia wadliwe powstawać mogą również wtedy, gdy pęcherzyki gazu uchodzą wzdłuż powierzchni pionowej, co występuje przeważnie wówczas, gdy w przedmiocie chromowanym nie zabezpieczono otworów i szczelin. Otwory (nie podlegające chromowaniu) powinny być wypełnione ołowiem bądź tworzywem sztucznym nie ulegającym rozpuszczeniu w kwasie chromowym (nie należy do tego celu używać korka, drewna lub materiału, który tylko krótki czas odporny jest na działanie kwasu chromowego).

Odległość pomiędzy katodą i anodą zależy w dużej mierze od kształtu chromowanego przedmiotu. Ogólnie można stwierdzić, że im większa jest odległość katody od anody, tym bardziej równomierny jest rozkład prądu na drobnych częściach w kąpielach do chromowania i tym mniejsze jest niebezpieczeństwo tzw. „przypalenia”.

W przypadku dużych powierzchni zbliżenie anody o kształcie i powierzchni odpowiadającej katodzie polepsza równomierność rozkładu grubości warstwy chromowej.

Ważne jest także rozmieszczenie przedmiotów w wannie tak, aby jedne z nich nie ekranowały drugich. Rozmieszczenie przedmiotów w wannie zależy od czynników geometrycznych (kształtu i wielkości) oraz od parametrów elektrochemicznych (polaryzacji, zdolności krycia itp.). Te podstawowe czynniki określają jednocześnie położenie przedmiotów w wannie.

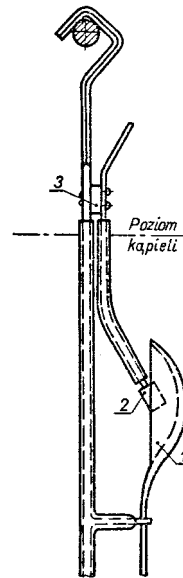


Rys. 7-18. Urządzenie anodowe i katodowe do pokrywania wewnętrznej powierzchni cylindra silnika spalinowego: a) widok zewnętrzny, b) przekrój, c) perforowany pierścień nakładany na cylinder, d) anoda o kształcie dwóch ściętych stożków

Problem odległości pomiędzy przedmiotami chromowanymi w jednym wsadzie jest szczególnie ważny przy pokrywaniu części małych.

Nie odgrywa on większej roli przy chromowaniu dużych przedmiotów lub niewielkich części dużych przedmiotów.

Dotychczas nie ustalono jeszcze dokładnie wszystkich warunków zapewniających właściwy rozkład prądu w kąpeli. Zależy on między innymi od właściwego położenia przedmiotu w kąpeli oraz od kształtu anod. Dla każdego szczególnego przypadku istnieje szereg rozwiązań uwzględniających właściwe zawieszenie części w kąpeli, dobieranie liczby, wielkości i kształtu anod, stosowanie osłon czynnych lub biernych pod względem prądowym oraz dobieranie najwłaściwszego składu kąpeli. Przykłady niektórych rozwiązań podano w tabl. 7-5 oraz na rys. 7-14—7-19.



Rys. 7-19. Prosty uchwyt do chromowania dekoracyjnego łyżek stołowych. Pomocniczą anodą stosuje się oprócz normalnie zawieszonych po bokach wanny anod otowianych

1 — łyżka chromowana, 2 — anoda otowiana pomocnicza, 3 — izolator (złącze z winiduru)

Wybór optymalnego rozwiązania opiera się nadal w dużej mierze na wiedzy i doświadczeniu pracowników prowadzących ten proces.

g. Anody

Ołów bez dodatków ulega w kąpeli chromowej silnej korozji i pokrywa się grubą, twardą, nieprzewodzącą prądu elektrycznego warstwą różnych związków. Zupełnie dobrze w

tych warunkach zachowuje się stop ołowiu zawierający 7—9% cyny. Na anody najlepiej jest użyć blachy z tego stopu, pociętej na paski o odpowiedniej długości.

Anody w czasie pracy powinny być pokryte osadem o barwie od ciemnobrazowej do czarnej w odcieniu brązowym, miękkim, łatwo usuwalnym metalową szczotką.

Osad o barwie żółtobrazowej, twardy, zbity, trudny do usunięcia metalową szczotką, słabo przewodzi prąd, nie wpływa katalizując na utlenienie Cr(III) do Cr(VI), wskutek czego kąpiel traci zdolność krycia i wzbogaca się zbyt szybko w Cr(III). W przypadku powstawania takiego osadu na anodach należy elektrody oczyścić elektrolitycznie. W tym celu zawiesza się je na pręcie katodowym w kąpeli do odchromowywania, zawierającej techniczny wodorotlenek sodowy 150 g/l i w temperaturze otoczenia prowadzi proces przy gęstości prądu 10—30 A/dm² przez 2—3 min. Po tym zabiegu osad na anodzie wprawdzie nie znika, lecz mięknie i daje się łatwo usunąć miękką szczotką. Anod nie należy czyścić wyłącznie mechanicznie, bowiem zabieg ten pochłania dużo czasu i niszczy je.

Po pracy lub w czasie dłuższej przerwy w pracy należy anody usunąć z kąpeli, dokładnie wypłukać w wodzie i zawiesić na stojaku. W czasie krótkich przerw w pracy anody należy utrzymywać stale pod działaniem prądu o małym natężeniu. Należy pamiętać, że użycie odpowiedniego stopu na anody, właściwe utrzymywanie powierzchni anod, stosowanie anodowej gęstości prądu nie przekraczającej wartości 10 A/dm² dla chromowania dekoracyjnego i 20 A/dm² dla chromowania technicznego gwarantuje otrzymywanie dobrych i powtarzalnych wyników chromowania.

h. Odwodorowanie przedmiotów po chromowaniu

W czasie procesu chromowania wydzielający się wodór dyfunduje w materiał podłoża i w przypadku stali powoduje kruchość wodorową. W celu usunięcia naprężeń powstałych z tego powodu przeprowadza się często proces odwodorowania.

Proces ten polega na ogrzewaniu części w suszarce z cyrkulacją powietrza do temp. 180—200°C i przetrzymaniu ich w tej temperaturze minimum 2 h.

Szybciej można odwodorować części w kąpeli olejowej o temp. 110—120°C (1,0—1,5 h).

i. Usuwanie wadliwych powłok chromowych

W każdej galwanizerni należy się liczyć z potrzebą usunięcia wadliwie osadzonej powłoki chromowej lub resztek chromu z zużytych narzędzi oraz sprawdzianów. W przypadku zdejmowania chromu z narzędzi ważne jest ich odwodorowanie.

Usuwanie elektrolityczne w roztworze NaOH. Metoda polega na anodowym rozpuszczaniu powłoki chromowej w 3—5-proc. roztworze wodorotlenku sodowego. Dla przyspieszenia procesu można roztwór ogrzać do temp. 40°C. Wanę zaopatrzoną w miejscowy wyciąg podłącza się bezpośrednio do źródła prądu o napięciu 6—8 V. Katodami są zwykle boki wanny (żelaznej). Roztwór NaOH nie może zawierać chlorków, które powodują nadtrawianie powierzchni.

Metoda ta jest szczególnie polecana do zdejmowania chromu z narzędzi, sprawdzianów, części wykonanych z wysokowęglowych stali, staliwa i żeliwa.

Usuwanie chemiczne w roztworze HCl. Metoda polega na chemicznym rozpuszczeniu warstwy chromu przez zanurzenie części w roztworze HCl (1:1—1:2). Dla przyspieszenia procesu można stosować roztwór o temperaturze ok. 30°C. Kąpiel do zdejmowania chromu powinna być stosowana tylko do tego celu (a nie np. do trawienia). Metoda ta jest szybka i nadaje się szczególnie do wadliwie pochromowanych części niklowanych oraz wykonanych ze stopów miedzi.

Usuwanie elektrochemiczne w roztworze H₂SO₄. Metoda polega na anodowym rozpuszczaniu powłoki chromu w 90-proc. H₂SO₄ z dodatkiem gliceryny 5—15 g/l w temperaturze otoczenia, przy napięciu 6—8 V. Katodami są paski z blachy ołowianej. Jest to metoda nadająca się szczególnie do usuwania chromu ze stopów Al, do równoczesnego usunięcia Cr i Ni z części stalowych i stopów miedzi.

Usuwanie elektrochemiczne w roztworze CrO₃-H₂SO₄. Metoda polega na anodowym rozpuszczaniu warstwy chromu w kąpeli zawierającej CrO₃ ok. 300 g/l i H₂SO₄ 3—10 g/l. Do tego celu można stosować albo kąpiel do anodowego trawienia przed chromowaniem, lub zużytą kąpiel do chromowania. Usuwanie prowadzi się w temperaturze otoczenia lub nieco wyższej (30—40°C), przy gęstości prądu ok. 15 A/dm² i więcej, stosując katody ołowia-

Tablica 7-6. Nieprawidłowości w pracy kąpeli oraz wady powłok, przyczyny ich powstawania i sposoby usuwania

a. Wady powłok występujące przy chromowaniu dekoracyjnym		
Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób usuwania wad
1. Niedokrycia na wszystkich lub niektórych częściach	1) za mała gęstość prądu 2) za wysoka temperatura 3) luźne kontakty między zawieszkami a szyną katodową, luźny kontakt części z zawieszka 4) wzajemne ekranowanie się części 5) tworzenie się poduszek gazowych 6) nierównomierna praca anod spowodowana a) warstwą soli na anodach nie przepuszczająca prądu b) brakiem kontaktów anoda-szyna c) niewłaściwym rozmieszczeniem anod w wannie 7) niezabezpieczone głębokie otwory 8) spasywowanie podłoża spowodowane a) za długą przerwą między nikirowaniem na polysk lub polerowaniem a chromowaniem b) niedostatecznym wypłukaniem części po nikirowaniu c) płukaniem części w gorącej wodzie 9) niewłaściwy skład kąpeli a) za małe stężenie CrO_3 b) za duże stężenie SO_4^{2-} c) za duże stężenie Cr^{3+} d) za duże stężenie zanieczyszczeń 10) nadmierne wytrawienie	1) 2) podnieść natężenie prądu, obniżyć temperaturę, zmniejszyć wsad 3) oczyścić styki i szyny; zmienić zwykłe zawieszanie na trwałe mocowanie zawieszek do szyn; zastosować sprężynujące mocowanie części 4) przekonstruować wieszaki, zmniejszyć liczbę części na wieszaku 5) przekonstruować wieszaki 6) sprawdzić pracę anod przy dużym obciążeniu (porównać z natężeniem i napięciem prądu uzyskiwanym przy świeżo uformowanych anodach); oczyścić kontakty anoda-szyna; uformować na nowo anody; zwiększyć powierzchnię anodową w miejscach nie całkowicie pokrytych (tzw. niedokrycia) 7) zastosować zatyczki igelitowe lub lakierowanie wnętrza otworów 8) zastosować ciągłość produkcji; przy stosowaniu krótkich przerw dokładnie płukać zaraz po nikirowaniu, kończąc przysuszcem; resztki kąpeli niklowej powodują szybką pasywację Ni, szczególnie w zetknięciu z alkaliami; nie stosować gorącej płuczki przed chromowaniem 9) wykonać analizę podstawowych składników: CrO_3 , Cr_2O_3 , SO_4^{2-} ; skorygować wg analizy; sprawdzić jakość pokrycia i w razie negatywnego wyniku wykonać analizę zanieczyszczeń; zgodnie z analizą kąpiel rozcieńczyć i uzupełnić lub zmienić na świeżą 10) sprawdzić skład kąpeli do trawienia i czas trawienia
2. Matowe plamy małe i duże	1) częściowe spasywowanie podłoża 2) zanieczyszczenie powierzchni spowodowane przekładaniem części, tłuszcz, ślady palców, kąpeli do nikirowania i odtłuszczenia 3) niewłaściwe przygotowanie części do chromowania: a) przegrzanie w czasie polerowania b) polerowanie niewłaściwą pastą, c) niedostateczne odtłuszczenie po polerowaniu 4) niezupełne usunięcie poprzednio nałożonego chromu	1) patrz punkty 1 i 8 2) po nikirowaniu na polysk wprowadzić chromowanie bez przekładania na inny uchwyt; stosować osobne czyste rękawiczki do przekładania 3) polerować ostrożnie, stosować pastę wapienną; po polerowaniu odtłuścić przez 30 s, katodowo i aktywować przez 1 s w 5–10-proc. H_2SO_4 4) usunąć powłokę chromową, przepolerować i pochromować ponownie
3. Białe pojedyncze plamki na całej powłoce	1) brak jonów SO_4^{2-} w kąpeli samosterującej	1) sprawdzić analitycznie; dodać 2–3 g/l SrSO_4
4. Brązowe plamy	1) za mała gęstość prądu w pierwszym okresie chromowania 2) nieodpowiedni skład kąpeli: a) za dużo CrO_3 b) za mało SO_4^{2-}	1) stosować większą gęstość prądu, a w razie potrzeby udzielenie prądowe 2) sprawdzić stężenie CrO_3 areometrem i w razie potrzeby rozcieńczyć; sprawdzić analitycznie zawartość SO_4^{2-} i uzupełnić wg analizy dodając SrSO_4
5. Powłoka matowa	1) przerwa w prądzie podczas chromowania 2) brak fluorokrzemianu w kąpeli samosterującej	1) unikać w czasie zawieszania dwukrotnego zetknięcia zawieszki z katodą; skomplikowane zawieszki wprowadzać do kąpeli przy wyłączonym prądzie z szyn 2) sprawdzić czy w wannie na dnie jest nadmiar białej soli; wymieszać kąpiel z osadem; w razie braku dodać K_2SiF_6 5–10 g/l

Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób usuwania wad
6. Powłoka matowa	<ol style="list-style-type: none"> 1) za mała gęstość prądu lub za wysoka temperatura kąpeli 2) za duże stężenie CrO_3 w kąpeli 3) za małe stężenie SO_4^{2-} w kąpeli 	<ol style="list-style-type: none"> 1) sprawdzić parametry chromowania i skorygować zgodnie z rys. 7—12 2) sprawdzić areometrem; w razie potrzeby rozcieńczyć 3) sprawdzić analitycznie; w razie potrzeby dodać SrSO_4 do kąpeli samosterującej lub H_2SO_4 do kąpeli siarczanowej
7. Mała zdolność krycia	<ol style="list-style-type: none"> 1) za wysoka temperatura, za mała gęstość prądu 2) części chromowane ekranują się 3) za niskie lub za krótkie uderzenie prądu 4) niewłaściwe rozmieszczenie anod; brak anod pomocniczych 5) nieodpowiedni skład kąpeli: <ol style="list-style-type: none"> a) za mała zawartość CrO_3 b) za duża zawartość SO_4^{2-} c) za duża zawartość Cr^{3+} 	<ol style="list-style-type: none"> 1) obniżyć temperaturę lub podnieść gęstość prądu 2) patrz pkt 1, 4 3) dla części piaskowanych stosować prawie 3-krotne, a dla żeliwa 2-krotne uderzenie prądowe; dobrać optymalny czas w granicach 5—20 s 4) zwiększyć odległość anoda-katoda; przeanalizować rozmieszczenie anod w wannie; dla skomplikowanych części opracować zawieszki z anodą pomocniczą 5) sprawdzić skład kąpeli analitycznie i postąpić zgodnie z wynikami: dodać CrO_3, strącić SO_4^{2-} lub utlenić anodowo Cr^{3+}
8. Słaby połysk powłoki przy dużej wgłębności	<ol style="list-style-type: none"> 1) za duża zawartość CrO_3 2) brak jonów SO_4^{2-} 	<ol style="list-style-type: none"> 1) sprawdzić areometrem; w razie potrzeby rozcieńczyć kąpiel 2) sprawdzić analitycznie; dodać w razie potrzeby SrSO_4 do kąpeli samosterującej lub H_2SO_4 do kąpeli siarczanowej
9. Powłoka na krawędziach części błyszcząca, środki powierzchni mleczone	<ol style="list-style-type: none"> 1) za wysoka temperatura, za mała gęstość prądu lub jedno i drugie 2) za mały prąd uderzenia 3) skład kąpeli o małej wgłębności 	<ol style="list-style-type: none"> 1) sprawdzić parametry chromowania i dobrać właściwe 2) przedłużyć czas działania lub zwiększyć prąd uderzenia 3) zwiększyć zawartość CrO_3, zmniejszyć zawartość SO_4^{2-}
10. Powłoka na krawędziach części matowa, przypalona, środki powierzchni błyszcząca	<ol style="list-style-type: none"> 1) za niska temperatura kąpeli, za duża gęstość prądu lub jedno i drugie 2) za duży prąd uderzenia 3) skład kąpeli o małej wgłębności 	<ol style="list-style-type: none"> 1) sprawdzić parametry chromowania i dobrać właściwe 2) skrócić czas działania lub zmniejszyć prąd uderzenia 3) patrz pkt 9, 3
11. Powłoka matowa, na krawędziach szorstka, czasem spękana	<ol style="list-style-type: none"> 1) za duża gęstość prądu, za niska temperatura lub jedno i drugie 2) za mała zawartość CrO_3 w kąpeli 3) przy prawidłowej zawartości CrO_3; <ol style="list-style-type: none"> a) brak K_2SiF_6 i SrSO_4 w kąpeli samosterującej b) za duża ilość szlamu anodowego w kąpeli 	<ol style="list-style-type: none"> 1) patrz pkt 10,1 2) sprawdzić areometrem i uzupełnić wg wskazań 3) w przypadku kąpeli samosterującej przy braku osadu na dnie wanny dodać SrSO_4 2—3 g/l i K_2SiF_6 5—10 g/l w razie obecności dużej ilości osadu ciężkiego na dnie wanny oczyścić wannę
12. Powłoka łuszczy się	słaba przyczepność powłok nałożonych przed chromowaniem	sprawdzić odtuszczenie, trawienia międzyoperacyjnc, czystość wód płuczących
13. Powłoka osadza się powoli	<ol style="list-style-type: none"> 1) za mała gęstość prądu 2) ekranowanie się części 3) za duże stężenie jonów SO_4^{2-} 4) zanieczyszczenie kąpeli obcymi anionami, duże stężenie Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} 	<ol style="list-style-type: none"> 1) patrz pkt 6, 1 2) patrz pkt 1, 4 3) patrz pkt 7, 5 4) w razie obecności azotanów kąpiel przeprocować w niskiej temperaturze małą gęstością prądu na katodzie, przy możliwie dużej powierzchni katody; wykonać analizę na katiody i w razie ich obecności ponad 10 g/l kąpiel wymienić na świeżą

tabl. 7-6 cd

Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób usuwania wad
14. Wzrost napięcia na wannie i wahania w natężeniu prądu	1) anody pokryte grubym nieprzewodzącym prąd osadem 2) elektrolit zawiera duże ilości Cr_2O_3	1) oczyścić anody szczotką po 24 h moczenia w 10-proc. ciepłym (80°C), wodnym roztworze NaOH 2) sprawdzić analitycznie; w razie obecności Cr_2O_3 powyżej 10 g/l utlenić anodowo
15. Przy chromowaniu z anodą wewnętrzną różnie napięcie, a spada natężenie prądu	1) powierzchnia anody jest zbyt mała 2) niewłaściwy skład anody; na anody użyto ołowiu bez dodatków	1) powiększyć powierzchnię anody przez zwiększenie średnicy, wykonanie rowkowania powierzchni itp. 2) zastosować stop ołowiu z dodatkiem 7% antymonu lub lepiej 7% cyny
16. Warstwa chromu miękka mleczna	1) za wysoka temperatura 2) za mała gęstość prądu	1) utrzymywać temperaturę chromowania $54 \pm 1^\circ\text{C}$ 2) zwiększyć gęstość prądu

b. Wady powłok występujące przy chromowaniu technicznym

17. Na krawędziach i ostrych występkach części powstają dendryty chromu	za duża gęstość prądu na krawędziach	zaokrąglić krawędzie przed chromowaniem; im grubsza powłoka, tym większy promień; w koniecznych przypadkach stosować przysłony lub ekrany przewodzące prąd
18. Rozdzielanie się warstwy chromu	1) przerwa w prądzie w czasie chromowania 2) duża i nagła zmiana w gęstości prądu w czasie chromowania 3) szybka zmiana (obniżenie) temperatury kąpieli spowodowane: a) dodaniem zimnej wody w czasie chromowania b) włączeniem chłodzenia 4) stosowanie nieodpowiednich tarcz i szybkości szlifowania, brak chłodzenia w czasie szlifowania	1) w razie przerwy części trawić krótko anodowo, a następnie nie chromować podnosząc stopniowo, w ciągu minuty natężenie prądu od 0 do natężenia stosowanego przed przerwą 2) 3) unikać wszelkich gwałtownych zmian warunków chromowania; dopuszczalne wahania: najwyżej temp. $\pm 1,5^\circ\text{C}$, natężenie prądu $\pm 5\%$; wodę dodawać małymi porcjami, ciepłą z dala od chromowanej części 4) szlifowanie powłok chromowych prowadzić stosując silne chłodzenie cieczą, średnią prędkość obwodową 15—20 m/s, tarczami korundowymi średniej twardości o ziarnach 60—120 μm
19. Łuszczenie warstwy chromu od podłoża	1) rozpoczęcie chromowania przed ujednoczeniem temperatury przedmiot-kąpiel 2) przehartowanie części, miejscowe przegrzanie w czasie szlifowania 3) część chromowana jest wykonana ze stali zawierającej zwiększone dodatki manganu, chromu, niklu 4) nieodpowiednie warunki trawienia anodowego 5) wytworzenie się tlenków na powierzchni wskutek za długiej przerwy między polerowaniem (szlifowaniem) a chromowaniem	1) rozpoczynać chromowanie po całkowitym ujednoczeniu temperatury części i kąpieli; części o dużej pojemności cieplnej należy wstępnie ogrzać w płuczce z gorącą wodą 2) części po hartowaniu powinny być odpuszczone $3-4^\circ$ Rockwella poniżej maksymalnej twardości 3) części wykonane ze stali stopowych wymagają specjalnej obróbki przed chromowaniem 4) stale niskostopowe i niskowęglowe można trawić anodowo dłużej; stale o dużej zawartości węgla, żeliwa trawi się anodowo kilka sekund 5) przepolerować części bezpośrednio przed chromowaniem lub chemicznie usunąć tlenki
20. Pęknięcie warstwy chromu wraz z podłożem w czasie lub po chromowaniu	przehartowanie stali, pęknięcia i naprężenia ukryte wynikiem z hartowania, ujawnione pod wpływem nawodorowania	patrz pkt 16,2; części po chromowaniu należy odwodorować, patrz rozdz. 7-7

Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób usuwania wad
21. Powłoka na całej powierzchni wykazuje otwory i kuliste zagłębienia	1) powstający przy chromowaniu wodór osiada na powierzchni w postaci drobnych pęcherzyków, które nie dopuszczają do osadzenia się chromu 2) materiał podłoża zawiera wtrącenia grafitu wskutek nieprawidłowej obróbki cieplnej 3) materiał podłoża był porowaty	1) przedmioty zawieszać pionowo lub lekko pochylone, aby wodór mógł łatwo się odrywać, strącać pęcherzyki przez ciągłe obracanie lub poruszanie przedmiotu 2) przestrzegać dokładnie warunków obróbki 3) pory i wgłębienia dokładnie zeszlifować lub spowodować zmianę materiału podłoża
c. Wady powłok występujące przy chromowaniu w elektrolicie czterochromianowym		
22. „Przypalenie” na krawędziach	1) za duże natężenie prądu 2) za duża zawartość H_2SO_4 (powyżej 2,5 g/l) 3) za mała zawartość CrO_3 (wolnego) lub za duża $NaOH$ 4) za duża zawartość Cr^{3+} (powyżej 10 g/l)	1) sprawdzić natężenie prądu 2) sprawdzić analitycznie; w razie potrzeby skorygować węglanem barowym 3) sprawdzić analitycznie; dodać CrO_3 względnie rozcieńczyć i uzupełnić pozostałe składniki 4) oznaczyć analitycznie; w razie potrzeby utlenić anodowo
23. Powłoka chromowa ciemna	1) za mała zawartość H_2SO_4 (poniżej 1,5 g/l) 2) za duża zawartość Cr^{3+}	1) sprawdzić analitycznie; uzupełnić w razie potrzeby 2) oznaczyć analitycznie; w razie potrzeby utlenić anodowo
24. Powłoka twarda i trudna do polerowania	1) za wysoka temperatura (powyżej 30°C) 2) za duża zawartość ogólnego CrO_3 lub za małe stężenie wolnego CrO_3 3) za duża zawartość siarczanów 4) za mała zawartość Cr^{3+}	1) nie przekraczać temp. 23°C 2) ustalić stężenie i doprowadzić do właściwego (CrO_3 wolnego 100—150 g/l) 3) sprawdzić analitycznie; w razie potrzeby skorygować węglanem barowym 4) sprawdzić analitycznie, dodać w razie potrzeby cukru (1 g cukru wytwarza 2,8 g Cr_2O_3)
25. Częściowo niepokryte powierzchnie	1) za duża lub za mała gęstość prądowa 2) za mała zawartość CrO_3	1) sprawdzić powierzchnię chromowaną i stosowane natężenie prądu 2) sprawdzić analitycznie i doprowadzić do zawartości optymalnej (CrO_3 wolnego 100—150 g/l)
26. Za wolne narastanie powłoki	1) za mała zawartość siarczanów (poniżej 1,5 g/l) 2) za niska lub za wysoka temperatura kąpieli 3) za mała lub za duża zawartość wolnego CrO_3 4) za mała zawartość czterochromianu sodowego	1) sprawdzić analitycznie; uzupełnić do zawartości optymalnej (1,5—2,5 g/l) 2) utrzymywać temp. 17—23°C 3) sprawdzić analitycznie i doprowadzić do zawartości optymalnej (CrO_3 wolnego 100—150 g/l) 4) sprawdzić ogólną zawartość CrO_3 i wg gęstości uzupełnić lugiem sodowym

ne. Metoda jest stosunkowo szybka i nadaje się szczególnie do usuwania chromu ze stopów Al oraz do częściowego usuwania chromu.

j. Wady powłok i ich usuwanie

W tabelicy 7-6 podano nieprawidłowości w pracy kąpieli, wady powłok, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania.

Literatura

1. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej (tł. z ang.). Warszawa PWN 1978.
2. Geuther A.: *Ann. Chim.* 1856, 99, 314.
3. Curry B. E.: *J. Phys. Chem.* 1905, 2, 353; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1905, 7, 115.
4. Sargent G. J.: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1920, 37, 479.
5. Liebreich E.: *Z. Metallkunde* 1922, 14, 137; 1923, 16, 135.
6. Liebreich E.: *Z. Electrochem.* 1921, 27, 94—110, 425; 1923, 29, 208—210; 1924, 186—187.
7. Patent 1581188 (1926), US.
8. Konishi S., Tadagoshi M.: *J. Met. Finishing Soc. Jap.*, cykl artykułów w latach 1972—1976; *Metal Finishing*, cykl artykułów w latach 1973—1974; *Chrome Dur, Bull. de Docum.*, cykl artykułów w latach 1973—1976 na temat kąpieli niskostężeniowej.
9. Kolanko Z.: *Powłoki Ochronne* 1978, 6, 10—11.
10. Kolanko Z.: Chromowanie w kąpieli niskostężeniowej. Branżowy Ośrodek Informacji Naukowo-Technicznej i Ekonomicznej Instytutu Mechaniki Precyzyjnej 1979.

11. Wahl H. I., Gebauer K.: *Metaloberfläche* 1948, 2.
12. Stareck J. E., Passal F., Mahlstedt H.: *Proc. Am. Electroplat. Soc.* 1950, 37, 31; Patent 2640022, US.
13. Шлугер М. А.: Ускорение и усовершенствование деталей машин. Москва. Машгиз 1961.
14. Socha J., Żak T.: *Prace IMP* 1956, 19, 65; 1958, 22, 41; Socha J.: *Przegląd Mechaniczny* 1956 8, 280; 1957, 6, 232.
15. Taylor B. A.: *Electroplating* 1952, 5, 4, 109.
16. Brenner A., Burkhead P., Jennings C.: *J. Research Nat. Bur. Standards* 1948, 40, 1, 31.
17. Kolanko Z.: *Powłoki Ochronne* 1957, 4, 10—11; *Mechanik* 1976, 5, 270.
18. Левитски Г. С.: Хромирование деталей машин и инструмента. Москва. Машгиз 1951.
19. Hayashi T., Takenaka S., Takagi S.: *Sprawozdanie Rządowego Przemysłowego Instytutu Badawczego w Nagoya — Japonia (Nagoya Kogyo Giutsu Shikensho)* 1952, 1, 107; 1953, 2, 124.
20. Żak T., Socha J., Biestek T.: *Prace IMP* 1966, 2, 1—5.
21. Brychczyński A.: *Biul. IMP* 1963, 9, 3, 38—42.
22. Krokosz A., Żak T.: *Biul. IMP* 1968, 14, 7, 11—20.

Rozdział 8

Cynkowanie

doc. dr inż. Jerzy Weber

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne cynku i powłok cynkowych	162
b. Własności elektrochemiczne cynku i powłok cynkowych	163
c. Zastosowanie powłok cynkowych	165
d. Typy kąpeli i technologia cynkowania	165
Kąpiele kwaśne	165
Kąpiele słabo kwaśne	168
Kąpiel obojętna	170
Kąpiele alkaliczne	171
Kąpiele wysokocyjankowe	173
Kąpiele średniocyjankowe	179
Kąpiele niskocyjankowe	179
e. Technologia osadzania powłok	183
f. Urządzenia do cynkowania	187
g. Sole stosowane do cynkowania	187
h. Anody	187
i. Wykończenie powłok cynkowych	188
j. Usuwanie wadliwych powłok cynkowych	188
k. Wady powłok i ich usuwanie	189
Literatura	189

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne cynku i powłok cynkowych

Cynk jest metalem miękkim, dość dobrze kowalnym, o barwie srebrzystej z błękitnym odcieniem; ma strukturę krystalograficzną o najgęstszym upakowaniu. Ważniejsze własności fizyczne i mechaniczne cynku podano w tabl. 8-1.

W układzie okresowym pierwiastków cynk znajduje się wraz z kadmem i rtęcią w grupie 2B; (p. układ okresowy pierwiastków zamieszczony na pierwszej wklejce), jest mniej aktywny chemicznie niż wapniowce, lecz bardziej aktywny niż metale grupy miedzi. Wskutek amfoterycznego charakteru rozpuszcza się dobrze w roztworach kwasów i zasad.

Dwudodatni jon Zn^{2+} wykazuje dość dużą skłonność do tworzenia związków komplekso-

Tablica 8-1. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne cynku

Liczba atomowa	Masa atomowa	Równoważnik elektrochemiczny	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg·°C)	Przewodność elektryczna właściwa w temp. 20°C S/m	Twardość HV		Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
							metal	powłoki elektrolitycznej		
30	65,37	Zn ²⁺ : 1,21952	7,133	419,58	0,3831	165	40	60	160	Zn ²⁺ + 2e -0,76

wych (zespolonych). Największe znaczenie w galwanotechnice mają następujące jony kompleksowe cynku (obok podano ich stałe nierówności):

$$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \quad K = 1,3 \cdot 10^{-17}$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \quad K = 3,6 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \quad K = 2 \cdot 10^{-10}$$

b. Własności elektrochemiczne cynku i powłok cynkowych

Z wykresu potencjał-pH wynika, w jakich obszarach cynk jest rozpuszczalny w postaci jonów Zn^{2+} lub ZnO_2^{2-} oraz w jakich jest odporny na korozję jako faza metaliczna lub jako pasywny wskutek pokrycia jego powierzchni warstewką wodorotlenku cynkowego (rys. 8-1a). W środowisku wodnym zawierającym wodorowęglany (rys. 8-1b) zakres pa-

sywności, a więc i odporności na korozję, jest większy wskutek tworzenia się trudno rozpuszczalnego węglanu ZnCO_3 lub węglanu zasadowego $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ [1].

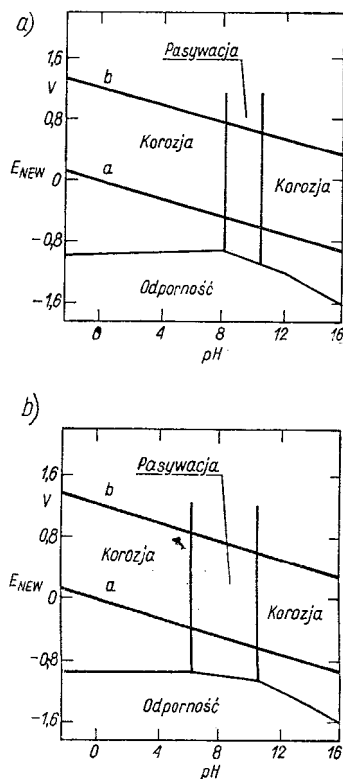
Normalny potencjał elektrochemiczny cynku ($-0,76 \text{ V}$) jest bardziej ujemny niż żelaza ($-0,44 \text{ V}$). Pomimo to cynk wykazuje większą odporność na działanie wilgotnego powietrza, gdyż produkty korozji powstałe na jego powierzchni (tlenki, wodorotlenki i w obecności CO_2 — węglany) tworzą wystarczająco szczelną warstwę izolującą metal od środowiska.

Z uwagi na położenie cynku w szeregu napięciowym powłoki cynkowe osadzone elektrolitycznie na żeliwie i stali mają charakter powłok anodowych. Chronią podłoże wskutek anodowego ich rozpuszczania się w ogniwie korozyjnym $\text{Zn}/\text{roztwór wodny}/\text{Fe}$. Równocześnie dodatkową ochronę stanowi dość szczelna warstwa produktów korozji oraz, obecnie szeroko stosowane, warstewki chromianowe wytworzone na powierzchni cynku przez działanie wodnych roztworów chromianów lub kwasu chromowego (rozdz. 23c Chromianowanie) [2].

Według Lyonsa [3] powłoki cynkowe w porównaniu z powłokami z innych metali wykazują najlepsze własności ochronne na żelazie i stali pod względem zarówno grubości, jak i kosztu osadzania. Wartość ochronna powłok jest proporcjonalna do ich grubości. Z badań w naturalnych warunkach atmosferycznych przeprowadzonych przez Biestka [4] wynika, że najlepszą odporność korozyjną mają powłoki osadzone w kąpielach cyjankowych oraz w kąpielach słabo kwaśnych.

W porównaniu z powłokami kadmowymi, przy osadzaniu których należy wziąć pod uwagę przynajmniej 12-krotnie wyższą cenę deficytowego metalu oraz jego silnie toksyczne własności, cynk wykazuje gorsze własności ochronne tylko w środowisku typowo morskim lub o dużej wilgotności.

Należy jednak szczególnie podkreślić, że istotnym warunkiem uzyskania dobrej ochrony przed korozją, a więc pełnego wykorzystania własności ochronnych cynku, jest zachowanie dużej czystości osadzanej powłoki. Wynika więc konieczność przestrzegania dużej czystości stosowanych kąpeli i usuwania z nich zanieczyszczeń takich metali, jak np. Cu, Ni, Pb itp., które mogą się osadzać równocześnie z powłoką cynkową.



Rys. 8-1. Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji cynku w temp. 25°C ; wg M. Pourbaix [1]: a) warunki przy braku CO_2 , b) warunki w roztworach zawierających CO_2 (1 ml/md^3)
linie a i b wyznaczają obszar trwałości termodynamicznej wody

Tablica 8-2. Rodzaje, typy i własności kąpieli elektrolitycznego cynkowania, własności i zastosowania powłok

Rodzaj kąpieli	Typ kąpieli	pH	Względność zdolność makrowyównawiana	Zdolność krycia	Zastosowanie kąpieli	Własności powłok	Zastosowanie powłok	Uwagi (technologie wg IMP)
Siarczanowa, chlorowa, fluoroborowa	kwaśna	3,5—4,5	niedostateczna		do ciągłego cynkowania taśm i drutów stalowych; duża szybkość osadzania	matowe lub błyszczące, zawierają gruboziarniste; minimalne nawodnienie podłoża	do wyrobów o dość prostych kształtach; blachy, taśmy, druty, rury, również do sprężystych i innych części hartowanych	
Chlorkowa, amonowo-chlorkowa	słabo-kwaśna	4,5—5,5	dobra	bardzo dobra	do urządzeń stacjonarnych i obrotowych; niezbędne mieszanie kąpieli sprężonym powietrzem, ruchoma szyna katodowa; szybkość osadzania do 1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$	powłoki o lustrzanym połysku lub półpołysku; budowa niezorientowana dyspersyjna lub stekstrowana w polu elektrycznym	do wyrobów o bardziej skomplikowanych kształtach i dowolnej wielkości, również do sprężystych i innych hartowanych części	substancje dodatkowe są integralnym składnikiem kąpieli CL-PO chlorkowej PCL-PO chlorkowej mieszanaj powietrzem AM-PO amonowo-chlorkowej
Amino-chlorkowa	obojętna	7,6—7,2	bardzo dobra	dobra	do urządzeń obrotowych	drobnoziarniste, matowe; wyblyszczanie podczas chromowania; budowa reprodrukująca podłożo	do wyrobów małych przy zastosowaniu urządzeń obrotowych	
Cynkowa		12	dość dobra		głównie do urządzeń obrotowych	drobnoziarniste, błyszczące; budowa stekstrowana w polu elektrycznym; nawodrowanie podłoża	do wyrobów małych z zastosowaniem urządzeń obrotowych, w niektórych przypadkach urządzeń stacjonarnych	substancje blaskotwórcze są integralnym składnikiem kąpieli ALKA-PO
Nisko-cynkowa	alkaliczna		dobra		do urządzeń stacjonarnych i obrotowych; szybkość osadzania 0,8—0,9 $\mu\text{m}/\text{min}$	drobnoziarniste, błyszczące; nawodrowanie podłoża	do różnych wyrobów, lecz o ograniczonej długości	NaCN jako substancja dodatkowa; substancje blaskotwórcze niezbędne do uzyskania prawidłowego wyglądu powłok CN-PO
Średnio-cynkowa		12	bardzo dobra		do urządzeń stacjonarnych i obrotowych; szybkość osadzania do 1 $\mu\text{m}/\text{min}$	drobnoziarnista błyszcząca lub półbłyszcząca	do wyrobów o skomplikowanych kształtach i dowolnej wielkości; nie nadają się dla stali wysokowytrzymałościowych	dotatki blaskotwórcze i Na ₂ S niezbędne do uzyskania połysku powłoki CS-PO
Wysoko-cynkowa	alkaliczno-cynkowa		bardzo dobra					półpołysk powłoki uzyskuje się bez specjalnych dodatków blaskotwórczych; niezbędna obecność Na ₂ S w kąpieli CW-PO

c. Zastosowanie powłok cynkowych

Powłoki cynkowe galwaniczne są szeroko stosowane do ochrony żeliwa i stali przed korozją. Szczególnie duże ilości cynku zużywa się w przemyśle do pokrywania blach, taśm, drutów stalowych i drobnicy. W odpowiednich kąpielach (np. amminowych) i przy zastosowaniu właściwego procesu technologicznego można galwanicznie cynkować wyroby sprężyste bez obawy wystąpienia kruchości wodorowej. Natomiast cynk nie może być stosowany do ochrony pojemników na żywność z uwagi na toksyczność jego soli.

W ostatnich latach obserwuje się coraz szersze zastosowanie w przemyśle cynkowania z polyskiem. Błyszczące powłoki cynkowe, pokryte dodatkowo niebieskawą warstwą chromianową, mogą w niektórych zastosowaniach ze względu na podobne zabarwienie zastępować powłoki dekoracyjne Cu-Ni-Cr, szczególnie gdy nie jest wymagana trwałość polysku.

Przegląd typów kąpeli i ich własności oraz zależnych od nich własności i zastosowań powłok cynkowych podano w tabl. 8-2.

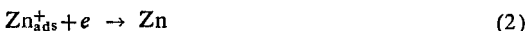
Grubość powłok cynkowych w zależności od warunków użytkowania określa PN-71/H-97005.

d. Typy kąpeli i technologia cynkowania

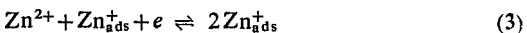
■ Kąpiele kwaśne⁻

Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

W kąpielach kwaśnych cynk osadza się bezpośrednio z jonu Zn^{2+} aq; prawdopodobnie w dwustopniowej reakcji elektrochemicznej



Możliwa przy tym jest reakcja heterogenicznej autokatalizy [5]



Do kąpeli kwaśnych pracujących przy pH ok. 4 zalicza się kąpiele siarczanowe, chlorkowe i fluoroboranowe otrzymywane — zgodnie z ich nazwą — z siarczanu, chlorku lub fluoroboranu cynkowego. Stosuje się również kąpiele mieszane siarczanowo-chlorkowe. Najbardziej rozpowszechnione i najdogodniejsze w obsłudze kąpiele siarczanowe wprowadzono do przemysłu od ok. 1910 r. Kąpiele chlorkowe w porównaniu z kąpielami siarczanowymi mają większą przewodność elektryczną i w

związku z tym nie wymagają dużych stężeń składników do prowadzenia procesu przy dużych gęstościach prądu, np. przy produkcji ciągłej. Jednak jako bardziej agresywne powodują konieczność dokładnego zabezpieczenia przed korozją urządzeń stosowanych do galwanicznego cynkowania. Kąpiele fluoroboranowe, pomimo możliwości stosowania dużych gęstości prądu bez wpływu na jakość osadzanych powłok, nie znalazły dotychczas w kraju rozpowszechnienia, głównie z uwagi na koszt związków fluoroboranowych oraz ich toksyczność.

Oprócz soli podstawowych kąpiele kwaśne zawierają jeszcze związki zwiększające przewodność kąpeli (chlorki, siarczany litowców), bufony (siarczan, chlorek glinowy lub octan sodowy) oraz substancje koloidalne wpływające na rozdrobnienie ziarna osadzanych powłok.

Siarczan cynkowy. Przeważnie do kąpeli dodaje się uwodnioną postać $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; jest to podstawowy składnik kąpeli siarczanowych. Zawartość jego w zależności od przeznaczenia kąpeli waha się w szerokich granicach, 200—600 g/l. Większe stężenia siarczanu cynkowego umożliwiają stosowanie dużych gęstości prądu przy równoczesnym mieszaniu i chłodzeniu kąpeli. Duże stężenia ułatwiają osadzenie cynku wskutek większego stosunku stężenia jonów cynkowych do wodorowych i większego stosunku stężenia cynku do stężenia wprowadzanych zanieczyszczeń z anod. Siarczan cynkowy przy bardzo dobrej rozpuszczalności (ok. 350 g/dm³, bezwodnego) daje roztwory o niezbyt dobrej przewodności elektrycznej.

Chlorek cynkowy. Stosowany może być jako dodatek do kąpeli siarczanowych zwiększający jej przewodność. W kąpielach chlorkowych jest składnikiem podstawowym.

Siarczan sodowy. Dodatek jego zwiększa nieco przewodność elektryczną, a więc i w niewielkim stopniu wgłębność kąpeli; dodaje się $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ w ilości do 50 g/l.

Siarczan glinowy. Jest to zasadniczy dodatek do kąpeli siarczanowych wprowadzany w postaci soli uwodnionej $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (ok. 30 g/dm³); działa buforująco powyżej pH 4, wpływa na rozdrobnienie ziarna i rozjaśnianie osadzanych powłok. W niewielkim stopniu powoduje on zwiększenie polaryzacji katodowej i poprawę wgłębności kąpeli. Przy pH ok. 4,5 siarczan glinowy wytrąca się z kąpeli w postaci białego koloidalnego osadu wodorotlenku. Można przyjąć, że w katodowej

warstwie dyfuzyjnej, gdzie pH jest zawsze większe niż w głębi kąpeli, obecność koloidalnego wodorotlenku glinowego wpływa dość istotnie na transport masy, utrudniając elektrokryształizację cynku i powodując w konsekwencji rozdrobnienie ziarna osadzonej warstwy.

Chlorek amonowy. Stosuje się rzadko jako dodatek do kąpeli chlorkowych lub siarczanowych. Przy większych stężeniach (150—200 g/dm³) poprawia przewodność i w pewnym stopniu zwiększa głębokość kąpeli.

Kwas borowy. Dodatek kwasu borowego do kąpeli (stężenie ok. 40 g/dm³) wpływa dodatkowo na wygląd osadzanych powłok. Stosuje się go w kąpielach pracujących przy niezbyt dużych gęstościach prądu.

Dekstryna. Jest to najczęściej stosowany koloid ochronny dodawany do kąpeli siarczanowych. Powoduje dość silne rozdrobnienie ziarna, nawet do uzyskania półpołysku osadzonych powłok. Charakterystyczne jest, że tylko niektóre gatunki dekstryny (przeważnie o żółtym zabarwieniu) wykazują te własności. Dlatego też należy sprawdzać każdą partię dekstryny, sporządzając uprzednio niewielką ilość kąpeli.

Pewne działania wybiyszczające wykazują takie dodatki, jak lukrecja, glukoza, żelatyna, melasa, β -naftol, kofeina i in. Jednak wszystkie te dodatki nie powodują osadzania się biyszczących powłok w pełnym zakresie gęstości prądu. Nie poprawiają one również słabej zdolności krycia kąpeli.

Parametry cynkowania oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Kwaśne kąpiele do cynkowania pracują w zakresie pH 3,5—4,5. Zmniejszenie pH powoduje obniżenie wydajności katodowej, zwłaszcza przy małych gęstościach prądu oraz spadek zdolności krycia, szczególnie w kąpielach siarczanowych. Przy większym pH osadzają się natomiast powłoki grubokryształiczne, gąbczaste i przypalone. Stężenie jonów wodorowych w katodowej warstwie dyfuzyjnej może się znacznie zmniejszyć podczas pracy kąpeli przy większych gęstościach prądu, powodując w konsekwencji wydzielanie się stalego wodorotlenku cynkowego lub np. związków aminocynkowych przy dużym stężeniu jonu amonowego w kąpeli (pH 5,9—6,2). Związki te mogą osadzać się równocześnie z cynkiem, tworząc narosty na powierzchni powłoki.

Obserwuje się pewną zależność zdolności krycia od wartości pH i rodzaju jonów zawartych w kąpeli. Kąpiele siarczanowe przy zmniejszaniu pH wykazują widoczne rozszerzanie się zakresu gęstości prądu, przy którym nie zachodzi osadzanie się powłoki. Obecność jonu amonowego i wzrost jego stężenia w kąpeli powiększa jeszcze ten obszar. Natomiast dodatek jonów Cl⁻ wyraźnie, lecz nie całkowicie, poprawia zdolność krycia również przy mniejszych wartościach pH.

Wartość pH kąpeli reguluje się dodatkami kwasu siarkowego. Utrzymanie stężenia cynku w roztworze nie napotyka na specjalne trudności. Anody cynkowe rozpuszczają się w kwaśnej kąpeli elektrochemicznie oraz chemicznie z równoczesnym^b wydzielaniem wodoru. Spadek stężenia jonów wodorowych w anodowej warstwie dyfuzyjnej powoduje pokrycie się anod warstwą wodorotlenku lub zasadowych soli cynku. Warstewka ta hamuje dalsze chemiczne rozpuszczanie anod. Powyżej pH 4,2 rozpuszczanie anod jest już minimalne. Przy uzupełnianiu kąpeli kwasem siarkowym wytwarzają się dodatkowe ilości siarczanu cynkowego. Rozpuszczany cynk uzupełnia straty wskutek wynoszenia kąpeli na wyrobach cynkowanych.

Dopuszczalne gęstości prądu zależą w głównej mierze od stężenia cynku i intensywności mieszania oraz w pewnym stopniu od temperatury kąpeli. Przy stężeniach ZnSO₄ powyżej 350 g/dm³ i silnym mieszanii sprężonym powietrzem można stosować gęstości prądu dochodzące do 400 A/dm², np. w urządzeniach do cynkowania drutu w procesie ciągłym.

Wyższe temperatury zmniejszają zdolność krycia kąpeli oraz powodują osadzanie się powłok ciemniejszych.

Skład i parametry pracy kąpeli

W literaturze opisano wiele wariantów kwaśnych kąpeli do cynkowania pracujących w różnych zakresach gęstości prądu. Kąpiele kwaśne wskutek ich małej głębokości stosuje się do cynkowania powierzchni prostych. Typowe przykłady podano w tabl. 8-3.

Przygotowanie i konserwacja kąpeli

Sporządzanie kąpeli polega na rozpuszczaniu składników w wodzie demineralizowanej. W przypadku stosowania dekstryny, jako dodatku rozdrabniającego kryształ powłoki, należy oddzielnie przygotować jej roztwór; w tym celu dekstrynę zalewa się niewielką ilością zimnej wody i podgrzewa do temp. 70°C.

Tablica 8-3. Składniki i parametry pracy kwaśnych kąpeli do cynkowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele					
	konwencjonalne			do cynkowania z półpołyskiem		szybko-sprawną
	1	2	3	4	5	6
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>						
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	240	360	500	290	210	600
ZnCl ₂	—	—	—	14	—	—
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	—	—	50	—	100	—
NH ₄ Cl	15	30	—	—	—	—
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	30	—	30	—	30	30
H ₃ BO ₃	—	—	—	12	—	—
CH ₃ COONa · 3H ₂ O	—	15	—	—	—	—
dekstryna	—	—	—	—	10	—
<i>Parametry pracy</i>						
pH	3,8—4,4	3,8—4,4	3,8—4,4	3,5—4,5	3,8—4,4	3,5—4,5
gęstość prądu, A/dm ²						
bez mieszania	1—2	2—3	1—3	1—6	1—2	—
z mieszaniem	3—5	3—10	3—10	3—10	3—5	50—400
temperatura, °C	20—30	20—30	18—25	25—40	18—22	40—50

Pozostałe składniki rozpuszcza się w połowie objętości wody potrzebnej do sporządzenia kąpeli, a następnie po podgrzaniu również do temp. 70°C miesza z roztworem dekstryny i wlewa do wanny. Wannę uzupełnia się wodą (najlepiej również podgrzaną) do objętości roboczej. Należy sprawdzić przydatność każdej partii dekstryny przez sporządzenie niewielkiej ilości kąpeli.

Po sporządzeniu kąpeli przeprowadza się jej korektę wg wyników analizy i następnie usuwa zanieczyszczenia przy pomocy elektrolizy, stosując małe gęstości prądu 0,25—0,4 A/dm².

Konserwacja kąpeli polega na korygowaniu pH, uzupełnianiu wg analizy brakującymi składnikami oraz na usuwaniu szkodliwych zanieczyszczeń.

Wartość pH, kontrolowaną 2 razy na zmianę, nastawia się kwasem siarkowym. Kontrolę składu kąpeli przeprowadza się początkowo co dwa, a następnie co trzy dni. W międzyczasie uzupełnienie kąpeli można przeprowadzać wg statystycznie wyznaczonych ubytków poszczególnych składników. Dekstrynę należy dozować zgodnie z wynikami badań w komórce Hulla.

Zanieczyszczenia mechaniczne usuwa się przez częste lub ciągłe filtrowanie. Anody powinno umieszczać się w workach z tkaniny z polichloru winylu. Zapobiegają one przedostawaniu się szlamu anodowego do kąpeli. Zanieczyszczenie kąpeli obcymi metalami wpływa nie tylko na nieodpowiedni wygląd

osadzonych powłok, lecz powoduje również znaczny spadek ich odporności na korozję. Zanieczyszczenia pochodzą głównie z anod zawierających takie metale, jak Cu, As, Sb, Bi, Cd, Sn, Fe i Pb, których obecność w kąpeli może powodować tworzenie się powłok gąbczastych wskutek wypierania tych metali z roztworu przez cynk metaliczny. Zanieczyszczenia należy usuwać przez długotrwałą elektrolizę kąpeli, rozpoczynając od małych gęstości prądu, 0,25 A/dm², a kończąc na ok. 1,0 A/dm².

Dane ekonomiczno-technologiczne

Wielkość obciążenia (A/l) kwaśnych kąpeli do cynkowania zależy od ich składu i sposobu prowadzenia procesu. Należy przyjąć, że niezbyt stężone kąpiele (tabl. 8-3, kąpiele 1, 4, 5) bez ich mieszania i termostatowania można obciążać do wartości 0,5—0,6 A/l. Kąpiele o większym stężeniu siarczanu cynkowego przy równoczesnym mieszaniu i odprowadzaniu wydzielanego ciepła znoszą wielokrotnie większe obciążenia.

Optymalny wsad jednostkowy dla obciążenia 0,5—0,6 A/l wynosi 0,25 dm²/l, czyli zawiera się w granicach średniego wsadu (0,1—0,3 dm²/l). Wielkości wsadu jednostkowego nie zmienia się w zasadzie przy zastosowaniu większych gęstości prądu z równoczesnym mieszaniem kąpeli typu konwencjonalnego. Ponieważ jednak czas cynkowania skraca się

o połowę, należy uznać metodę tę za bardziej ekonomiczną.

Koszt osadzenia powłoki cynkowej w kąpielach kwaśnych jest najniższy w porównaniu z innymi typami kąpeli do galwanicznego cynkowania ze względu na niską cenę składników kąpeli oraz mały koszt oczyszczania ścieków.

Kąpiele słabo kwaśne

Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

W kąpielach słabo kwaśnych, chlorkowych i amonowo-chlorkowych cynk w obecności dużego nadmiaru KCl względnie NH_4Cl występuje w postaci kompleksowego jonu chloro-cynkowego $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Proces elektrodowy jest dość skomplikowany. Możliwe jest osadzanie cynku kolejno z dwóch kompleksów; przy niższych nad napięciach z jonu $[\text{ZnCl}_3]^-$, a przy nad napięciach wyższych z jonu $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ [7]. Rola jonu NH_4^+ nie jest dotychczas wyjaśniona.

Poza chlorkiem cynkowym i solą podstawową (KCl lub NH_4Cl) kąpiele słabo kwaśne zawierają specjalne dodatki blaskotwórcze, które należy traktować jako integralne składniki kąpeli. Bez tych dodatków nie można uzyskać jakościowo dobrych powłok.

Chlorek cynkowy. Cynk wprowadzany jest do kąpeli w postaci tej soli. Jednak z uwagi na dość duże zanieczyszczenie chlorku cynkowego technicznego w praktyce stosuje się tlenek cynkowy techniczny gat. I, rozpuszczany w kąpeli w obecności ekwiwalentnej ilości kwasu solnego czystego.

Od stężenia chlorku cynkowego zależy zakres dopuszczalnych gęstości prądu, przy których osadza się jakościowo dobre powłoki. Optymalne stężenie ZnCl_2 wynosi ok. 95 g/l, (ZnO 56 g/l). Zmniejszenie stężenia cynku, przy zachowaniu właściwych ilości substancji blaskotwórczych w kąpeli, prowadzi do wystąpienia pittingu (wydzielanie pęcherzyków wodoru na powierzchni katody przy coraz mniejszych gęstościach prądu).

Chlorek potasowy. Związek ten podobnie jak chlorek amonowy jest solą podstawową i przewodzącą w kąpielach słabo kwaśnych. Od jego stężenia zależy zdolność makrowyrównywania metalu (względność) oraz zdolność krycia w kąpeli. Stężenie chlorku potasowego waha się w granicach 190—210 g/l. W kąpielach do urządzeń obrotowych należy stosować górne stężenie przy zmniejszonym stężeniu

cynku metalicznego (ok. 45 g/l). Chlorek potasowy używa się do kąpeli mieszanych sprężonym powietrzem, a więc wraz z zestawem substancji blaskotwórczych nie zawierających pianotwórczych substancji powierzchniowo czynnych.

Brak jonu amonowego w kąpeli upraszcza neutralizację ścieków, bez obawy przekroczenia dopuszczalnych w nich stężeń tzw. azotu amonowego.

Chlorek amonowy. Związek ten spełnia podobną rolę jak chlorek potasowy. Stosowany jest w kąpielach, gdzie mieszanie uzyskuje się wskutek ruchu drążka katodowego wraz z zawieszonymi na nim wyrobami. Obecność substancji pianotwórczych w zestawie dodatków blaskotwórczych uniemożliwia mieszanie sprężonym powietrzem.

Kwas borowy. Kwas borowy zawierają kąpiele z chlorku potasowego. Odgrywa on rolę buforu w zastępstwie dobrze buforującego chlorku amonowego.

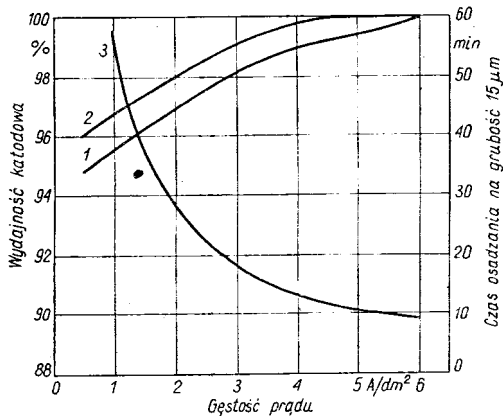
Dodatki blaskotwórcze. Zestaw dodatków blaskotwórczych składa się z nośnika połysku oraz z zasadniczych substancji blaskotwórczych, które zazwyczaj dozowane są oddzielnie. Nośnikami połysku mogą być m.in. polialkohole, poliaminy, produkty kondensacji amin lub alkoholi z tlenkiem etylenu, kopolimery tlenku etylenu z tlenkiem propylenu itp. Jako zasadnicze substancje blaskotwórcze stosuje się zazwyczaj aldehydy lub ketony aromatyczne lub heterocykliczne oraz ich pochodne. Właściwy dobór stężeń tych dodatków w kąpeli decyduje nie tylko o zakresie lustrzanego połysku, lecz również o elastyczności osadzanych powłok.

Parametry cynkowania oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Słabo kwaśne kąpiele do cynkowania pracują w zakresie pH 4,5—5,6. W tym zakresie zależność katodowej wydajności prądowej od gęstości prądu jest praktycznie jednakowa (rys. 8-2) i zawiera się w granicach 95—99%.

Względność kąpeli zależy w pewnym stopniu od wartości pH, wzrastając przy jej zwiększaniu. Dlatego też najdogodniej jest pracować przy pH powyżej 5. Na względność również wpływa stężenie soli podstawowej (chlorku potasowego lub amonowego) oraz zawartość nośnika połysku, które należy utrzymywać w podanych recepturą granicach.

Zakresy roboczych gęstości prądu zależą od warunków hydrodynamicznych w roztworze.



Rys. 8-2. Zależność wydajności katodowej i szybkości osadzania powłoki cynkowej w kąpielach słabo kwaśnych

1 — wydajność katodowa w kąpeli amonowo-chlorkowej, 2 — wydajność katodowa w kąpeli chlorkowej, 3 — średnia szybkość osadzania na grubości 15 µm

Bez mieszania kąpeli można stosować gęstości prądu nie większe niż 2,5 A/dm², natomiast przy jej mieszanii (ruch szyny katodowej, mieszanie sprężonym powietrzem) wartość tę można zwiększyć nawet do 6 A/dm².

Temperatura kąpeli nie może przekraczać 30°C, gdyż powyżej tej wartości zaczynają osadzać się powłoki gorszej jakości (zmniejszanie połysku i spadek węgłności kąpeli). Optymalna temperatura wynosi 25±2°C. W związku z tym kąpiele muszą być zazwyczaj chłodzone w czasie pracy, zwłaszcza przy przekroczeniu obciążenia kąpeli powyżej 0,5 A/l. Przy cynkowaniu w urządzeniach obrotowych chłodzenie kąpeli jest niezbędne.

Przygotowanie powierzchni przed cynkowaniem musi być bardzo staranne (mycie w rozpuszczalnikach organicznych, odtłuszczenie chemiczne, trawienie, odtłuszczenie elektrochemiczne, aktywowanie), gdyż kąpiel nie ma własności odtłuszczących.

Skład i parametry pracy kąpeli

W tabelicy 8-4 podano skład i parametry pracy słabo kwaśnych kąpeli do cynkowania z połyskiem na zawieszkach i w urządzeniach obrotowych. Kąpiele te opracowano w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej [8, 9].

Przygotowywanie i konserwacja kąpeli

Kąpiele sporządza się przez rozpuszczenie wymaganej ilości NH₄Cl (lub KCl) w około połowie ilości wody demineralizowanej, potrzeb-

Tablica 8-4. Składniki i parametry pracy słabo kwaśnych kąpeli do cynkowania z połyskiem (wg IMP)

Składniki i parametry pracy	Kąpiel		
	amonowo-chlorkowa AM-PO	chlorkowa	
		CL-PO	PCL-PO
Składniki kąpeli, g/l			
ZnCl ₂	95	95	95
NH ₄ Cl	180— —210	—	—
KCl	—	190— —210	190— —210
H ₃ BO ₃	—	30	30
dotatki blaskotwórcze <i>typu N*</i> , ml/l	AN-3	CL-N	PCL-N
<i>typu B</i> , ml/l	60—70	40—60	40—60
	AB	CL-B	PCL-B
	12—15	4—6	4—6
Parametry pracy			
pH	4,5—5,6	4,5—5,6	4,5—5,6
temperatura, °C	18—30	18—30	18—30
gęstość prądu, A/dm ²	2—6	2—6	2—6
mieszanie kąpeli	szyną katodową	szyną katodową	sprężonym powietrzem
filtrowanie	w obiegu		

*) Zamiast ZnCl₂ można stosować ZnO + HCl w stechiometrycznych ilościach.

2*) Przewiduje się stosowanie jednego dodatku na rozruch kąpeli (R), oraz jednego do jej uzupełniania (NB).

nej do sporządzenia kąpeli, ogrzanej do temp. 70°C i dodanie tlenku cynkowego w postaci papki w wodzie oraz odpowiedniej ilości stężonego kwasu solnego (orientacyjnie 110—120 ml/l). Wartość pH kąpeli po rozpuszczeniu się ZnO w dodanym kwasie powinna zawierać się w granicach 4,8—5,0. Następnie w przypadku kąpeli chlorkowych (CL-PO i PCL-PO) dodaje się kwas borowy rozpuszczony uprzednio w gorącej wodzie. Po rozpuszczeniu składników i uzupełnieniu wodą do objętości roboczej kąpiel filtruje się przez węgiel aktywny i dodaje wymaganą ilość nośnika połysku (dodatku blaskotwórczego typu N).

Podstawowy roztwór kąpeli z dodatkiem blaskotwórczym typu N przepracowuje się prądem stałym przy zastosowaniu blachy fałistej jako katody. Początkową gęstość prądu 0,25—0,30 A/dm² zwiększa się powoli do ok. 1 A/dm². Czas przepracowania zależy od ilości zanieczyszczeń metalami ciężkimi zawartymi w stosowanych chemikaliach (nie zaleca się

stosować do sporządzania kąpeli technicznego $ZnCl_2$ z uwagi na dużą zawartość zanieczyszczeń, które bardzo trudno jest usunąć z kąpeli, prowadząc ślepią elektrolizę).

Po oczyszczeniu i dodaniu określonej ilości zasadniczego dodatku blaskotwórczego (typ B) kąpiele nadają się do eksploatacji.

Konserwacja kąpeli polega na uzupełnianiu wg analizy brakujących składników, korygowaniu wartości pH (roztwór kwasu solnego 1:1) oraz usuwaniu zanieczyszczeń zwłaszcza metalami ciężkimi.

Metale ciężkie najlepiej usuwać z kąpeli, stosując elektrolizę przy małych gęstościach prądu. Żelazo w zasadzie nie zakłóca pracy kąpeli, gdyż łatwo wytrąca się z roztworu i zostaje usunięte podczas ciągłej filtracji. Miedź wpływa ujemnie na węgłność kąpeli i połysk powłok. Wpływ niklu jest również szkodliwy, lecz w mniejszym stopniu. Miedź i nikiel wydzielają się z roztworu, w okresach kiedy kąpiel nie pracuje, wskutek redukcji na anodach i niewielkie ich ilości można usunąć w ten sposób przy częstym czyszczeniu anod. Ołów, antymon i arsen usuwa się przy pomocy elektrolizy. Aby zmniejszyć zanieczyszczenia tymi metalami, należy bezwzględnie stosować anody o najwyższej czystości (anody gat. NO, tabl. 8-11).

Kontrolne analizy kąpeli należy wykonywać

na zawartość cynku	2 razy na tydzień
na zawartość chlorku	2 razy na tydzień
na zawartość kwasu borowego	1 raz na tydzień

Dodatki wyrównujące i blaskotwórcze uzupełnia się wg wyników badań w komórce Hulla. Oznaczanie i uzupełnianie należy przeprowadzać przynajmniej jeden raz na zmianę. Orientacyjne zużycie dodatków każdego typu wynosi 8—15 ml na każde 100 A·h.

Dane ekonomiczno-technologiczne

Obciążenie kąpeli słabo kwaśnych do cynkowania z połyskiem przy równoczesnym ich chłodzeniu może być dość duże (1—1,2 A/l). W związku z tym najbardziej ekonomiczne jest stosowanie większych wsadów jednostkowych, do 0,3 dm²/l.

Koszt urządzeń do cynkowania w kąpielach słabo kwaśnych jest wyższy niż w kąpielach alkaliczno-cyjankowych. Natomiast koszt sporządzania i eksploatacji kąpeli jest niższy niż dla kąpeli cyjankowych do cynkowania z po-

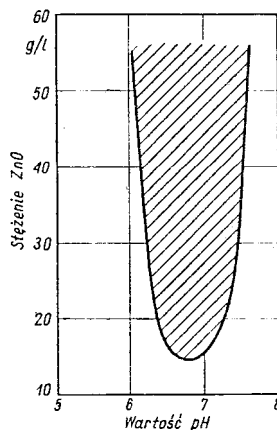
łyskiem. Bardzo istotne jest przy tym wielokrotne zmniejszenie kosztów oczyszczania ścieków nie zawierających cyjanków.

Kąpiele otrzymane z chlorku potasowego należy stosować szczególnie w tych przypadkach, gdy niemożliwe jest utrzymanie zawartości tzw. azotu amonowego na dopuszczalnym przepisami prawnymi poziomie w odprowadzanych do kanalizacji ściekach.

Kąpiel obojętna

Kąpiele pracujące w neutralnym zakresie, pH 6,8—7,0, otrzymywane są zazwyczaj z chlorku amonowego. Typową kąpiel amminocynkową zawierającą amminokompleksy typu $[Zn(NH_3)_4(H_2O)_m]^{2+}$ opisał Popow [10]; zawiera ona Zn do 12 g/l i NH_4Cl 250—280 g/l.

Rozpuszczalność związku amminocynkowego zależy od wartości pH i w obszarze obojętnym wynosi 15 g/l w przeliczeniu na ZnO. W obszarach bardziej kwaśnych lub alkalicznych rozpuszczalność ZnO gwałtownie wzrasta (rys. 8-3). Wskutek tego kąpiele o większym



Rys. 8-3. Zależność rozpuszczalności ZnO w chlorku amonowym od pH; pole zakreskowane wyznacza obszar wytrącania się związków amminowych cynku, wg Gnusina i wspópr.

stężeniu cynku muszą mieć odczyn lekko kwaśny lub alkaliczny, gdyż inaczej wytrącają się nierozpuszczalne związki amminowe cynku. Poniżej pH 6 następuje rozkład związku kompleksowego i cynk może występować w postaci jonu $Zn^{2+}aq$ lub chlorokompleksu.

W kąpeli amminowej można stosować dość małe gęstości prądu (ok. 0,8 A/dm²) i dlatego nadaje się ona tylko do urządzeń obrotowych. Dodatek kleju skórznego powoduje osadzenie dość gładkich powłok cynkowych, które można doskonale rozjaśniać w kąpielach do chro-

mianowania zawierających kwas azotowy i kwas siarkowy.

Typowy skład i parametry pracy kąpeli są następujące (g/l):

ZnO	12—15
NH ₄ Cl	250—300
klej skórny	1,5—2,0
pH	6,8—7,0
temperatura, °C	15—30
gęstość prądu A/dm ²	0,5—0,8

Roztwór kleju skórniego sporządza się w ten sposób, że zalewa się go zimną wodą (50 ml wody na 1 g kleju) i pozostawia przez 24 h w celu spęcznienia. Po tym okresie roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 60°C do całkowitego rozpuszczenia kleju.

Kąpiel sporządza się w podobny sposób jak kąpiele słabo kwaśne z tym, że ZnO rozpuszcza się w roztworze chlorku amonowego bez użycia kwasu. Po uzupełnieniu roztworem kleju skórniego kąpiel przepracowuje się w celu usunięcia zanieczyszczeń metalami ciężkimi i przekazuje do eksploatacji.

Kąpiele alkaliczne

Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Kąpiele alkaliczne otrzymywane z cynku sodowego są mniej rozpowszechnione w przemyśle niż kąpiele alkaliczno-cyankowe i słabo kwaśne. Wynika to z mniejszego zakresu dopuszczalnych gęstości prądu oraz z pewnych trudności eksploatacyjnych kąpeli. Tego typu kąpiele mają zastosowanie głównie w urządzeniach obrotowych do cynkowania. Jednak z uwagi na problemy ochrony środowiska kąpiel ta powinna być szeroko rozpowszechniana. Kąpiel cynkanowa bowiem daje niższy stopień zasolenia ścieków oraz powstaje minimalna ilość osadu przy ich nieskomplikowanej obróbce w porównaniu z innymi kąpielami do cynkowania [11].

Kąpiel sporządza się z tlenku cynkowego i wodorotlenku sodowego. Stężenie cynku w roztworze waha się w granicach 6—15 g/l. Istotnym warunkiem uzyskania powłok o odpowiedniej jakości jest utrzymanie właściwego stosunku NaOH do Zn(II), który powinien wynosić NaOH:Zn(II) ≥ 9, przy ograniczonej jw. zawartości metalu [12]. Stężenie NaOH musi być większe, niż to wynika z równania stechiometrycznego tworzenia się związku kompleksowego [Zn(OH)₄]. Nadmiar NaOH zwiększa przewodność kąpeli, polaryzację katodową, a więc poprawia makrowgłębność kąpeli.

Proces elektrodowy w kąpielach cynkanowych jest dość skomplikowany. Reakcję elektrochemiczną poprzedza reakcja częściowej dysocjacji kompleksu czterohydroksodwu- lub trójhydroksocynkowego [13].

Polaryzacja anodowa w kąpeli cynkanowej jest niewielka i ulega nieznacznym zmianom w stosunku do zmian składu kąpeli. Jednak przy pewnej anodowej gęstości prądu, określonej stężeniem NaOH w roztworze, natężenie prądu gwałtownie spada wskutek pasywacji anody. Anodową gęstość prądu bez występowania pełnego stanu pasywności anody cynkowej można zwiększyć przez dodatek do kąpeli winianu sodowo-potasowego.

Zbyt duże stężenia NaOH prowadzą do nadmiernego rozpuszczania chemicznego anod oraz osadzania się jakościowo gorszych powłok cynkowych.

Istotnym warunkiem uzyskiwania gładkich lub błyszczących powłok jest obecność w roztworze specjalnie dobranych substancji dodatkowych. Bez tych substancji kąpiel jest bezużyteczna. Przed rokiem 1960 stosowano dodatek niewielkich ilości soli Sn, Hg lub Pb, które zapobiegają tworzeniu się powłok w postaci proszku, lecz nie mają własności wybłyszczających. Obecnie jako substancje błaszkotwórcze stosuje się zazwyczaj poliaminy alifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne, zawierające w cząsteczce grupy z czwartorzędowym azotem [14—16]. Substancje te nie mogą wykazywać zbyt silnej adsorpcji na powierzchni stalowej, gdyż prowadzi to do zmniejszenia przyczepności powłoki cynkowej. Równocześnie z uwagi na komplikacje przy obróbce ścieków nie mogą one tworzyć trwałych kompleksów z cynkiem lub też w przypadku kompleksowania powinny działać wybłyszczająco już przy bardzo małych stężeniach. Także żelazo nie może być kompleksowane, gdyż jego współosadzanie się z cynkiem powoduje obniżenie odporności korozyjnej powłoki i wytwarzanie nieprawidłowej ciemnej warstewki chromianowej podczas chromianowania.

Pewne ilości węgla sodowego w kąpeli (ok. 25 g/l) wpływają korzystnie na przebieg procesu cynkowania. Większe stężenie (powyżej 60 g/l) jest niepożądane i należy węgiel usuwać z kąpeli przez wymrożenie.

Parametry cynkowania oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Dopuszczalne robocze gęstości prądu w kąpielach alkalicznych są nieco zaniżone i nie mogą przekraczać 3 A/dm². Limituje je małe

stężenie cynku, a więc i małe wartości prądu granicznego, przy przekroczeniu którego mogą osadzać się powłoki jakościowo złe. Zakres roboczych gęstości prądu zależy w dużej mierze od doboru substancji blaskotwórczych.

Temperatura kąpeli nie powinna przekraczać 30°C zarówno ze względu na pogorszenie wgłębności, jak i zwiększenie zużycia dodatku blaskotwórczego.

Mieszanie kąpeli (ruchomą szyną katodową) wpływa korzystnie na intensywność polysku i zakres roboczych gęstości prądu. Konieczne jest w tym przypadku filtrowanie w sposób ciągły.

Powierzchnia stali przed cynkowaniem musi być starannie oczyszczona (mycie w rozpuszczalniku organicznym, odtłuszczenie chemiczne, trawienie, odtłuszczenie elektrochemiczne, dotrawianie).

Skład i parametry pracy kąpeli

W tablicy 8-5 podano składy i parametry pracy alkalicznych kąpeli do cynkowania z polyskiem

Tablica 8-5. Składniki i parametry pracy alkalicznych kąpeli do cynkowania z polyskiem (wg IMP)

Składniki i parametry pracy	Kąpiel ALKA-PO	
	do urządzeń stacjonarnych	do urządzeń obrotowych
<i>Składniki, g/l</i>		
ZnO	13	11
NaOH	130	150
winian sodowo-potasowy	5	5
tiomocznik	0,2	0,2
dodatki blaskotwórcze		
ALKA-B3, ml/l (wg analizy)	6	6
Zn(II)	12—15	10—13
NaOH	120—150	130—160
<i>Parametry pracy</i>		
temperatura, °C	18—30	18—30
gęstość prądu A/dm ²	2—3	0,7—1,0
prędkość osadzania powłoki, μm/min	0,5—0,6	0,2—0,3
mieszanie	szyną katodową	—
filtracja	ciągła	okresowa

lyskiem na zawieszkach i w urządzeniach obrotowych. Kąpiele te ALKA-PO opracowano w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej [17].

Przygotowywanie i konserwacja kąpeli

W wannie zapasowej, wypełnionej wodą destylowaną lub demineralizowaną do ok. 1/4 objętości sporządzanej kąpeli, rozpuszcza się

kolejno wodorotlenek sodowy i tlenek cynkowy rozrobiony wodą na papkę. Reakcja jest egzotermiczna wskutek czego roztwór ogrzewa się, co ułatwia rozpuszczanie tlenku cynkowego. Po całkowitym rozpuszczeniu składników, kąpiel rozcieńcza się wodą i przepompowuje przez filtr do wanny roboczej. Następnie dodaje się kolejno tiomocznik i winian sodowo-potasowy w postaci 10-proc. roztworów wodnych przy intensywnym mieszaniu.

Po wymieszaniu dodaje się połowę przewidzianej ilości dodatku blaskotwórczego ALKA-B3 i po uzupełnieniu wodą do wymaganej objętości przepracowuje kąpiel przy małych gęstościach prądu i przy zastosowaniu blachy falistej jako katody (gęstości prądu 0,8 A/dm² geometrycznej powierzchni blachy). Po ok. 24 h kąpiel sprawdza się w komórce Hulla, wyznaczając ilość dodatku blaskotwórczego niezbędną do uzyskania prawidłowego zakresu polysku oraz, po ewentualnym uzupełnieniu dodatkiem, stopień oczyszczania kąpeli z zanieczyszczeń metalami ciężkimi (rozdz. 28d). W przypadku uzyskania prawidłowego wyniku, kąpiel przekazuje się do eksploatacji.

Konserwacja kąpeli polega na uzupełnieniu brakujących składników wg wyników analizy oraz dodatku blaskotwórczego ALKA-B3 wg prób w komórce Hulla.

Stężenie cynku można utrzymać na prawidłowym poziomie przy stosowaniu praktycznie dobranej powierzchni anod. Przy zbyt małej ich powierzchni stężenie Zn(II) musi się zmniejszyć wskutek częściowej lub całkowitej pasywacji. Zbyt duża powierzchnia oraz pozostawianie anod w kąpeli w czasie dłuższych przerw w pracy prowadzi do zwiększenia stężenia cynku w kąpeli.

Stężenie wodorotlenku sodowego zmniejsza się zazwyczaj podczas pracy kąpeli wskutek wynoszenia jej na cynkowanych częściach oraz reakcji z CO₂ z powietrza. Ubytki należy systematycznie uzupełniać.

Stężenie węgla sodowego systematycznie wzrasta w czasie eksploatacji kąpeli wskutek wymienionej wyżej reakcji. Po przekroczeniu stężenia Na₂CO₃ ok. 60 g/l należy nadmiar węgla usunąć przez wymrożenie; stężenia do 30 g/l wpływają korzystnie na proces cynkowania.

Stężenie cynku i wodorotlenku sodowego w kąpeli należy oznaczać analitycznie przynajmniej jeden raz na trzy dni, a stężenie węgla sodowego — jeden raz na tydzień.

Zawartość tiomocznika w kąpeli uzupełniać trzeba okresowo w ilości ok. 0,2 g/l w przy-

padku występowania ciemnego zabarwienia powłoki przy małych gęstościach prądu.

Uzupełnianie kąpeli winianem sodowo-potasowym (lub sodowym) wymaga pewnej wprawy w rozpoznawaniu jego niedomiaru na podstawie prób w komórce Hulla. Winian poprawia równomierność połysku powłoki cynkowej i jej przyczepność do podłoża. Orientacyjne zużycie winianu można wyznaczyć, przyjmując, że wynoszenie jego z kąpielą wynosi ok. 0,75 g/m² (zawieszki) lub ok. 1 g/m² (urządzenia obrotowe) pocynkowanej powierzchni.

Zużycie dodatku blaskotwórczego ALKA-B3 wynosi przeciętnie 15 ml na 100 A·h. Może się ono jednak drastycznie zmieniać w zależności od temperatury pracy kąpeli, wynoszenia itp. Uzupełniania dodatkiem należy przeprowadzać przynajmniej jeden raz na zmianę na podstawie prób w komórce Hulla.

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi objawia się zazwyczaj zmniejszeniem połysku, zwłaszcza przy mniejszych gęstościach prądu, oraz pogorszeniem wglębności i zdolności krycia kąpeli. W tabl. 8-6 podano wpływ różnych zanieczyszczeń kąpeli alkalicznej na wy-

gląd powłoki cynkowej. Zanieczyszczenia metalami ciężkimi usuwa się przez przepracowanie kąpeli w zakresie małych gęstości prądu przy zastosowaniu blachy falistej jako katody.

W celu zapobieżenia nagromadzeniu się zanieczyszczeń tymi metalami należy bezwzględnie stosować anody o dużej czystości (np. anody NO).

Żelazo wytrąca się z kąpeli w postaci wodorotlenku. W celu skoagulowania osadu, co ułatwia jego odfiltrowanie, należy okresowo dodawać do kąpeli niewielkie ilości szkła wodnego — metakrzemianu sodowego (ok. 0,2 g/l) o możliwie najwyższym module tlenkowym SiO₄/Na₂O.

Dane ekonomiczno-technologiczne

Obciążenie kąpeli cynkowych limitowane jest małymi roboczymi gęstościami prądu. Przyjmując, że średni wsad jednostkowy wynosi 0,1—0,3 dm²/l, obciążenie kąpeli może się wahać w granicach 0,1—0,3 A/l.

Koszt cynkowania w kąpielach alkalicznych jest niższy niż w kąpielach cyankowych — niezależnie od tego czy porównuje się kąpiele konwencjonalne, czy też do cynkowania z polyskiem. Jednak stosowanie kąpeli alkalicznych w urządzeniach stacjonarnych jest mniej ekonomiczne z uwagi na długi czas cynkowania.

Kąpiele wysokocyankowe

Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Kąpiel wysokocyankowa jest jednym z trzech rodzajów kąpeli alkaliczno-cyankowych. Stężenie w niej NaCN dochodzi do ok. 100 g/l.

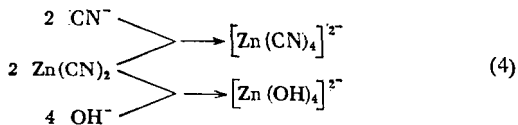
Wprowadzenie kąpeli alkaliczno-cyankowych do przemysłu datuje się od 1915 r. Początkowo stosowane były kąpiele o małej zawartości cynku i cyanku sodowego. Dopiero w 1921 r. wprowadzono kąpiele o dużych stężeniach tych składników, odpowiadających składowi najbardziej dotychczas popularnych kąpeli wysokocyankowych.

Kąpiel wysokocyankowa jest najbardziej uniwersalną kąpielą do cynkowania, której z uwagi na własności, jak duża wglębność, charakterystyczna zależność wydajności katodowej od gęstości prądu, duże rozdrobnienie ziarna osadzanych powłok w szerokim zakresie roboczych gęstości prądu, nie udało się dotychczas w pełni zastąpić innymi kąpielami o własnościach nietoksycznych.

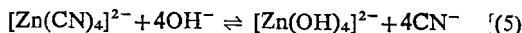
Tablica 8-6. Wpływ różnych zanieczyszczeń kąpeli alkalicznej na wygląd powłoki cynkowej

Rodzaj zanieczyszczenia	Wpływ na wygląd powłoki cynkowej
Żelazo	powyżej 0,1 g/l ciemne, matowe powłoki w zakresie małych gęstości prądu; powłoka chromianowa ciemnoszara
Kadm	powyżej 0,1 g/l zmniejszenie zdolności krycia, przy stężeniach większych od 0,2 g/l kadm wytrąca się z kąpeli
Ołów	przy stężeniu od 0,01 g/l powoduje silne zmniejszenie zdolności krycia, powłoki ciemne w zakresie małych gęstości prądu
Miedź	przy stężeniu od 0,03 g/l powłoki matowe; w zakresie małych gęstości prądu — ciemne
Nikiel	przy małych stężeniach zwiększa się połysk powłoki, powyżej 0,2 g/l — powłoki ciemne w zakresie małych gęstości prądu; powyżej 0,5 g/l z kąpeli wytrąca się nikiel
Chrom	przy stężeniu 0,01 g/l powłoki matowe
Chlorki	do 5 g/l brak wpływu
Siarczany	
Azotany	zmniejszenie połysku przy stężeniach rzędu kilku g/l

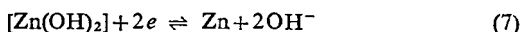
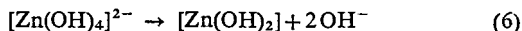
Wysokocyjankowa (jak również średniocyjankowa) kąpiel do cynkowania sporządzana jest z trzech podstawowych składników — tlenku lub cyjanku cynkowego, cyjanku sodowego i wodorotlenku sodowego. Podczas sporządzania roztworu wodnego tych związków tworzą się dwa kompleksy cynku — cyjanocyjankowy i hydroksocyjankowy wg następującego schematu:



W roztworze ustala się równowaga



Przesunięcie stanu równowagi w prawo lub lewo zależy od stężenia poszczególnych składników. Jeśli przyjmiemy się zgodnie z badaniami Gerischera [18], że na katodzie redukuje się wyłącznie jon hydroksocyjankowy, to wtedy reakcją elektrochemiczną musi poprzedzać reakcja częściowej dysocjacji kompleksu czterohydroksocyjankowego, np.



Według Webera [13, 19] reakcja (6) może wyznaczać szybkość całego procesu i bardzo duża polaryzacja katodowa, obserwowana w tego rodzaju kąpielach, spowodowana będzie występowaniem nadnapięcia reakcji (rozdz. 1).

Uzyskiwanie drobnokrystalicznych, gładkich powłok cynkowych można przypisać również procesowi ad- i desorpcji jonu CN^- na katodzie cynkowej.

Stężenie wodorotlenku sodowego w kąpielu ma istotny wpływ na wydajność prądu katodowego. Jednak przy zbyt dużych stężeniach NaOH osadzają się powłoki ciemne i grubokrystaliczne, a nawet w drastycznych przypadkach — gąbczaste. Ponieważ jednak stężenie wodorotlenku sodowego ma istotny wpływ na wydajność prądową i przewodność roztworu, należy przyjąć za zasadę, że w kąpielu wysokocyjankowej stosunek $\text{NaOH}:\text{NaCN}$ powinien być równy lub bliski jedności (w równoważnikach).

Węgiel sodowy jest zawsze obecny w kąpielu i powstaje wskutek reakcji wodorotlenku z dwutlenkiem węgla z powietrza oraz w pewnych warunkach w wyniku anodowego utleniania cyjanków. Węgiel sodowy w ilości ok. 60 g/l nie przeszkadza w eksploatacji kąpielu. Powyżej tego stężenia następuje zmniej-

szenie przewodności elektrycznej kąpeli i osadzanie się gruboziarnistych powłok cynkowych. Należy zaznaczyć, że przy galwanicznym cynkowaniu żeliwa lub stali wysokowęglowych pożądana jest obecność węglanu sodowego ok. 45 g/l w kąpielu.

Siarczyk lub wielosiarczek sodowy stosowany jest w podwójnym celu — wytrąca on pewne metale ciężkie (np. Pb , Cd) z roztworu (działanie oczyszczające) oraz powoduje osadzenie półbłyszczących powłok cynkowych. Dlatego też konieczna jest obecność siarczku w kąpielu, co realizuje się, dodając codziennie Na_2S ok. 0,01 g/l.

Parametry cynkowania oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

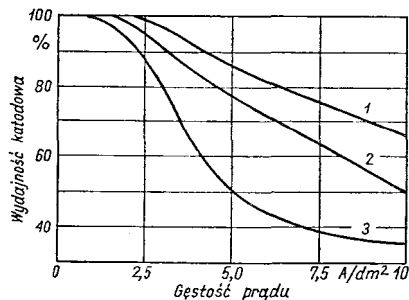
Parametry cynkowania w kąpielach wysokocyjankowych, takie jak gęstość prądu, temperatura, związane są ściśle ze stężeniem poszczególnych składników.

Wydajność katodowa może być regulowana stężeniem cyjanku i wodorotlenku sodowego w kąpielu. Wzrost stężenia cyjanku sodowego powoduje spadek, a wzrost stężenia wodorotlenku sodowego — wzrost wydajności katodowej.

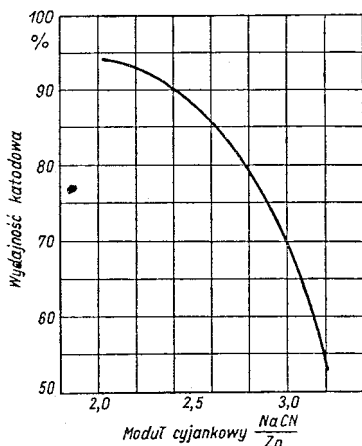
W celach praktycznych najdogodniej jest oznaczać nie samo bezwzględne stężenie składników, lecz stosunek ich stężenia względem stężenia cynku. Stosunek ten (g/l) określa się jako tzw. moduł cyjankowy M_{CN} lub wodorotlenkowy M_{OH}

$$M_{\text{CN}} = \frac{\text{NaCN}_{\text{caik}}}{\text{Zn}}, \quad M_{\text{OH}} = \frac{[\text{NaOH}]}{\text{Zn}} \quad (8)$$

W praktyce M_{CN} może zawierać się w granicach 2,0—3,0, a M_{OH} najczęściej w zakresie 2,2—2,4. Na rys. 8-4 przedstawiono zależności wydajności katodowej od gęstości prądu dla różnych modułów cyjankowych, natomiast na



Rys. 8-4. Zależność wydajności prądowej katodowej od gęstości prądu w kąpielach wysokocyjankowych przy różnych modułach cyjankowych
1 — $M_{\text{CN}} = 2,2$; 2 — $M_{\text{CN}} = 2,4$; 3 — $M_{\text{CN}} = 2,75$



Rys. 8-5. Zależność wydajności katodowej od modułu cyjankowego przy $i_k = 4 \text{ A/dm}^2$

rys. 8-5 — zależność wydajności katodowej od modułu cyjankowego dla określonej gęstości prądu $4,0 \text{ A/dm}^2$. Bardzo ostry spadek krzywej na wykresie, wynikający z przesunięcia równowagi (5) w roztworze w kierunku z prawej strony na lewą, wskazuje na zwiększanie hamowania reakcji redukcji jonów cynku przy zwiększaniu stężenia cyjanku z kąpeli.

Z wykresów widoczne jest, że w miarę wzrostu gęstości prądu wydajność katodowa silnie spada, podczas gdy przy małych gęstościach jest praktycznie równa 100%. W związku z tym w praktyce na cynkowanym wyrobie o średnio skomplikowanych kształtach nierównomierny rozdział gęstości prądu na jego powierzchni będzie kompensowany różną szybkością osadzania cynku. W miejscach o maksymalnej gęstości prądu proces będzie najwolniejszy, a w miejscach o minimalnej gęstości prądu — najszybszy w stosunku do ilości elektryczności przepływającej przez kąpiel. Dzięki temu zjawisku narastanie powłoki cynkowej zachodzi w sposób względnie równomierny na wszystkich powierzchniach wyrobu.

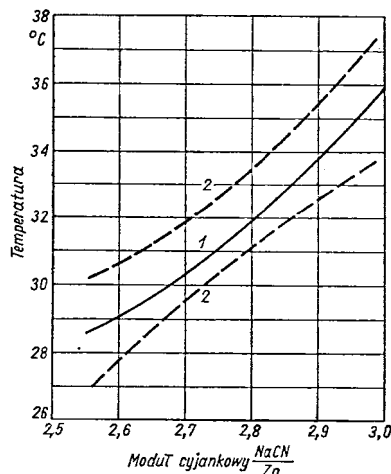
Najistotniejszą cechą kąpeli cyjankowych jest ich duża głębokość wynikająca z takich parametrów, jak

- 1) duża polaryzacja katodowa i jej silny wzrost przy zwiększaniu gęstości prądu,
- 2) ostry spadek wydajności katodowej przy wzroście gęstości prądu,
- 3) dobra przewodność elektryczna kąpeli.

Zachowanie powyższych parametrów umożliwia osadzanie powłoki o dość równomiernej grubości na wyrobach o skomplikowanych kształtach. Wgłębność kąpeli wzrasta przy

zwiększeniu modułu cyjankowego, jednak kosztem wydajności katodowej.

Podwyższenie temperatury kąpeli powoduje wzrost wydajności katodowej z równoczesnym spadkiem wgłębności, zwłaszcza przy większych gęstościach prądu. Z praktyki jednak wynika, że dla najwłaściwszej eksploatacji kąpeli jej optymalna temperatura musi być dobierana wg wartości modułu cyjankowego. Zależność tę przedstawia wykres na rys. 8-6.



Rys. 8-6. Zależność optymalnej temperatury kąpeli wysokocyjankowej od modułu cyjankowego
1 — temperatura optymalna, 2 — zakresy dopuszczalnych temperatur

Skład i parametry pracy kąpeli

Na podstawie wieloletniego doświadczenia i praktyki stwierdzono, że do utrzymania standardowych warunków procesu, a zwłaszcza właściwego połysku w obecności dodatków błasotwórczych, najdogodniejsze stężenia składników kąpeli powinny odpowiadać następującym danym:

Zn _{met}	34—37 g/l
MCN	2,65—3,0
MOH	2,2—2,4

Przy odpowiednio dużym stężeniu cyjanku osadzają się jasne i gładkie powłoki drobnokrystaliczne, a niezbyt duża zawartość wodorotlenku sodowego nie powoduje zbyt szybkiego wzrostu stężenia cynku wskutek chemicznego rozpuszczenia się anod.

Kąpiele do cynkowania w urządzeniach stacjonarnych mogą zawierać większe ilości cynku (w tabl. 8-7 kąpiel 1), natomiast do urzą-

Tablica 8-7. Składniki kąpeli wysokocyjankowych i parametry cynkowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele			
	do urzą- dzeń stacjo- narnych	do urzą- dzeń obroto- wych	do wyro- bów spręż- zystych	
	1	2	3	
Składniki kąpeli, g/l				
A. Według analizy	Zn	36	33	45
	NaCN	95—100	92—100	90
	NaOH	78—86	75—80	120
B. Sporządzane z tlenku cynkowego	ZnO	45	40	56
	NaCN	95—100	92—100	90
	NaOH	38—46	35—40	85
C. Sporządzane z cyjanku cynkowego	Zn(CN) ₂	65	60	80
	NaCN	40—45	40—50	25
	NaOH	78—86	75—80	120
Parametry pracy				
temperatura, °C	29—31	32—36	25—40	
gęstość prądu, A/dm ²	2—4	0,8—1,5	1—2	

dzeń obrotowych należy stosować kąpiele o mniejszym stężeniu Zn i wyższym module cyjankowym, $M_{CN} = 2,8—3,0$ (kąpiel 2). Do cynkowania wyrobów sprężystych najodpowiedniejsza jest kąpiel pracująca przy wysokiej wydajności katodowej (kąpiel 3), dochodzącej do 99—100%, przy niezbyt dużych gęstościach prądu. Podczas elektrolizy z tego typu kąpeli wydziela się niewielka ilość wodoru, co zapobiega powstawaniu kruchości wodorowej materiału. Należy przy tym dążyć do uzyskania jak najniższego napięcia na elektrolizerze przez stosowanie dużej powierzchni anod i umieszczanie wyrobów w możliwie najmniejszej odległości od anod. Moduł cyjankowy należy utrzymywać w granicach 2,0—2,2, a moduł wodorotlenkowy — w zakresie 2,6—2,7.

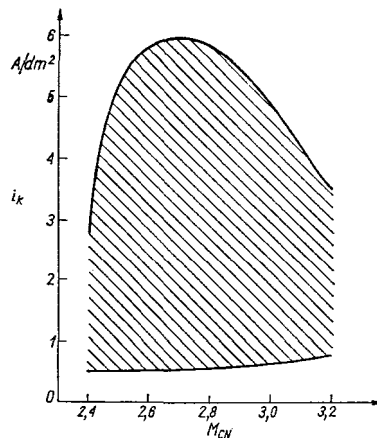
Cynkowanie z połyskiem w kąpeli wysokocyjankowej

Specjalne dodatki organiczne mogą powodować podobnie jak w innych kąpielach galwanicznych osadzanie błyszczących powłok bezpośrednio z kąpeli. Jednak z uwagi na to, że wysoką dekoracyjność (lustrzany połysk) powłok cynkowych można uzyskać tylko w kąpielach słabo kwaśnych, kąpiele alkaliczno-cyjankowe należy stosować w przypadku cynkowania części stalowych lub żeliwnych przeznaczonych do powszechnego zastosowania. Możliwe jest wtedy użycie dość prostych sub-

stancji dodatkowych, np. polialkoholu winylowego degradowanego perhydrolem, dających w efekcie dostateczny połysk powłoki. Powłoki o dość dobrym połysku uzyskuje się po zastosowaniu odpowiedniego składu kąpeli do chromianowania o wyglądzie zbliżonym zbarwieniem do powłok chromowych. Istotnym warunkiem uzyskania połysku powłok przy zachowaniu innych właściwych parametrów procesu jest utrzymanie dużej czystości kąpeli oraz anod cynkowych.

Brak zanieczyszczeń kąpeli obcymi metalami umożliwia nie tylko otrzymanie dobrego połysku powłok w całym zakresie roboczych gęstości prądu, lecz również zapewnienie właściwej odporności na korozję powłoki cynkowej. Dlatego też kąpiel powinna stale zawierać niewielkie ilości siarczku sodowego.

Do cynkowania z połyskiem stosuje się kąpiele o zwiększonej zawartości cyjanku (tabl. 8-7, kąpiele 1 i 2), gdyż zakres połysku



Rys. 8-7. Zależność zakresu połysku (pole zakreskowane) od modułu cyjankowego 3 ml/l roztworu PAW, temp. 30°C

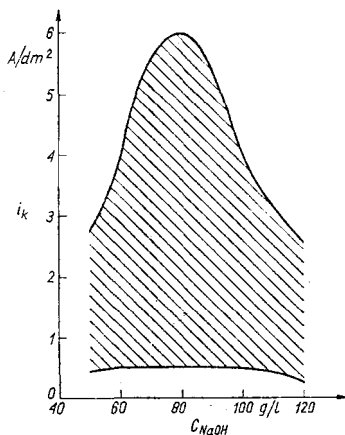
(względność) zależy od modułu cyjankowego (rys. 8-7).

W przypadku stosowania polialkoholu winylowego jako dodatku blaskotwórczego jego roztwór sporządza się w następujący sposób:

Polialkohol winylowy (PAW) w ilości 500 g zalewa się 20 l wody destylowanej lub demineralizowanej i mieszając podgrzewa do temp. 80°C. Następnie dodaje się niewielkimi porcjami 500 ml perhydrołu przy ciągłym mieszaniu. Po przereagowaniu mieszaniny (zaprzestanie wydzielania się pęcherzyków gazu) roztwór pozostawia się do ostudzenia, dodając 50 g Na₂S i po dokładnym wymieszaniu przelewa do polietylenowego pojemnika.

Roztwór PAW dodaje się do oczyszczonej uprzednio kąpeli wysokocyjankowej w ilości 1—3 ml/l. Uzupełnianie kąpeli roztworem PAW poprzedzać musi próba w komórce Hulla (zakres połyску wg rys. 8-7).

Stężenie wodorotlenku sodowego musi być utrzymywane w podanych uprzednio granicach, gdyż, jak to wynika z rys. 8-8, zakres



Rys. 8-8. Zależność zakresu połyску (pole zakreskowane) od zawartości NaOH w kąpeli 3 ml/l roztworu PAW, $M_{CN} = 2,7$, temp. 30°C

połyску zależy również od zawartości NaOH w kąpeli.

Cykl przygotowania powierzchni obejmuje następujące operacje:

- 1) wstępne przygotowanie powierzchni (mycie w rozpuszczalniku, odtłuszczenie chemiczne, trawienie),
- 2) odtłuszczenie elektrolityczne konwencjonalne,
- 3) dotrawianie,
- 4) aktywowanie w roztworze zawierającym NaCN 50 g/l (operacja warunkowa).

Po aktywowaniu wyrobów się nie płucze, tylko przenosi bezpośrednio do kąpeli do cynkowania. Cynkowanie prowadzi się w temperaturze dobranej wg modułu cyjankowego (rys. 8-6). Optymalna gęstość prądu wynosi 3 A/dm². Stosuje się filtrowanie lub lepiej okresowe oczyszczanie kąpeli w wannie odstoynkowej. Anody o dużej czystości muszą być umieszczone w woreczkach z tkaniny PCW.

Przygotowanie i konserwacja kąpeli

Kąpiel można sporządzać z tlenku lub cyjanku cynkowego. Przy sporządzaniu jej z ZnO należy uwzględnić równoczesne tworzenie się NaOH w ilości (wagowo) praktycznie równej ilości ZnO (tabl. 8-7, pkt B).

Wodorotlenek i cyjanek sodowy rozpuszcza się uprzednio w wodzie, a następnie do dość stężonego roztworu tych związków dodaje się porcjami, silnie mieszając, tlenek cynkowy w postaci papki wodnej.

Sporządzanie kąpeli z cyjanku cynkowego jest prostsze i polega na kolejnym rozpuszczeniu wodorotlenku sodowego, cyjanku sodowego i cyjanku cynkowego w wodzie.

Kąpiel sporządza się w oddzielnej wannie, dodając następnie siarczku sodowego ok. 0,5 g/l rozpuszczonego w większej ilości wody, po czym kąpiel pozostawia do drugiego dnia (wytrącają się zanieczyszczenia). Następnie kąpiel dekantuje się znad osadu do wanny roboczej. Skład kąpeli koryguje się wg wyników analizy.

Podczas eksploatacji kąpeli zdarza się często, że wskutek większej wydajności anodowej niż katodowej zwiększa się stężenie cynku w kąpeli. Zapobiega się temu przez utrzymanie stężenia NaOH na optymalnie niskim poziomie ($M_{OH} = 2,2-2,4$) lub w ostateczności przez okresowe zastąpienie pewnej liczby anod cynkowych anodami nierozpuszczalnymi. Jako zasadę należy przyjąć, że anody takie powinny być wykonane z żelaza Armco.

Z uwagi na wyższe nad napięcie przy wydzielaniu się tlenu na stali w przypadku częściowego zastąpienia anod cynkowych anodami stalowymi należy zwiększyć napięcie na elektrolizerze tak, aby widoczne było „gazowanie” anod nierozpuszczalnych. W przeciwnym przypadku prąd będzie płynął tylko przez anody cynkowe i nie uzyska się zamierzonego efektu obniżenia stężenia Zn(II) w kąpeli. Takie postępowanie jest istotne również podczas transformacji kąpeli wysoko- do niskocyjankowej.

W celu zapobiegania korozji powierzchni anody nierozpuszczalnej i zmniejszenia rozkładu na niej jonów cyjankowych należy stosować anody poddane uprzednio obróbce nawęglania w proszkach (kaloryzowaniu). Nie wolno pod żadnym pozorem stosować anod ze stali stopowych lub innych metali (np. niklowych), gdyż wprowadza się wtedy do kąpeli bardzo szkodliwe zanieczyszczenia obcymi metalami. Niewielka nawet domieszka równocześnie osadzonego z powłoką cynkową bardziej elektrooddatnego metalu powoduje wyraźne zmniejszenie odporności cynku na korozję, a więc i zmniejszenie jego własności ochronnych.

Najczęściej spotykane zanieczyszczenia kąpeli obcymi metalami, ich wpływ na wygląd zewnętrzny powłok oraz metody usuwania zanieczyszczeń podano w tabl. 8-8 [20].

Tablica 8-8. Typowe zanieczyszczenia metalami kąpeli cyjankowej [20]

Zanieczyszczenie	Prawdopodobne źródło zanieczyszczenia	Wpływ na wygląd zewnętrzny powłoki	Wygląd w komórce Hulla	Obróbka oczyszczająca
Miedź	szyny zbiorcze, anodowe	matowoszary, łatwo plamiący się osad, który czernieje przy rozjaśnianiu w kwasie azotowym	ciemny obszar przy małych gęstościach prądu; czernienie przy rozjaśnianiu w kwasie azotowym	pył cynkowy, „ślepa” elektroliza; obniżenie poziomu kąpeli
Kadm	pomyłone anody, nieczyste anody	matowy, jasnoszary osad bezpośrednio z kąpeli	matowy obszar przy małych gęstościach prądu	siarczek, pył cynkowy
Ołów	zanieczyszczenie anod, pokrywanie lutowanych części	ciemny, czarnoszary osad, łatwo plamiący się od dotyku	szary do brudnoczarnego obszar przy małych gęstościach prądu	siarczek
Srebro	pokrywanie części lutowanych srebrem	podobny jak ołowiu, lecz bardziej wyraźny		siarczek, pył cynkowy
Nikiel		matowy, czarny osad	czarny obszar przy małych gęstościach prądu	„ślepa” elektroliza przy małych gęstościach prądu
Chrom (CrO ₄ ²⁻)	wprowadzone	ciemny osad, powstawanie pęcherzy	ciemny obszar przy większych gęstościach prądu, pęcherze	podsiarczyn sodowy, pył cynkowy, „ślepa” elektroliza przy dużych gęstościach prądu

Wpływ zanieczyszczenia kąpeli *miedzią* na wygląd zewnętrzny i połysk powłok obserwuje się już przy jej stężeniu powyżej 0,07 g/l. Przy stężeniu 0,3 g/l powłoki ciemnieją podczas operacji rozjaśniania w rozcieńczonym (0,5—1-proc.) kwasie azotowym. Miedź jest zanieczyszczeniem najtrudniejszym do usunięcia z kąpeli. W tym celu dół kąpeli wprowadza się pył cynkowy, ok. 0,5 g/l (aktywowany uprzednio rozcieńczonym kwasem solnym), który powoduje redukcję jonów miedzi do metalu. Po 2—3 h, aby uniknąć ponownego rozpuszczenia się miedzi, kąpiel należy odsączyć. Usunięty pył cynkowy należy dobrze przemyć, gdyż istnieje możliwość samozapłonu. Wilgotny pył cynkowy również stwarza niebezpieczeństwo pożaru. Odsączony więc szlam należy umieszczać w metalowych pojemnikach.

Doskonałe rezultaty w usuwaniu z kąpeli zanieczyszczeń, a szczególnie miedzi i niklu, uzyskuje się przez zastosowanie elektrolizy w specjalnie do tego celu przeznaczonych wannie. Można stosować również elektrolizę równocześnie z oczyszczaniem pyłem cynkowym. Szczegóły podane są w pracy Szmida i Zaka [21].

Ołów już przy bardzo małych stężeniach (7,5·10⁻⁴ g/l) w kąpeli powoduje ciemnienie osadzanych powłok cynkowych. Łatwo jednak daje się usunąć przez wytrącanie go w postaci siarczku. W związku z tym w kąpeli powi-

nien stale znajdować się niewielki nadmiar siarczku lub wielosiarczku sodowego. Obecność nadmiaru siarczku kontroluje się w prosty sposób papierkiem ołowiowym. Nadmiar wielosiarczku w kąpeli nie wpływa ujemnie na wyblyszczanie powłok. Trzeba jednak unikać dodawania go równocześnie z wyblyszczaczami.

Kadm w ilości 0,15 g/l powoduje te same objawy co ołów. Usuwa się go w identyczny sposób. Obecność kadmu w kąpeli można stwierdzić na podstawie żółtego zabarwienia jego siarczku, podczas gdy siarczek ołowiawy jest czarny. Kadm najczęściej może dostać się do kąpeli wskutek pomylenia anod.

Zanieczyszczenie *srebrem* spotyka się rzadko. Usuwa się go w postaci siarczków. *Nikiel* natomiast można usunąć tylko przez elektrolizę przy małych gęstościach prądu. *Chromiany* należy najpierw zredukować do chromu trójwartościowego (np. podsiarczynem sodowym). Elektroliza przy dużych gęstościach prądu daje również dobre rezultaty. Stężenie CrO₄²⁻ 7,5·10⁻⁴ g/l powoduje już ciemnienie powłok i powstawanie pęcherzy przy większych gęstościach prądu.

Aby uniknąć nagromadzenia się zanieczyszczeń w kąpeli, anody cynkowe muszą być wykonane z najbardziej czystego cynku.

Do innych zanieczyszczeń, które mogą występować w kąpielach alkaliczno-cyjankowych do cynkowania, zalicza się żelazocyjanek so-

dowy, węglan sodowy, związki organiczne (rozpuszczalniki) oraz oleje i tłuszcze.

Zelazocyjanek tworzy się w kąpeli w obecności żelaza, które może pochodzić z kąpeli do trawienia lub części stalowych urządzeń. Nie wpływa on na parametry osadzania cynku; przy dużym stężeniu wykryształowuje w postaci żółtych kryształów.

Węglany są zawsze obecne w kąpeli do cynkowania i powstają wskutek absorpcji dwutlenku węgla z powietrza i w pewnych warunkach w wyniku anodowego utlenienia cyjanków. Gdy stężenie węglanu sodowego osiągnie wartość 60–120 g/l (w zależności od temperatury pracy i składu kąpeli), zaczyna on wykryształowywać z kąpeli. Zbyt duże stężenie węglanów powoduje wzrost zużycia dodatków blaskotwórczych [15], spadek przewodności kąpeli i ziarnistość powłok cynkowych. Jedyną ekonomiczną metodą usuwania węglanów z kąpeli jest przepompowywanie jej w okresie zimowym do zbiornika znajdującego się na zewnątrz galwanizerni i „wymrażania” w temp. 0–10°C w ciągu nocy. Dodatkową zaletą tego zabiegu jest jednoczesne usuwanie siarczanów i żelazocyjanków [12]. Zawartość węglanu sodowego w kąpeli nie powinna w zasadzie przekraczać wartości 60 g/l.

Problem zanieczyszczenia rozpuszczalnymi związkami organicznymi występuje rzadko. Niewielkie ilości perhydrolu (10-krotnie rozcieńczonego, np. 0,1 ml/l) wystarczają do usunięcia tych związków.

Analizę kąpeli wykonuje się na zawartość cynku, cyjanku sodowego całkowitego, wodorotlenku i węglanu sodowego. Zawartość Zn i NaCN sprawdza się codziennie, wodorotlenek sodowy oznacza się dwa razy na tydzień, a węglan sodowy raz na dwa tygodnie. Należy ściśle przestrzegać założonych wartości modułu M_{CN} i M_{OH} .

Oczyszczanie kąpeli z zanieczyszczeń najlepiej przeprowadzać przynajmniej raz na tydzień w oddzielnej wannie zapasowej po zadaniu odpowiedniej ilości siarczku lub wielosiarczku. Po opadnięciu osadu czystą kąpiel dekantuje się do wanny roboczej.

Dane ekonomiczno-technologiczne

Obciążenie kąpeli alkaliczno-cyjankowych nie może przekraczać 0,6 A/l. Jednak najbardziej stabilnie pracuje kąpiel przy wartości 0,3–0,4 A/l, co odpowiada optymalnemu pod względem ekonomicznym wsadowi jednostkowemu 0,1–0,15 dm³/l przy roboczej gęstości prądu 3 A/dm².

Koszt cynkowania w kąpielach cyjankowych jest wyższy niż w kąpielach kwaśnych ze względu na dość wysoką cenę składników kąpeli i koszt oczyszczania ścieków. Koszt ten wzrasta przy stosowaniu dodatków blaskotwórczych. Jednak uzyskiwane korzyści, tak z uwagi na eksploatację kąpeli (samokontrola kąpeli na zanieczyszczenia) jak i wyższy standard powłok (dekoracyjny wygląd, ujednolicone własności, duża odporność na korozję), przemawiają na korzyść cynkowania z polyskiem.

Kąpiele średniocyjankowe

Kąpiele średniocyjankowe do cynkowania są pochodnymi kąpeli wysokocyjankowej, w której stężenie Zn(II) i NaCN jest obniżone do połowy. Własności tych kąpeli są podobne do własności kąpeli wysokocyjankowych, a jakość osadzanych powłok nie wykazuje istotnych różnic. Kąpiele średniocyjankowe wprowadzono do przemysłu ze względów ekonomicznych (mniejsze zużycie cyjanków, mniejsze straty wskutek wynoszenia kąpeli, mniejsze koszty uzdatniania ścieków) i w aspekcie ochrony środowiska (mniejsze zasolenie ścieków).

Z uwagi na utrzymanie wydajności prądowej w rozsądnych granicach, moduł cyjankowy w tych kąpielach musi być nieco niższy niż w wysokocyjankowych ($M_{CN} = 2,4–2,7$), co pociąga za sobą pewne, lecz niewielkie, pogorszenie głębokości kąpeli.

Typowy skład kąpeli jest następujący (g/l):

Zn(II)	16
NaCN	40
NaOH	80

Parametry pracy kąpeli, jej przygotowanie i konserwacja są identyczne jak w przypadku kąpeli wysokocyjankowej. Do cynkowania z polyskiem można stosować dodatek blaskotwórczy CN-B1 (wg IMP) w ilości 3 ml/l, używany również do kąpeli niskocyjankowej.

Kąpiele niskocyjankowe

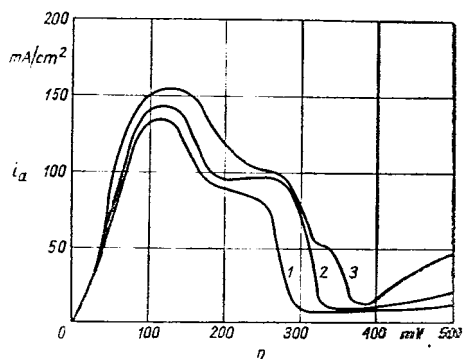
Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Kąpiel niskocyjankowa do cynkowania jest pochodną kąpeli alkalicznej (cynkanowej), w której jon CN⁻ spełnia rolę substancji dodatkowej [13, 19]. Mechanizm procesu elektrodowego jest zbliżony do odpowiedniego w kąpeli cynkanowej, jednak obecność jonu CN⁻ umożliwia osadzanie prawidłowych powłok przy nieco większych gęstościach prądu.

Spowodowane jest to prawdopodobnie specyficzną blokadą powierzchni elektrody, zapobiegającą rozrastaniu się zarodków krystalizacji.

Stężenia poszczególnych składników kąpeli — Zn(II), NaOH, NaCN — mogą wahać się w dość szerokich granicach (rys. 8-11), przy zachowaniu modułu cyankowego M_{CN} w zakresie 1—1,7. Można ogólnie przyjąć, że im większe jest stężenie Zn(II) w roztworze, tym wyższy może być moduł cyankowy.

Stężenie wodorotlenku sodowego musi odpowiadać zależności obowiązującej w kąpielach cynkanowych, tzn. $NaOH:Zn \geq 9$ g/l. Od stężenia NaOH zależy przewodność elektryczna roztworu oraz rozpuszczalność anod. Pasywność anod uzyskuje się przy niższych nadnapięciach względnie mniejszej anodowej gęstości prądu niż w kąpeli wysoko- lub średnocyankowej (rys. 8-9) i dlatego też stosunek



Rys. 8-9. Krzywe zależności anodowej gęstości prądu od nadnapięcia oznaczone metodą potencjokinetyczną na elektrodzie cynkowej w różnych kąpielach alkaliczno-cyankowych; szybkość zmian potencjału 500 mV/min, temp. $25 \pm 1^\circ C$
1 — kąpiel niskocyankowa, 2 — kąpiel średnocyankowa, 3 — kąpiel wysokocyankowa

powierzchni anod do powierzchni katod powinien być nie mniejszy niż 1,5:1. Zapewnia to większą stabilizację stężenia Zn(II) w kąpeli.

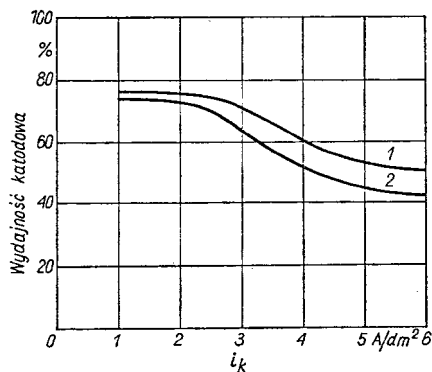
Stężenie węgla sodowego podobnie jak w innych kąpielach alkalicznych systematycznie się zwiększa w czasie eksploatacji kąpeli. Stężenia Na_2CO_3 powyżej 50—60 g/l są szkodliwe, gdyż powodują obniżenie przewodności elektrycznej kąpeli, zwiększenie wymiarów kryształów cynku w powłoce i obniżenie połysku samej powłoki.

Dodatki blaskotwórcze do kąpeli niskocyankowej zawierają substancje o zbliżonej budowie do substancji stosowanych w kąpeli alkalicznej (cynkanowej), tzn. mają w swej cząsteczce grupy z czwartorzędowym azotem.

Kąpiel niskocyankowa ze względu na małe stężenia składników jest najbardziej ekonomiczna ze wszystkich trzech kąpeli alkaliczno-cyankowych. Również zasolenie ścieków powstających podczas eksploatacji tej kąpeli jest najniższe, co jest istotne w aspekcie ochrony środowiska [11].

Parametry cynkowania oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Dodatek NaCN do kąpeli w ilości 8—25 g/l daje możliwość stosowania większych gęstości prądu o ok. 1 A/dm² od dopuszczalnych w kąpeli cynkanowej. Dzięki temu uzyskuje się możliwość cynkowania dłuższych części bez niebezpieczeństwa „przypalenia” powłoki na końcowych odcinkach powierzchni. Przy prawidłowym utrzymywaniu stężeń składników zależność wydajności prądowej od katodowej gęstości prądu ma charakter zbliżony do odpowiedniej zależności w kąpeli wysoko- lub średnocyankowej, szczególnie przy gęstościach prądu nie przekraczających 3 A/dm² (rys. 8-10).



Rys. 8-10. Zależność katodowej wydajności prądowej od gęstości prądu wg Gedulda
1 — w kąpeli niskocyankowej, 2 — w kąpeli wysokocyankowej

Optymalna temperatura kąpeli wynosi $30^\circ C$, przy dopuszczalnym zakresie 20— $35^\circ C$. Zwiększenie temperatury pracy podobnie jak zwiększenie stężeń NaOH lub Zn(II) prowadzi do zwiększenia wydajności prądowej. Wyższe temperatury powodują jednak obniżenie połysku powłoki przy równoczesnym zwiększeniu zużycia dodatków blaskotwórczych.

Skład i parametry pracy kąpeli

W literaturze opisany jest szereg wariantów kąpeli niskocyankowych do cynkowania, co ilustruje zakratkowane pole 2 na rys. 8-11.

Jak widać, stężenia Zn(II) w kąpielach niskocyjankowych obejmują częściowo zakres stężeń w kąpeli średniocyjankowej. Jednak wskutek mniejszego stężenia NaCN (mniejszy moduł cyjankowy) mechanizm procesu elektrodowego jest odmienny [13, 19], co daje podstawę do przedstawionej klasyfikacji.

Tablica 8-9. Składniki i parametry pracy niskocyjankowych kąpeli do cynkowania (wg IMP)

Składniki i parametry pracy	CN-PO	
	do urządzeń stacjonarnych	do urządzeń obrotowych
<i>Składniki g/l</i> (do sporządzania)		
ZnO	20	20
NaCN	25	35
NaOH	80	80
Na ₂ S	0,02	0,02
dodatek blaskotwórczy CN-B1, ml/l (wg analizy)	3	3
Zn	15—20	15—20
NaCN	20—25	25—35
NaOH	80—90	80—90
<i>Parametry pracy</i>		
gęstość prądu, A/dm ²	2—3	0,8—1,2
szybkość osadzania, μm/min	0,7	0,3
temperatura, °C	20—35	20—35
mieszanie	szyną katodową	—

W tablicy 8-9 podano składy kąpeli niskocyjankowych do cynkowania z połyskiem w urządzeniach stacjonarnych i obrotowych, opracowanych w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej [21].

Przy obciążeniu kąpeli powyżej 0,5 A/l, (urządzenia obrotowe) konieczne jest jej chłodzenie. Pożądanym jest ruch szyny katodowej w urządzeniach stacjonarnych.

Przygotowanie i konserwacja kąpeli

W oddzielnej wannie, wypełnionej wodą destylowaną lub demineralizowaną do 1/4 objętości sporządzanej kąpeli, rozpuszcza się kolejno wodorotlenek sodowy i cyjanek sodowy. Reakcja zachodząca w kąpeli jest egzotermiczna, więc następuje ogrzanie roztworu, co ułatwia w następnym etapie rozpuszczenie tlenku cynkowego, dodawanego do kąpeli w postaci rozrobionej wodą papki. Po całkowitym rozpuszczeniu podstawowych składników roztwór rozcieńcza się wodą i dodaje siarczku sodowego dokładnie wg przewidzianej ilości. Siarczek należy uprzednio rozpuścić

w wodzie (10—20 g/l). Po odstaniu kąpeli dekantuje się znad osadu do wanny roboczej, uzupełnia wodą do wymaganej objętości, a następnie dodatkiem blaskotwórczym. Kąpiel po przepracowaniu przy małych gęstościach prądu z zastosowaniem blachy falistej jako katody (ok. 24 h) nadaje się do eksploatacji.

Składniki podstawowe kąpeli należy uzupełniać zgodnie z wynikami analiz. Zawartość Zn i NaCN sprawdza się codziennie, wodorotlenek sodowy oznacza się dwa razy na tydzień, a węgiel sodowy raz na dwa tygodnie.

Stężenie cynku w niektórych przypadkach (szczególnie przy małym wynoszeniu) może się zwiększać ze względu na wyższą wydajność prądową na anodzie (100%) niż na katodzie (80—90%). Aby tego uniknąć, w okresach przestoju należy izolować anody od kąpeli przez przepompowywanie roztworu do wanny zapasowej lub wyjmowanie anod. W razie konieczności można również próbować zmniejszyć powierzchnię anod lub okresowo zastosować anody nierozpuszczalne, wykonane z żelaza Armco lub stali węglowej bez dodatków stopowych.

Stężenie wodorotlenku sodowego zwykle zmniejsza się w czasie pracy kąpeli z powodu wynoszenia oraz reakcji z dwutlenkiem węgla z powietrza z utworzeniem węglanu sodowego. Ilość wodorotlenku sodowego należy regularnie uzupełniać, aby stężenie nie spadło poniżej zakresu dopuszczalnego.

Stężenie cyjanku sodowego zwykle zmniejsza się z powodu wynoszenia oraz rozkładu chemicznego z wytworzeniem węglanu sodowego. Aby utrzymać je w wymaganym zakresie, należy regularnie uzupełniać ilość cyjanku sodowego w kąpeli.

Stężenie węglanu sodowego systematycznie zwiększa się w czasie pracy kąpeli z powodu wymienionych powyżej reakcji chemicznych. Po przekroczeniu stężenia ok. 50 g/l nadmiar węglanu należy usunąć przez wymrożenie kąpeli i dekantację znad wykrystalizowanego osadu.

Siarczek sodowy w niewielkich ilościach powinien być zawsze obecny w kąpeli, co można sprawdzić za pomocą papierka ołowiawego. Poprawia on jakość powłok cynkowych szczególnie w zakresie małych gęstości prądu oraz zapobiega gromadzeniu się zanieczyszczeń metalami ciężkimi. Siarczek sodowy należy dozować bardzo ostrożnie, gdyż łatwo można spowodować wytrącenie się siarczku cynkowego lub, co gorsze, zahamowanie procesu wydzielania cynku w przypadku przekroczenia stężenia dopuszczalnego.

Zanieczyszczenia metaliczne, pochodzące z użytych chemikaliów, anod lub będące produktami korozji urządzeń, wpływają z reguły bardzo niekorzystnie na jakość otrzymywanych powłok cynkowych. Obecność siarczku sodowego w kąpeli w zasadzie zabezpiecza przed gromadzeniem się zanieczyszczeń — metali ciężkich. Raz na tydzień należy przepompowywać kąpiel do zbiornika zapasowego i po dodaniu siarczku sodowego zostawić do wyklarowania. Następnie dekantuje się ją z nad wytrąconego osadu do wanny roboczej. Często skuteczną — a w przypadku zanieczyszczenia miedzią konieczną — metodą usunięcia zanieczyszczeń metalicznych jest przeprowadzenie kąpeli przy małej gęstości prądu ($0,2\text{--}0,3\text{ A/dm}^2$) z zastosowaniem stalowej blachy falistej jako katody.

Zużycie dodatku blaskotwórczego NB-1 wynosi przeciętnie $0,5\text{--}1\text{ l}$ na $10\,000\text{ A}\cdot\text{h}$. Waha się ono w szerokich granicach zależnie od temperatury pracy kąpeli, wynoszenia itp. Codziennie należy kontrolować jakość kąpeli przy pomocy elektrolizy w komórce Hulla i określać ilość dodatku blaskotwórczego, jaką należy ewentualnie dodać do roztworu.

Nieco ciemniejszy odcień powłok cynkowych w obszarze dużych gęstości prądu po wyjęciu części z wanny do cynkowania jest prawidłowy. Po chromianowaniu powłoki cynkowe na całej powierzchni powinny być jasne i błyszczące. Występowanie na dużym obszarze powłok ciemnych i matowych świadczy o za małym stężeniu cynku w kąpeli lub o nadmiarze siarczku sodowego.

Dane ekonomiczno-technologiczne

Koszt cynkowania w kąpeli niskocyjankowej jest najniższy w porównaniu z innymi kąpielami do cynkowania. Obecność cyjanku w kąpeli powoduje usunięcie podstawowych wad występujących przy eksploatacji kąpeli cynkowej. W związku z tym średni wsad jednostkowy może być nieco większy. Obciążenie prądowe może się wahać w granicy $0,3\text{--}0,5\text{ A/l}$, przy dopuszczalnym $0,6\text{ A/l}$.

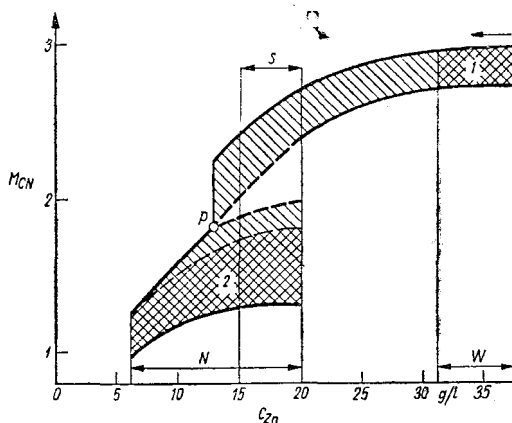
Czas cynkowania jest krótszy niż w kąpeli cynkowej z uwagi na dopuszczalne większe gęstości prądu. Jest to jeszcze jeden argument w aspekcie ekonomicznym. Neutralizacja cyjanków nie sprawia większych trudności technologicznych, zwłaszcza przy małej ich zawartości w kąpeli. Koszty uzupełniania cyjankiem oraz neutralizacji są co najmniej 5-krotnie niższe niż przy stosowaniu kąpeli

wysokocyjankowej. Zasolenie ścieków jest niewielkie i zbliżone do wartości uzyskiwanych w kąpeli cynkowej.

Transformacja kąpeli wysokocyjankowej do niskocyjankowej

W celu przejścia z kąpeli wysokocyjankowej do niskocyjankowej bez konieczności wylewania tej pierwszej i bez konieczności przerywania produkcji należy postępować w ściśle określony sposób [19, 22], przy czym zalecany jest nadzór fachowców.

Przebieg transformacji składa się z następujących etapów (rys. 8-11):



Rys. 8-11. Optymalny przebieg transformacji kąpeli wysoko- do niskocyjankowej
W — kąpiel wysokocyjankowa, S — kąpiel średniocyjankowa, N — kąpiel niskocyjankowa do cynkowania, P — optymalny punkt przejścia z kąpeli S do N

- ▨ 1 — zakres stężeń wyjściowych, 2 — zakres stężeń końcowych
- ▨ obszary transformacji

1) wstrzymanie uzupełniania kąpeli cyjankiem sodowym, wymiana części anod na stalowe;

2) regulacja modułu cyjankowego, wg rys. 8-11, poprzez zmniejszenie stężenia cynku w kąpeli odpowiednio do zmniejszającego się stężenia cyjanku sodowego; realizuje się to przez dobór stosunku powierzchni anod cynkowych do anod stalowych; stężenie NaOH otrzymuje się na stałym poziomie (85 g/l);

3) rozpoczęcie dodawania (lub zmiana) dodatku blaskotwórczego po uzyskaniu stężeń $\text{Zn(II)} = 20\text{ g/l}$, $\text{NaCN} = 35\text{ g/l}$, $\text{NaOH} = 85\text{ g/l}$;

4) zwiększenie powierzchni anod tak, aby stężenie Zn(II) utrzymywało się w zakresie przewidzianym technologią.

Czas transformacji wynosi ok. 9 miesięcy i zależy głównie od stopnia wynoszenia kąpieli na częściach cynkowanych [22, 23].

e. Technologia osadzania powłok

W celu zapewnienia prawidłowej pracy kąpieli do cynkowania linia technologiczna powinna obejmować następujące operacje wstępnego przygotowania powierzchni: mycie w rozpuszczalnikach organicznych, odtłuszczenie chemiczne, płukanie dwustopniowe, trawienie, płukanie dwustopniowe oraz neutralizację w roztworze węgla sodowego.

Zasadnicza linia cynkowania obejmuje operacje następujące:

- 1) odtłuszczenie elektrochemiczne,
- 2) płukanie dwustopniowe,
- 3) dotrawianie (aktywowanie powierzchni),
- 4) płukanie dwustopniowe,

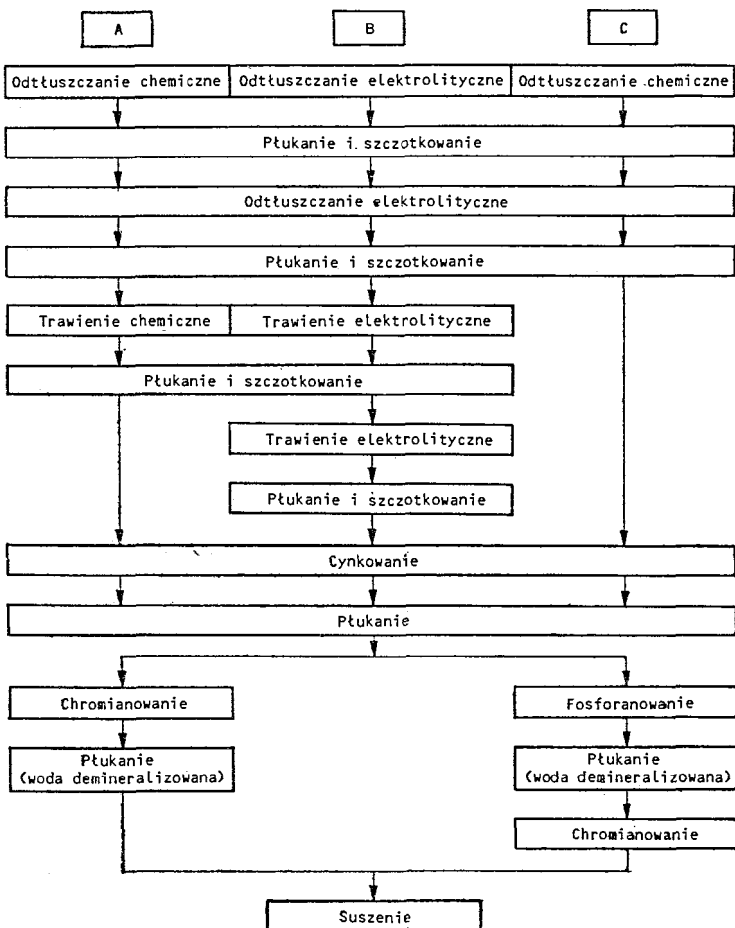
- 5) cynkowanie,
- 6) płukanie dwustopniowe,
- 7) chromianowanie,
- 8) płukanie w wodzie zimnej,
- 9) płukanie w wodzie ciepłej (temp. 50°C),
- 10) suszenie (nie przekraczające temp. 60°C).

W przypadku cynkowania części nawęglanych odtłuszczenie elektrochemiczne należy prowadzić w roztworze zawierającym dodatkowo cyjanek sodowy przy równoczesnym zastosowaniu prądu okresowo zmienianego.

Do cynkowania części żeliwnych należy stosować kąpiele słabo kwaśne. W innego rodzaju kąpielach istnieją duże trudności prawidłowego pocynkowania powierzchni tego tworzywa.

Do procesu cynkowania ciągłego taśm i drutów stalowych największe zastosowanie znalazły kąpiele kwaśne. Osadzona powłoka zazwyczaj w granicach grubości 3–12 μm sta-

Tablica 8-10



nowi zabezpieczenie półwyrobów przed korozją. Bardzo istotną zaletą galwanicznego cynkowania jest to, że powłoka pozostaje nienaruszona nawet przy głębokim tloczeniu. W zależności od przeznaczenia powłokę cynkową zabezpiecza się dodatkowo przez chromianowanie lub fosforanowanie (rozdz. 23).

Stosowanie dużych gęstości prądu umożliwia uzyskanie prędkości taśmy lub drutu przez kąpiel średnio 15–20 m/min, a równocześnie regulacja gęstości prądu i prędkości umożliwia dowolny wybór grubości powłoki.

Wskutek silnego rozwoju technologii ciąglego pokrywania blach i taśm stalowych powłokami organicznymi opisana metoda cynkowania zyskała jeszcze większe znaczenie.

Typowe schematy technologiczne procesu cynkowania w sposób ciągły podano w tabl. 8-10. Najbardziej rozpowszechnione są urządzenia z cyklem operacji wg schematu A. Schemat B stosowany jest w urządzeniach produkcji Electro-Chemical Engineering [8]. Taśmy lub druty nie pokryte produktami korozji (zabezpieczone czasowo przed korozją) cynkuje się wg schematu C.

Do cynkowania wyrobów sprężynujących i o podwyższonej wytrzymałości na rozciąganie (powyżej 1100 MPa) należy stosować specjalne technologie w celu zapobiegania kruchości wodorowej wskutek nawodorowania podłoża. W cyklu przygotowawczym konieczne jest stosowanie operacji, w czasie których wodór nie wydziela się na powierzchni stali. Wskazane jest mechaniczne oczyszczanie powierzchni.

Do cynkowania zaleca się kąpiele kwaśne lub słabo kwaśne, w których nawodorowanie podłoża jest minimalne.

Po cynkowaniu wymagane jest w większości przypadków (należy to sprawdzić indywidualnie dla każdego przypadku poprzez porównanie własności mechanicznych wyrobu przed i po procesie cynkowania) wygrzewanie (odwodorowanie) w temp. 190–230°C przez okres co najmniej 8 h przy wytrzymałości na rozciąganie $1100 < R_r \leq 1450$ MPa. Przy wytrzymałościach wyższych ($1450 < R_r \leq 1800$ MPa) czas wygrzewania należy przedłużyć do 18 h lub do 24 h przy $R_r > 1800$ MPa. Następnie po wygrzaniu, wyroby aktywuje się w 5-proc. roztworze H_2SO_4 i po wypłukaniu chromianuje w roztworze do chromianowania dobranym odpowiednio do wymagań odporności korozyjnej osadzonej warstewki chromianowej.

Tablica 8-11. Zanieczyszczenia cynku stosowanego na anody

Rodzaj zanieczyszczenia	Maskymalne zanieczyszczenie %			
	gatunek wg PN-55/H-82200			wg AES
	EO2	EOO	NO	
Ołów	0,02	0,005	0,005	0,006
Żelazo	0,010	0,003	0,003	Pb + Cd + Fe 0,01
Kadm	0,010	0,002	0,003	0,004
Miedź	0,002	0,001	0,001	—

Tablica 8-12. Wady powłok cynkowych osadzanych z kąpeli kwaśnych, ich przyczyny oraz sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Powłoki ciemne, zawiesina w kąpeli	1) za niska kwasowość 2) za duża gęstość prądu	1) dodać kwasu siarkowego 2) zmniejszyć gęstość prądu
Powłoki ciemne, gąbczaste	1) zanieczyszczenia metalami ciężkimi 2) za duże pH 3) za mała gęstość prądu	1) przeprowadzić elektrolizę „ślepią” przy gęstości prądu 0,5–1 A/dm ² 2) zmniejszyć pH 3) zwiększyć gęstość prądu
Powłoki z czarnymi plamami powstającymi na początku osadzania	zła jakość dekstryny	przeprowadzić elektrolizę „ślepią”
Powłoki kruche	1) za małe pH 2) zanieczyszczenia organiczne	1) zwiększyć pH 2) utlenić zanieczyszczenia H_2O_2
Powłoki odwarstwiają się	1) złe przygotowanie powierzchni 2) nawodorowanie podczas odfłuszczenia	1) skorygować obróbkę przygotowawczą 2) odfłuszczać anodowo
Mała wgłębność	1) za małe pH 2) małe stężenie soli przewodzącej	1) zwiększyć pH 2) dodać Na_2SO_4
Powstawanie dendrytów	1) za duża gęstość katodowa 2) za mała zawartość Zn w kąpeli	1) zmniejszyć gęstość prądu 2) skorygować stężenie Zn

Tablica 8-13. Wady powłok cynkowych osadzanych w kąpielach słabokwaśnych, ich przyczyny oraz sposoby usuwania

Lp.	Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób usuwania	Uwagi
1	Przypalenia lub chropowatość w rejonie dużych gęstości prądu (na krańdziach)	1) stosowanie zbyt dużych gęstości 2) za małe stężenie jonów metalu 3) słabe mieszanie roztworu 4) roztwór zanieczyszczony cząstkami stałymi 5) małe stężenie dodatku typu N 6) za duże pH 7) za niska temperatura	1) stosować prądy wg zaleceń 2) uzupełnić stężenie wg zaleceń technologicznych 3) zwiększyć ilość dostarczanego powietrza 4) przefiltrować roztwór do zapasowego zbiornika i z powrotem do zasadniczej wanny 5) uzupełnić stężenie wg zaleceń laboratorium lub technologa 6) zwiększyć do zalecanej wartości 18-proc. kwasem solnym 7) podnieść do zalecanej wartości	wyznaczyć na podstawie prób w komórce Hulla i analizy chemicznej
2	Ciemna powłoka w rejonie małej gęstości prądu lub zupełny brak powłoki cynku	1) poważne zanieczyszczenie kąpeli metalami (np. Cu, Pb) 2) za małe stężenie dodatku typu B 3) nieefektywne odtłuszczenie	1) przepracować kąpiel przy małej gęstości prądu (0,25 A/dm ²) 2) uzupełnić stężenie wg zaleceń laboratorium 3) skontrolować pracę kąpeli odtłuszczających, trawiącej oraz płuczek	skuteczność oczyszczenia sprawdzić w komórce Hulla
3	Brak połysku	1) za wysoka temperatura kąpeli 2) zanieczyszczenia metaliczne 3) za małe stężenie dodatku typu B	1) obniżyć do zalecanego zakresu 2) przepracować kąpiel przy małej gęstości 3) uzupełnić stężenie dodatku wg zaleceń laboratoryjnych	skuteczność sprawdzić w komórce Hulla wyznaczyć na podstawie prób w komórce Hulla
4	Pęcherze w powłoce, plamy, złuszczenia	1) nieprawidłowa obróbka wstępna przed procesem cynkowania 2) przerwany kontakt podczas cynkowania 3) za duże pH 4) kąpiel do cynkowania zanieczyszczona olejem lub smarem 5) za gruba powłoka cynku	1) skontrolować pracę kąpeli odtłuszczających, trawiącej oraz płuczek na obecność olejów i smarów 2) skontrolować pracę prostownika, przewody doprowadzające prąd, oczyścić szyny anodowe, kontakty anody 3) zwiększyć do zalecanej wartości 18-proc. kwasem solnym 4) zebrać smar lub olej z powierzchni kąpeli, kąpiel przepompować do zbiornika wymyć wannę i przepompować do niej kąpiel 5) zbyt długi czas cynkowania	nie dopuszczać do zanieczyszczenia kąpeli do cynkowania poprzez prawidłowe prowadzenie obróbki wstępnej
5	Odbarwienie i plamy po chromianowaniu	1) nie wystarczające płukanie pomiędzy cynkowaniem i chromianowaniem 2) zużyty roztwór do chromianowania 3) zanieczyszczenie żelazem kąpeli	1) sprawdzić czas płukania i poprawić warunki płukania wodą 2) sporządzić nowy roztwór do chromianowania 3) kąpiel oczyścić wg zaleceń technologa	
6	Uzyskiwanie zbyt małych grubości powłoki cynkowej	1) zbyt małe natężenie prądu 2) zanieczyszczenie kąpeli żelazem	1) stosować natężenie prądu wg zaleceń technologicznych 2) kąpiel oczyścić wg zaleceń technologicznych	

Lp.	Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób usuwania	Uwagi
		3) zanieczyszczenie kąpeli chromem	3) zrobić analizę na obecność chromu; jeżeli próba wypadnie pozytywnie, chrom usunąć wg zaleceń technologicznych	
7	Nierównomierny rozkład grubości (zmniejszenie głębokości kąpeli)	1) mała zawartość chlorku potasowego (lub amonowego) 2) zanieczyszczenia metaliczne 3) zbyt małe pH 4) duże zawartości cynku metalicznego 5) słabe odtłuszczanie 6) małe zawartości dodatku typu N	1) uzupełnić stężenie do wartości zalecanej 2) kąpiel oczyścić wg zaleceń technologicznych 3) zwiększyć do zalecanej wartości roztworem wodorotlenku potasowego (100 g/l) 4) wykonać analizę chemiczną i skorygować kąpiel do zalecanej wartości 5) skorygować obróbkę wstępną części 6) skorygować wg zaleceń technologicznych lub laboratoryjnych	na podstawie prób w komórce Hulla

Tablica 8-14. Wady powłok cynkowych osadzanych z kąpeli alkalicznej (cynkanowej), przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Zła przyczepność powłok	1) niedostateczne przygotowanie powierzchni 2) nawodorowanie podłoża 3) niedomiar wodorotlenku lub winianu sodowego	1) usprawnić proces przygotowania powierzchni 2) skrócić czas trawienia, wyeliminować odtłuszczanie katodowe 3) uzupełnić skład kąpeli
Mała wydajność prądowa	1) niedomiar cynku 2) za duża gęstość prądu 3) za niska temperatura	1) dodać ZnO 2) obniżyć gęstość prądu 3) podnieść temperaturę
Powłoki matowe	1) niedomiar dodatku blaskotwórczego 2) za wysoka temperatura 3) zanieczyszczenia	1) dodać ALKA-B3 2) obniżyć temperaturę 3) usunąć zanieczyszczenia
Powłoki matowe w obszarze dużych gęstości prądu	1) za duża gęstość prądu 2) za niski moduł wodorotlenkowy 3) niedomiar dodatku blaskotwórczego	1) obniżyć gęstość prądu 2) skorygować skład podstawowy 3) dodać ALKA-B3
Powłoki matowe w obszarze małych gęstości prądu	1) zanieczyszczenia 2) niedomiar tiomocznika	1) usunąć zanieczyszczenia 2) dodać tiomocznika
Zła głębokość	1) nieprawidłowy skład podstawowy 2) zanieczyszczenia 3) niedomiar tiomocznika	1) skorygować skład podstawowy 2) usunąć zanieczyszczenia 3) dodać tiomocznika
Powłoki ciemne po chromianowaniu	zanieczyszczenia	usunąć zanieczyszczenia
Zła rozpuszczalność anod	1) anody nieodpowiedniego gatunku 2) zbyt mała powierzchnia anod 3) niedomiar NaOH	1) wymienić anody 2) zwiększyć powierzchnię anod 3) dodać NaOH
Stężenie cynku w kąpeli wzrasta	za duża powierzchnia anod	zmniejszyć powierzchnię anod lub zastosować część anod nierozpuszczalnych

Tablica 8-15. Wady powłok cynkowych osadzanych z kąpeli wysoko- i średnocyjankowych, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Pęcherze lub odwarstwienia	1) zanieczyszczenia metalami ciężkimi 2) za duża gęstość prądu 3) złe przygotowanie powierzchni	1) przeprowadzić elektrolizę „ślepią” 2) obniżyć gęstość prądu 3) skorygować obróbkę przygotowawczą
Bardzo silne wydzielanie gazu na katodzie, mała wydajność	1) duży nadmiar cyjanku 2) niedomiar cynku 3) za duża gęstość prądu	1) dodać ZnO lub $Zn(CN)_2$ 3) dodać ZnO lub $Zn(CN)_2$ 3) zmniejszyć gęstość prądu
Mała wgłębność	1) za mało cyjanku 2) za dużo cynku 3) zbyt wysoka temperatura	1) uzupełnić NaCN 2) zmniejszyć stężenie Zn 3) obniżyć temperaturę do wartości optymalnych (rys. VIII-7)
Mała wgłębność polysku	1) za mało cyjanku 2) za dużo NaOH	1) uzupełnić NaCN 2) dodać $Zn(CN)_2$
Powłoki ciemne	zanieczyszczenia ciężkimi metalami	przeprowadzić elektrolizę „ślepią”, dodać siarczku
Powłoki z ciemnym nalotem po chromianowaniu	zanieczyszczenie metalami ciężkimi, a zwłaszcza Cu	przeprowadzić elektrolizę „ślepią”
Anoda pokryta warstewką pasywną	1) brak wolnego cyjanku 2) za duża gęstość anodowa	1) dodać NaCN 2) zwiększyć powierzchnię anod
Stężenie Zn w kąpeli spada	zła rozpuszczalność anod	zwiększyć powierzchnię anody oczyścić anody, dodać NaCN
Stężenie Zn w kąpeli wzrasta	1) za dużo NaOH 2) za dużo cyjanku	1) dodać $Zn(CN)_2$ 2) dodać ZnO

f. Urządzenia do cynkowania

Urządzenia wannowe do cynkowania wykonuje się z blachy stalowej wyłożonej wewnątrz tworzywem odpornym na działanie kąpeli. Do kąpeli kwaśnych najdogodniej jest stosować PCW lub poliester względnie twardą gumę, do alkalicznych i alkaliczno-cyjankowych — PCW lub poliestry.

Kąpiele chlorkowe są agresywne korozyjnie. Dlatego też zabezpieczenie urządzeń wannowych wykonywane jest bardzo starannie, zarówno wewnątrz, jak i z zewnątrz wanny. Drażki anodowe i katodowe muszą być pokryte powłoką niklową (30 μm), przy dodatkowym zabezpieczeniu drążków anodowych tworzywem sztucznym. Należy stosować kosze anodowe wykonane z tytanu. Również chłodnice muszą być sporządzone z tego samego tworzywa.

W przypadku kąpeli alkalicznych kosze anodowe mogą być wykonane z perforowanego winiduru z umieszczonymi wewnątrz paskami stalowymi.

Do cynkowania w kąpielach słabo kwaśnych, alkalicznych i alkaliczno-cyjankowych stosuje się różnego typu urządzenia zmechani-

zowane lub automatyczne. Przy zamawianiu tych urządzeń należy uzgodnić typ kąpeli do cynkowania, gdyż w przypadku kąpeli słabo kwaśnych muszą być przewidziane dodatkowe zabezpieczenia antykorozyjne.

g. Sole stosowane do cynkowania

Wszystkie sole stosowane do sporządzania i uzupełniania kąpeli do cynkowania powinny mieć czystość techniczną gat. I zgodnie z odpowiednimi normami państwowymi lub branżowymi. Do sporządzania kąpeli słabokwaśnych należy używać chlorku cynkowego czystego, gdyż krajowy produkt techniczny gat. I zawiera zbyt dużo zanieczyszczeń. Dotyczy to również kwasu solnego stosowanego do tych kąpeli.

h. Anody

W nowoczesnych procesach cynkowania należy stosować anody o jak najwyższej czystości. Szczególnie zawartość miedzi powinna być najwyższej śladowa (poniżej 0,001%). Wprowadzanie do kąpeli zanieczyszczeń w postaci

Tablica 8-16. Wady powłok cynkowych osadzanych z kąpeli niskocyjankowych, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Zła przyczepność powłok	1) niedostateczne przygotowanie powierzchni 2) nawodorowanie podłoża	1) usprawnić proces przygotowania powierzchni 2) skrócić czas trawienia, wyeliminować od-tuszczanie katodowe
Mała wydajność prądowa	1) niedomiar cynku 2) za duża gęstość prądu	1) dodać ZnO 2) zmniejszyć gęstość prądu
Powłoki matowe	1) niedomiar dodatku blaskotwórczego 2) za wysoka temperatura	1) dodać NB-1 2) obniżyć temperaturę
Powłoki matowe w obszarze dużych gęstości prądu	1) nadmiar cynku 2) za duża gęstość prądu	1) zmniejszyć stężenie Zn 2) zmniejszyć gęstość prądu
Powłoki matowe w obszarze małych gęstości prądu	1) niedomiar dodatku blaskotwórczego 2) niedomiar siarczku sodowego	1) dodać NB-1 2) dodać Na ₂ S
Zła wglębność	1) niedomiar cyjanku 2) niedomiar siarczku sodowego	1) dodać NaCN 2) dodać Na ₂ S
Powłoki ciemne po chromianowaniu	zanieczyszczenia metaliczne	usunąć zanieczyszczenia
Zła rozpuszczalność anod	1) niedomiar wodorotlenku sodowego 2) za mała powierzchnia anod	1) dodać NaOH 2) zwiększyć powierzchnię anod
Stężenie cynku w kąpeli wzrasta	1) nadmiar wodorotlenku sodowego 2) za duża powierzchnia anod	1) zmniejszyć stężenie NaOH 2) zmniejszyć powierzchnię anod lub zastoso-wać część anod nierozpuszczalnych

metali ciężkich, zawartych w anodach, powoduje nie tylko konieczność częstej i pracochłonnej regeneracji kąpeli, lecz również osadzanie się powłok cynkowych o niedostatecznej odporności na korozję.

Najodpowiedniejszym materiałem na anody cynkowe jest cynk elektrolityczny gat. EO0 lub cynk rektyfikowany gat. NO wg PH-77/H-82200 (tabl. 8-11). Najczęściej stosowane w przemyśle krajowym anody z cynku gat. EO2 nie odpowiadają wymaganiom nowoczesnej galwanotechniki. W celach porównawczych w tablicy podano dopuszczalne zanieczyszczenia anod do cynkowania z polyskiem wg American Electroplaters Society.

i. Wykończenie powłok cynkowych

Chromianowanie powłok. Chromianowanie powłok cynkowych stosuje się w celu zwiększenia ich odporności na korozję i zapobiegania powstawaniu odcisków palców na powierzchni. Powłoki matowe chromianuje się w kąpielach dających zabarwienie warstewki chromianowej na kolor oliwkowożółty lub żółty opalizujący. Można stosować kąpiele do chromianowania z równoczesnym wyblyszczaniem

(rozd. 23c). Błyszczące powłoki cynkowe należy chromianować na kolor niebieskawy. Uzyskuje się wtedy przezroczyste warstewki chromianowe nie psujące polysku powłoki.

Barwienie powłok. Powłoki cynkowe można barwić po uprzednim nałożeniu warstewki chromianowej adsorbującej barwnik (rozd. 23c). Stosuje się barwniki używane do barwienia aluminium wg analogicznej technologii (bez uszczelniania we wrzącej wodzie). Barwniki należy dobierać odpowiednio do intensywności koloru warstewki chromianowej, np. ciemnozielone warstewki nasycą się barwnikami ciemniejszymi i bardziej intensywnymi, a cienkie warstewki chromianowe (np. otrzymywane w roztworze siarczynu potasowo-chromowego) można barwić na jasno.

j. Usuwanie wadliwych powłok cynkowych

Wadliwe powłoki cynkowe można usuwać w 15–20-proc. roztworze kwasu siarkowego lub solnego lub w gorącym 10–15-proc. roztworze wodorotlenku sodowego.

k. Wady powłok i ich usuwanie

Wady powłok cynkowych, ich przyczyny i sposoby usuwania podano w tabl. 8-12—8-16.

Literatura

1. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.
2. Biestek T., Weber J.: Powłoki konwersyjne. Warszawa. WNT 1968.
3. Lyons E. H. (wg L. Serota): *Plating* 1965, 52 (8) 76—78.
4. Biestek T.: *Prace IMP* 1957, 6 (22) 20; 1963, 12 (40) 11.
5. Epelboin I., Ksouri M., Wiart R.: *J. Elektrochem. Soc.* 1975, 122, 1206.
6. Prusak J.: *Prace IMP* 1967, 14 (55).
7. Weber J. A.: *Powłoki Ochronne* 1979, 7 (4—5) 21.
8. Patent 63810, PL.
9. Patent 83875, PL.
10. Попов С. И.: *Вестник Электропромышленности* 1958, (11) 63.
11. Weber J. A.: *Powłoki Ochronne* 1978, 6, (6) 17.
12. Immel W.: Tagungsberichtsband Interfinisch'68. Hannover. München. Carl Hanser Verlag 1968 s. 36—41.
13. Weber J. A.: *Powłoki Ochronne* 1979, 7 (1) 2.
14. Francisco W., Weber J. A., Zak T.: *Powłoki Ochronne* 1978, 6 (2); 8, (3) 15.
15. Darken J.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1979, 57, 145.
16. James B. S., McWhinnie W. R.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1980, 58, 2, 72.
17. Patent 109855, PL.
18. Gerischer H.: *Z. physik. Chem.* 1953, 202, 302.
19. Komendarek W., Weber J. A.: *Powłoki Ochronne* 1980, 8 (2) 18.
20. Geduld H.: *Metal Finishing* 1964, 62, 42—46, 56—60.
21. Patent 112168, PL.
22. Komendarek W., Weber J. A.: *Powłoki Ochronne* 1981, 9, (3), 21.
23. Komendarek W.: *Powłoki Ochronne* 1980, 8 (2), 27.

Rozdział 9

Cynowanie

inż. Adolf Krokosz

a. Własności cyny i powłok cynowych	190
b. Zastosowanie powłok cynowych	191
c. Typy kąpeli i technologie cynowania	191
Kąpiele alkaliczne (cyniznowe)	192
Kąpiele kwaśne	196
Kąpiele do cynowania z połyskiem	199
d. Sole do cynowania i materiały na anody	199
e. Obtapienie powłok cynowych	202
f. Usuwanie wadliwych powłok cynowych	202
g. Wady powłok cynowych i ich usuwanie	202
Literatura	202

a. Własności cyny i powłok cynowych

Cyna, której ważniejsze własności zamieszczono w tabl. 9-1, jest metalem srebrzystobiałym, trwałym w warunkach normalnych, ła-

$/\text{Sn}^{2+}$ wynosi $-0,146$ V, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ — $+0,20$ V, a Sn/Sn^{4+} — $+0,05$ V.

Cynę stosuje się jako powłokę anodową na miedzi i mosiądzu, a jako katodową — na żelazie. W środowisku kwasów organicznych,

Tablica 9-1. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne cyny

Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartościowość	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg · °C)	Przewodność elektryczna właściwa S/m	Równoważnik elektrochemiczny g/(A · h)	Twardość HB		Wytrzymałość na rozciąganie R _m MPa
								metal	powłoki elektrolitycznej	
50	118,69	II, IV	7,31	231,89	0,2257	w temp. 0°C $9,09 \cdot 10^{-6}$ w temp. 100°C $6,45 \cdot 10^6$	Sn^{2+} 2,2140 Sn^{4+} 1,1070	12—20	20—25	25—40

two kowalnym i łatwo topliwym. Występuje w trzech odmianach, jako odmiana tetragonalna β o m.wł. 7,31, trwała w temp. 18-160°C, powyżej temp. 160°C przechodzi w odmianę rombową kruchą o m.wł. 6,54, a poniżej temp. 18°C — w cynę szarą α w postaci proszku szarego, krystalizującego w układzie regularnym, o m.wł. 5,75. Potencjał normalny Sn/

występujących przeważnie w konserwowanych produktach spożywczych, potencjał cyny spada poniżej potencjału żelaza wskutek wytwarzania się kompleksowych jonów cyny. W tych warunkach cyna na żelazie tworzy powłokę anodową.

Ze względu na wartościowość cyna daje dwa szeregi soli — cynawe i cynowe. W roz-

cieńczonych kwasach mineralnych cyna praktycznie się nierozpuszcza, natomiast w kwasach stężonych HCl i H_2SO_4 w podwyższonej temperaturze rozpuszcza się łatwo.

Stężony HNO_3 rozpuszcza cynę z wydzieleniem nierozpuszczalnego osadu kwasu metacynowego. Rozcieńczone kwasy organiczne, jak mlekowy, cytrynowy, octowy, jabłkowy i szczawiowy, działają bardzo słabo na cynę przy dostępie tlenu, natomiast bez dostępu tlenu działanie ich można praktycznie pominać (warunki w puszkach konserwowych). Związki cyny są nietrujące [1].

Pomimo szerokiego zastosowania cynowania ogniowego, sięgającego czasów rzymskich, cynowanie elektrolityczne znalazło zastosowanie przemysłowe dopiero w ostatnich 40 latach; pierwsze wzmianki w literaturze pochodzą z 1910 r. Do ważniejszych prac z tego okresu należy praca Foestera i Deckerta [2], w której omówiono rolę sulfonowanego kwasu krezolowego w kwaśnych kąpielach cynowych. Prace nad kąpielami alkalicznymi zapoczątkowali w 1910 r. Foerster i Dolch [2]. Z biegiem czasu opanowano całkowicie proces cynowania zarówno z roztworów kwaśnych, jak i alkalicznych. W okresie drugiej wojny światowej cynowanie galwaniczne wypierało stopniowo cynowanie ogniowe, pokrywając ok. 50% ogólnego zapotrzebowania na blachę białą. Przewaga metody elektrolitycznej polega na bardzo równomiernym rozłożeniu powłoki i związanym z tym mniejszym zużyciem cyny na 1 m^2 ocynowanej blachy. Inną zaletą metody elektrolitycznej jest możliwość uzyskiwania różnych grubości powłoki z dwóch stron blachy. Pokrywanie galwaniczne jest szczególnie ekonomiczne przy cynowaniu małych części, mających na swej powierzchni drobne gwinty i otwory, które przy cynowaniu ogniowym ulegają wyrównaniu i zalaniu, uniemożliwiając następny montaż.

Główną wadą metody galwanicznej jest mniejsza wydajność z 1 m^2 powierzchni produkcji, zwłaszcza przy osadzaniu grubych powłok, oraz bardzo złożony proces technologiczny. Do innych wad należy zaliczyć

1. Tworzenie się narostów iglastych, tzw. wiskersów w bliżej jeszcze nie określonych warunkach. Mogą się one tworzyć samorzutnie na powierzchni cynowanej w czasie magazynowania. Ponieważ są to pojedyncze kryształy bardzo dobrze przewodzące prąd, mogą one powodować zakłócenia w obwodach elektronicznych. Według skąpych danych z literatury wynika, że zarówno zawartość 1% ołowiu w powłoce jak i podwarstwa z miedzi lub

niklu na mosiądku znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia tego zjawiska, natomiast obecność cynku już w ilości 0,001 g/l lub miedzi 0,1 g/l sprzyja wystąpieniu wiskersów.

2. Ciemnienie powłok cynowych w czasie magazynowania występuje na powłokach cynowych osadzonych na częściach miedzianych. Przyczyną ciemnienia jest dyfuzja atomów cynku z podłoża do powłoki cynowej. Powłoki stają się szare, tracą estetyczny wygląd oraz zdolność do lutowania. Aby zapobiec dyfuzji cynku w przypadku cynowania części z mosiądku, należy osadzić elektrolitycznie podwarstwę z niklu lub miedzi o grubości ok. $2,5 \mu\text{m}$.

b. Zastosowanie powłok cynowych

Powłoki cynowe znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym w postaci białej blachy na puszki konserwowe, jako pokrycie naczyń kuchennych i przyborów stołowych. W przemyśle elektrotechnicznym powszechnie stosowane jest powlekanie cyną przewodów miedzianych dla ochrony przed działaniem siarki w czasie gumowania oraz ułatwienia montażu w przemyśle radio- i teletechnicznym. Cynowanie, podobnie jak miedziowanie, można stosować jako częściowe zabezpieczenie powierzchni przed azotowaniem. Cynowanie galwaniczne na podkładzie miedzi lub mosiądku stosuje się również jako zabezpieczenie precyzyjnych drobnych sprężyn przed korozją, bez istotnego przy tym pogorszenia ich własności mechanicznych. Cienka powłoka cyny lub jej stopów z ołowiem nałożona na panewki łożyska ze stopu cyny z ołowiem polepsza jakość łożysk przez uzyskanie mniejszego współczynnika tarcia, lepszą zwilżalność oraz wzrost odporności korozyjnej na smary w podwyższonej temperaturze. Bardzo cienkie powłoki cyny (do $1 \mu\text{m}$) stosuje się również jako podkład pod powłoki organiczne.

c. Typy kąpiei i technologia cynowania

Zastosowanie przemysłowe znalazły dwa rodzaje kąpiei cynowych — kąpiele alkaliczne otrzymywane z cynianu sodowego lub potasowego oraz kąpiele kwaśne otrzymywane z siarczanu cynawego lub fluoroboranu cynawego.

Opracowano również i opatentowano wiele przepisów cynowania z polyskiem. W wyniku badań prowadzonych przez Clarke'a i Brittona [3] w Tin Research Institute oraz konty-

nuacji tych prac przez francuską firmę Societe Continentale Parker otrzymano kąpiele do cynowania z polyskiem stosowane obecnie w przemyśle.

Wybór kąpeli zależy głównie od rodzaju przedmiotów, które należy pokrywać. Dla części prostych o mniejszych wymaganiach jakościowych, oraz tam gdzie zwiększenie wydajności może być uzyskane kosztem równomierności i gładkości powłoki, stosuje się kąpiele kwaśne. Natomiast dla przedmiotów o silnie sprofilowanej powierzchni oraz o dużych wymaganiach co do równomierności powłoki należy stosować kąpiele alkaliczne.

Alkaliczne kąpiele potasowe oraz kwaśne kąpiele fluoroboranowe oprócz bardzo dobrej głębokości i równomierności krycia mają większą wydajność prądową niż alkaliczne kąpiele sodowe. Stosowanie ich należy rozważyć pod względem ekonomicznym, a więc wprowadzać wówczas, gdy wzrost wydajności zrównoważy zwiększony koszt sporządzania i korygowania tych kąpeli.

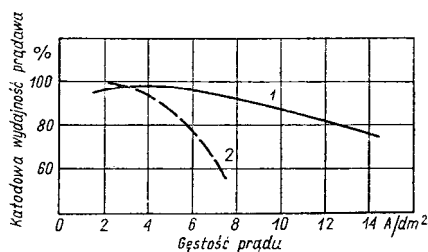
Kąpiele alkaliczne (cynianowe)

Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

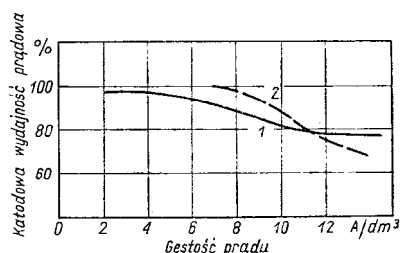
Kąpiele cynianowe sodowe mają bardzo prosty skład. Zasadniczo zawierają tylko dwa składniki — cynian oraz wodorotlenek sodowy. Zawartość cynianu waha się w szerokich granicach. Duże zawartości cynianu (90—150 g/l) umożliwiają stosowanie większych gęstości prądu, jednak straty cyny przez wynoszenie z kąpeli są duże i nie można utrzymać kąpeli przez dłuższy czas bez dodawania cynianu. Średnie zawartości cynianu (40—80 g/l) umożliwiają stosowanie katodowej gęstości prądu 1—1,5 A/dm², a straty cyny w kąpeli spowodowane wynoszeniem są równoważone są przez większą wydajność prądową na anodzie.

Stosowane są również kąpiele alkaliczne zawierające cynian i wodorotlenek potasowy. Rozpuszczalność cynianu potasowego jest większa niż sodowego, wzrasta z temperaturą i w temp. 82°C wynosi 410 g/l, podczas gdy roztwór nasycony zawiera cynianu sodowego 150 g/l. Poza tym ruchliwość jonów potasowych jest większa niż ruchliwość jonów sodowych, co zwiększa przewodność kąpeli. Te cechy kąpeli potasowej umożliwiają stosowanie większych katodowych

gęstości prądu, co przy dużym stężeniu cyny w kąpeli i dobrej przewodności gwarantuje dużą wydajność prądową (rys. 9-1, 9-2).



Rys. 9-1. Wpływ gęstości prądu na katodową i anodową wydajność prądową
skład kąpeli cynianowej — Sn 83 g/l, KOH 27 g/l, temp. 90°C
1 — katoda, 2 — anoda



Rys. 9-2. Wpływ gęstości prądu na katodową i anodową wydajność prądową
skład kąpeli cynianowej — Sn 165 g/l, KOH 85 g/l, temp. 90°C
1 — katoda, 2 — anoda

Obecność wodorotlenku w kąpeli jest konieczna dla utrzymania cynianu w roztworze i zależy od jego ilości. Minimalne ilości [2] wodorotlenku konieczne dla wstrzymania hydrolizy cynianu w kąpeli wynoszą (g/l)

	Sn	NaOH
do	30	1—10
	30—60	15
powyżej	60	20

Obecność wodorotlenku wpływa ponadto na przebieg procesu anodowego.

Do kąpeli cynianowych często wprowadzany jest octan sodowy. Baier i Angels [2] stwierdzili, że wprowadzenie octanu nie ma widocznego wpływu na pracę kąpeli. Łajner i Kudriawcew podają, że obecność octanu sodowego w ilości 20—30 g/l poprawia własności powłok i utrzymuje skład roztworu. Według Machu [5] octan sodowy wpływa dodatkowo na rozpuszczanie się anod, jednak działanie jego jako buforu jest wątpliwe. Natomiast kilkuletnie obserwacje autora po-

twierdziły prawidłowość prowadzenia kąpeli cynianowej bez octanu sodowego.

Pod wpływem CO_2 z powietrza wzrasta w kąpeli zawartość węglanu. Nieduże zawartości węglanu, ok. 15 g/l, wpływają dodatnio [4, 5] na otrzymywane powłoki, natomiast duża zawartość węglanu (60 g/l) obniża wydajność prądową oraz górną granicę krytyczną katodowej gęstości prądu. Najlepszym sposobem usunięcia nadmiaru węglanu z kąpeli jest wymrażanie, tj. obniżenie temperatury kąpeli do -3°C na okres kilku dni.

Parametry kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Kąpiel cynianowa zawiera cynę wyłącznie w postaci Sn^{4+} i tylko z takiego roztworu można otrzymać jasne i zwarte powłoki. Nawet bardzo małe ilości Sn^{2+} , tj. 0,02 g/l, powodują otrzymanie powłoki ciemnej lub gąbczastej. Źródłem powstawania Sn^{2+} w kąpeli jest niewłaściwie prowadzony proces anodowy. Nieznajomość procesu anodowego była powodem trudności przez wiele lat. Dopiero skrupulatnie i w miarę upływu czasu uzupełniające się badania uczonych, takich jak Hansel i Grevel, Heimann i Lucasse, Baier i Angels, Pine, Oplinger, Bauch i Kałdajewa, Bachwałow i Titow, doprowadziły do zupełnego wyjaśnienia procesu anodowego.

Na podstawie tych badań stwierdzono, że z aktywnych anod cynowych o wyglądzie metalicznym, szarym, cyna przechodzi do kąpeli w postaci jonów o niższej wartościowości, tj. Sn^{2+} . Prowadzi to do prawie natychmiastowego zakłócenia procesu katodowego. Aby uzyskać rozprowadzenie się anod w postaci jonów o wyższej wartościowości, należy anody doprowadzić do stanu półpasywnego, tj. pokryć je półprzepuszczalną warstwą utrudniającą dyfuzję nowo wytworzonych jonów do roztworu, a tym samym stwarzającą warunki do powstawania jonów o wyższej wartościowości. Anody mają wówczas charakterystyczną złocistą lub zielonożółtą warstewkę na swojej powierzchni. Tylko taki stan anod gwarantuje prawidłową pracę kąpeli. Jeżeli natomiast w czasie pracy anod wytworzy się warunki do stałego pogrubiania się warstewki, to nastąpi moment całkowitej ich pasywacji. Anody pokrywają się brązową lub brązowoczną warstewką i przestają się rozprowadzać, biorąc udział jedynie jako elektrody przewodzące prąd. Tolerowanie takiego stanu anod

w czasie cynowania prowadzi do szybkiego zubożenia kąpeli w cynę.

Aby zapewnić prawidłowy przebieg procesu anodowego, należy zachować dwa warunki:

- 1) anody w momencie rozpoczynania cynowania należy spasywować, tj. pokryć złocistą lub zielonożółtą warstewką,
- 2) przez dobranie odpowiednich warunków, tj. stężenia wodorotlenku w kąpeli, temperatury i anodowej gęstości prądu, wytworzoną warstewką należy utrzymać nieprzerwanie w czasie trwania elektrolizy.

Anody można spasywować dwojako. Jeżeli dysponuje się wystarczającą ilością prądu (2 razy większą od przewidywanego obciążenia), to bardzo szybko zawiesza się na szynie katodowej zastępcze uchwyty z blachy żelaznej (1 sztuka o wymiarach 200×400 na 1 m katody), a na szynie anodowej — uprzednio wyczyszczone anody w liczbie z góry przewidzianej, zależnej od wielkości wsadu. Następnie należy podłączyć prąd i za pomocą opornika podnosić wolno napięcie na zaciskach wanny do momentu, aż wskazówka woltomierza podniesie się samoczynnie o ok. 2 V, przy równoczesnym spadku natężenia prądu. Jest to moment przekroczenia krytycznego napięcia koniecznego do otrzymania stanu półpasywnego anod. Po kilkunastu sekundach natężenie prądu można nieco obniżyć.

Jeżeli nie dysponuje się wystarczającą ilością prądu, to po przyłożeniu napięcia ok. 6 V na szyny należy zawiesić próbny uchwyt, a następnie kolejno zawieszać anody, opuszczając każdą stopniowo do kąpeli, oraz dbając, aby w każdym momencie anoda była skontaktowana z szyną. Anody kolejno pokrywają się tlenkiem i stawiają większy opór dla przepływu prądu. Przez każdą świeżo zanurzoną anodę stawiającą mniejszy opór dla przepływu prądu przechodzi prąd o większej gęstości niż przez pozostałe, powodując z kolei jej spasywowanie.

Podczas cynowania należy zachować następujące warunki:

1. W czasie pracy należy stale kontrolować pracę poszczególnych anod. Wokół górnego brzegu anody powinien wytworzyć się delikatny wianuszek pęcherzyków tlenu. Anoda wyciągnięta z kąpeli powinna być pokryta złocistą, błyszczącą warstewką. Jeżeli anody tracą warstewkę i przybierają metaliczno-białe zabarwienie, jest to oznaką za małej anodowej gęstości prądu, co stwarza możliwość przechodzenia do kąpeli jonów Sn^{2+} .

Należy temu natychmiast zapobiec przez zmniejszenie liczby anod. Jeżeli anody zaczynają czernieć lub brązowieć od strony katody albo na rogach, jest to oznaką za dużej anodowej gęstości prądu i należy zwiększyć liczbę anod.

Przy ustalonych warunkach prądowych brązowienie anod może być spowodowane obniżeniem temperatury lub zmniejszeniem zawartości wodorotlenku w kąpeli, natomiast depasywacja anody może być spowodowana wzrostem temperatury lub zwiększeniem zawartości wodorotlenku w kąpeli.

W razie przejścia anod w stan aktywny i pojawienia się w kąpeli jonów Sn^{2+} należy opróżnić wannę z wsadu i anod, utlenić Sn^{2+} przez stopniowe dodawanie H_2O_2 , przepracować kąpiel na próbnym uchwycie i dopiero przystąpić do cynowania.

2. Orientacyjnie anodowa gęstość prądu dla kąpeli zawierających NaOH wynosi

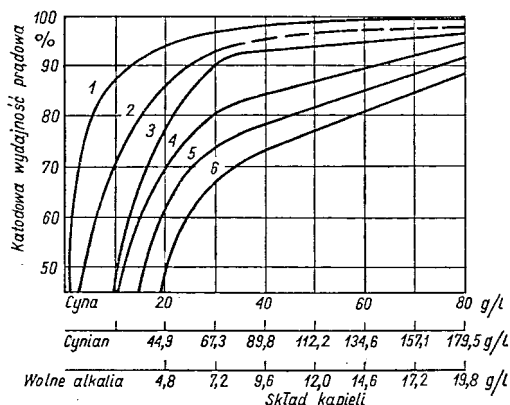
NaOH, g/l	D_a , A/dm ²
10	0,5—0,8
10—15	0,8—1,2
ponad 15	1,5—3,0

ponad 15 1,5—3,0

3. Szerokość anod powinna wynosić 50 mm, najwyżej 100 mm, a długość musi być równa długości zawieszek. Szersze anody mogą powodować przechodzenie do roztworu jonów Sn^{2+} wskutek nierównomiernego rozkładu prądu szczególnie na ich powierzchni zwróconej do ściany wanny.

4. W razie zmniejszenia wsadu należy proporcjonalnie zmniejszyć liczbę anod.

5. Anody pozostawione na parę sekund w kąpeli bez dopływu prądu tracą warstwę pasywną. Dlatego w czasie zmiany wsadu



Rys. 9-3. Wpływ składu kąpeli na katodową wydajność prądową przy różnych gęstościach prądu (A/dm²), temp. 70°C

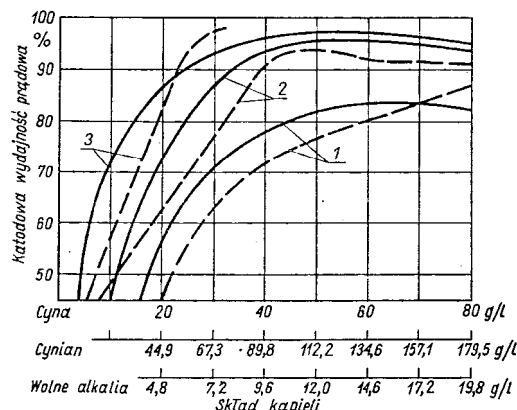
1 — 0,55; 2 — 1,1; 3 — 1,8; 4 — 2,2; 5 — 2,8; 6 — 3,5

nie należy opróżniać wanny całkowicie, lecz stosować częściowe odwieszanie szyny katodowej z natychmiastowym zawieszeniem nowej porcji.

6. Anoda pozostawiona bez dopływu prądu w kąpeli reaguje z nią, wytwarzając Sn^{2+} wg reakcji $\text{Sn} + \text{Sn}^{4+} \rightarrow 2\text{Sn}^{2+}$.

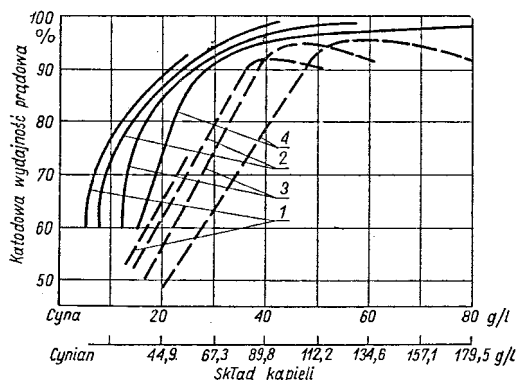
7. Po spasywowaniu anod i zmniejszeniu anodowej gęstości prądu do wartości roboczej napięcie na wannie powinno się utrzymywać powyżej 4 V. Jeżeli po pewnym czasie nastąpi obniżenie napięcia przy równoczesnym wzroście natężenia, to świadczy, że anody utraciły warstwę pasywną.

8. Temperatura kąpeli może się wahać w granicach 65—90°C, lecz ze względu na



Rys. 9-4. Wpływ składu kąpeli na katodową wydajność prądową w różnych temperaturach 1 — 60°C, 2 — 70°C, 3 — 80°C

———— gęstość prądu 1,7 A/dm², - - - - gęstość 3,5 A/dm²



Rys. 9-5. Wpływ zawartości cynianu na katodową wydajność prądową przy różnych zawartościach wolnego NaOH, temp. 80°C

1 — 5 g/l, 2 — 10 g/l, 3 — 15 g/l, 4 — 20 g/l
———— gęstość prądu 1,7 A/dm², - - - - gęstość 3,5 A/dm²

jednakową pracę anod należy ją utrzymać w granicach węższych, np. 75—80°C.

9. Krytyczna wartość anodowej gęstości prądu (tj. taka, powyżej której następuje całkowita pasywacja anod) zwiększa się z podniesieniem temperatury, stężenia cynianu i wodorotlenku, a maleje ze wzrostem zawartości węglanu w kąpeli.

10. Wydajność katodowa oraz dopuszczalna katodowa gęstość prądu wzrasta z podniesieniem temperatury i stężenia cynianu, a maleje ze wzrostem zawartości wodorotlenku i węglanu w kąpeli. Wydajność katodowa maleje ze wzrostem katodowej gęstości prądu (rys. 9-3—9-5).

11. Wgłębność jest lepsza przy małych katodowych gęstościach prądu (0,5 A/dm²) i praktycznie nie zależy od zawartości cynianu i wodorotlenku w kąpeli. Dla większych gęstości katodowych wgłębność wzrasta ze zwiększeniem stężenia wodorotlenku, a maleje ze wzrostem stężenia cynianu [4].

12. Po osiągnięciu przez anodę stanu półpasywnego, przy dalszym podnoszeniu napięcia anoda pokrywa się coraz grubszą warstewką, która stopniowo zmienia kolor z żółtego na brązowy, a w końcu na czarny. Równocześnie z pogłębieniem warstewki zmniejsza się anodowa wydajność i po uzyskaniu drugiego przegięcia (na wykresie zależności natężenia od napięcia) spada do zera. Tolerowanie takiego stanu prowadzi do zubożenia kąpeli w cynę oraz otrzymania powłoki zanieczyszczonej ciemnymi plamami.

13. Powierzchnia anod powinna być równa powierzchni katod lub nieco większa. Przy

pokrywaniu w kielichach należy zapewnić prawidłowy przebieg procesu na anodzie przez stosowanie możliwie dużej powierzchni anodowej oraz zwiększonej zawartości NaOH w kąpeli.

W tablicy 9-2 podano składniki i parametry pracy kąpeli alkalicznych (cynianowych). Kąpiel 1 była stale używana przez autora i sporządzana z SnCl₄, kąpiel 2 oznacza kąpiele konwencjonalne sodowe, kąpiel 3 — wysokosprawne kąpiele potasowe.

Przygotowywanie i regeneracja kąpeli

Najprostszym sposobem sporządzania kąpeli cynianowej jest rozpuszczanie soli w 1-proc. NaOH. W razie braku cynianu kąpiel można sporządzić przez anodowe rozpuszczenie cyny. W tym celu wannę elektrolityczną o pojemności 1000 l napełnia się 1,5-proc. NaOH, ogrzewa do temp. 70°C i obwiesza anodami o łącznej powierzchni ok. 150 dm². Na szynie katodowej zawieszają się katody w postaci pasków stalowych w osłonie z niepolerowanej glinki. Następnie włączają się prąd o natężeniu 250 A. Anody powinny być stale w stanie spasywowanym. Co 4 h należy dodawać 0,6—0,7 kg NaOH. Co godzinę, tj. co 250 A·h, przybywa ok. 0,25 g Sn⁴⁺/l kąpeli. Po uzyskaniu żądanego stężenia utlenia się Sn²⁺ przez przepracowanie kąpeli na anodach niklowych lub wodą utlenioną.

Kąpiele o zawartości Sn 16 g/l można sporządzić z SnCl₄ wg reakcji SnCl₄+6NaOH → Na₂SnO₃+4NaCl+3H₂O.

W tym celu sporządza się obliczoną ilość 10-proc. NaOH (licząc na 1 kg SnCl₄, 0,9 kg NaOH + wolny NaOH na kąpiel) i do niego wprowadza cienkim strumieniem, silnie mieszając, wodny roztwór SnCl₄ (1:3). Po rozpuszczeniu i wymieszaniu należy wykonać analizę i skorygować zawartość NaOH, a ponadto sprawdzić, czy roztwór zawiera jony Sn²⁺ i w przypadku ich obecności utlenić do Sn⁴⁺. Jako składnik uboczny przy sporządzaniu kąpeli z SnCl₄ powstaje chlorek sodowy, którego zawartość do 25 g/l nie przeszkadza w prawidłowej pracy anod. Obecność jonu Cl⁻ wpływa jednak depolaryzująco na anody.

Korygowanie kąpeli polega na stałej kontroli i uzupełnianiu przede wszystkim wolnego wodorotlenku oraz cynianu. Należy zwracać baczną uwagę na pracę anod. Aby zapobiec wytwarzaniu się Sn²⁺, niektórzy praktycy stosują bardzo małe, lecz częste, dodatki wody utlenionej (0,2—0,5 ml/l kąpeli). Raz na miesiąc należy kąpiel dekantować.

Tablica 9-2. Składniki i parametry pracy kąpeli alkalicznych (cynianowych)

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele		
	1	2	3
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
Na ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O	35—50	80—150	—
K ₂ Sn(OH) ₆	—	—	120—375
w przeliczeniu na Sn	16—22	35—58	71—142
NaOH (wolny)	8—12	7,5—15	—
KOH (wolny)	—	—	15—35
H ₂ O ₂ (przelicz. na 100%)	—	0,5	—
CH ₃ COONa	—	15—30	—
NaCl	8—20	—	—
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura, °C	75	71—85	70—94
gęstość prądu A/dm ²			
katodowa	0,3—1,5	0,7—7	3—27
anodowa	0,8—1	0,6—2,8	—
napięcie, V	5	4—6	—

W czasie cynowania trzeba również zwracać uwagę na temperaturę i utrzymywać ją w wąskich granicach $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Urządzenia i oprzyrządowanie

Wanny do alkalicznych kąpeli cynowych wykonuje się z blachy stalowej. Najlepsze jest ogrzewanie pośrednie przy zastosowaniu płaszcza wodnego. Ściany i dno wanny należy wyłożyć szkłem zbrojonym. Wanny powinny być wyposażone w wyciąg szczelinowy. W razie braku wyciągu można dodać do kąpeli mydło lub żywiczian sodu w ilości 0,3 g/l. Wytworzona na powierzchni piana zabezpiecza przed unoszeniem cząstek kąpeli przez wodór i tlen. Wanny powinny być głębokie, aby wytrącony kwas metacynowy gromadził się na dnie. Wannę należy wyposażyć w oddzielny amperomierz i woltomierz.

Kąpiele kwaśne

Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Techniczne zastosowanie znalazła kąpiel składająca się z siarczanu cynawego, kwasu siarkowego oraz różnych dodatków mających na celu polepszenie struktury osadzającej się cyny oraz przeciwdziałanie utlenianiu się jej.

Stężenie SnSO_4 w kąpeli waha się w granicach 30—100 g/l. Najczęściej stosuje się roztwór zawierający SnSO_4 55 g/l. Ze wzrostem zawartości cyny w kąpeli do pewnych granic polepsza się jakość pokryć. Kwas siarkowy w kąpeli przeciwdziała hydrolizie i wytrącaniu się połączeń Sn^{4+} wytworzonych pod wpływem tlenu powietrza, a ponadto znacznie zwiększa przewodność kąpeli oraz cofa hydrolizę SnSO_4 , działając podobnie jak Na_2SO_4 .

Siarczanowe kąpiele cynowe, podobnie jak wiele innych kąpeli kwaśnych, mają skłonność do wytwarzania powłok grubokrystalicznych lub składających się z pojedynczych grubych kryształów. Dla otrzymania powłoki cynowej drobnokrystalicznej, bez narostów, do kąpeli należy wprowadzić koloidy oraz związki powierzchniowo czynne. Do najczęściej stosowanych związków tego typu w kąpeli cynowej zalicza się klej stolarski lub żelatynę, krezol, naftol, fenol, żywice znajdujące się w surowym fenolu i krezolu itd. Stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskuje się przez uzupełniające się działanie dwóch lub trzech składników, jak np. kleju i surowego

wego fenolu, kleju i surowego krezolu lub kleju, surowego krezolu i naftolu. Początkowo do elektrorafinacji cyny używano krezolu sulfonowanego. Z dokładnych badań wynika, że nie ma potrzeby sulfonowania krezolu i wystarczy tylko po wprowadzeniu krezolu surowego kąpiel krótko przepracować. Ponadto, jak wynika z dalszych badań, krezol można zastąpić tańszym fenolem. W obecności fenolu otrzymano dobre pokrycia o grubości 4 mm. Dodatni wpływ surowego fenolu polega prawdopodobnie na jednoczesnym działaniu kilku składników powierzchniowo czynnych, ponieważ fenol surowy zawiera wszystkie izomery krezolu, ksylenole i wyższe fenole.

Ilość i jakość związków organicznych dodanych do kąpeli wpływa na jej zdolność krycia. Utrata zdolności krycia przez kąpiel jest często spowodowana brakiem koloidów.

Parametry kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Kąpiele siarczanowe pracują w temperaturze do 27°C . Wyższa temperatura powoduje szybkie utlenianie Sn^{2+} do Sn^{4+} . Najczęściej stosowana katodowa gęstość prądu wynosi 1 A/dm², a przy bardzo cienkich powłokach i dużej prędkości katody lub kąpeli — do 40 A/dm². Należy pamiętać, że jakość powłok cynowych polepsza się ze zmniejszeniem katodowej gęstości prądu.

Należy stosować możliwie czyste anody, ponieważ zanieczyszczenia (ołów) powodują pasywację anod oraz zwiększa się szlamowanie. Anody należy zawieszzać w luźnych woreczkach wykonanych z tkaniny polichlorowinylowej, szklanej lub nylonowej. W razie spawowania anod trzeba je przeszczołkować i anodową gęstość prądu zmniejszyć do 2 A/dm². Wydajność prądowa (katodowa i anodowa) jest bardzo wysoka i wynosi ponad 95%.

W latach 1948—1950 zaczęto stosować kąpiele otrzymane z fluoroboranu cynawego. Cechuje je bardzo duża sprawność i prosta obsługa. Fluoroboran cynawy jest bardzo dobrze rozpuszczalny, co z kolei przy dużej zawartości cyny umożliwia stosowanie dużej katodowej gęstości prądu. Otrzymane z nich powłoki są równomierne, drobnokrystaliczne, gładkie i jasne. Kąpiel nadaje się szczególnie do cynowania części przeznaczonych do lutowania, do ciągłego cynowania drutu i taśmy. Kontrola ogranicza się do kolorometrycznego sprawdzenia pH oraz gęstości

Tablica 9-3. Składniki i parametry pracy kwaśnych kąpielí do cynowania

Składniki i parametry pracy kąpielí	Kąpiele					
	1	2	3	4	5	6
<i>Składniki kąpielí, g/l</i>						
SnSO ₄	54	54	100	—	60	50
H ₂ SO ₄	80—100	100	30	—	50	130
Sn(BF ₄) ₂	—	—	—	200	—	—
HBF ₄ (wolny)	—	—	—	50	—	—
H ₃ BO ₃ (wolny)	—	—	30	25	—	—
krezol surowy	20—30*)	—	6*)	—	—	—
fenol surowy	2—10*)	—	—	—	—	—
kwas sulfokrezolowy	—	100	—	—	60	—
klej stolarski	2—3	2	3—6	6	—	—
β-Naftol	—	1	1*)	1	—	—
<i>Dodatki do kąpielí, ml</i>						
siarczan oktylosodowy (27%)	—	—	—	—	40	—
20-proc. roztwór kondensatu aldehydo-amino- wego w alkoholu izopropylowym	—	—	—	—	20	—
formalina (35-proc.)	—	—	—	—	10	—
Stabac III A	—	—	—	—	—	20
Stabac III B	—	—	—	—	—	40
Stabac III C	—	—	—	—	—	4
Correctur Stabac	—	—	—	—	—	30
<i>Parametry pracy</i>						
temperatura, °C	15—30	20	—	20—38	15—25	15—20
katodowa gęstość prądu, A/dm ²						
bez mieszania	2,5	1	—	2,8—14	—	—
z mieszaniem	3—4	—	—	—	min. 1	0,3—3
dla cynowania drutu	15—20	40	—	28	—	—
Ruch szyną katodową, m/min	—	—	—	2,5—5	2,5—5	2—6
Wydajność prądowa, %	90—95	95—98	95—98	95—98	95—98	95—98

*) Użyć jednego z dwóch zaznaczonych składników.

kąpielí, która pracuje przy pH 0,2, w temp. 20—38°C. W podwyższonej temperaturze i przy bardzo silnym ruchu katody dopuszczalna katodowa gęstość prądu wynosi 47 A/dm².

W tablicy 9-3 zestawiono składniki i parametry pracy typowych kwaśnych kąpielí cynowych. Kąpiel 1 zawiera jako dodatki surowy fenol lub krezol z klejem stolarskim, kąpiel 2 — krezol sulfonowany, kąpiel 3 jest zalecana przez Mathersa [5], kąpiel 4 jest kąpielą fluoroboranową wg przepisu Carlesona i Struycka [6], kąpiele 5 i 6 są kąpielami pracującymi z połykiem (kąpiele 5 wg Brittona, a kąpiel 6 wg Societe Continentale Parker).

W tablicy 9-4 zestawiono czasy cynowania konieczne do uzyskania założonej grubości w zależności od stosowanej gęstości prądu i rodzaju kąpielí.

Przygotowywanie i regeneracja kąpielí

Sole cyny dwuwartościowej są bardzo nietrwałe i dlatego kąpiel SnSO₄ sporządza się jednym z dwóch sposobów:

1. Sposób elektrolityczny polega na anodowym rozpuszczeniu cyny w H₂SO₄, o stężeniu 125 g/l, z zastosowaniem przepony na katodzie. Anodowa gęstość prądu wynosi 2—3 A/dm², a gęstość katodowa do 30 A/dm². Dla otrzymania 50 g SnSO₄ potrzeba ok. 20 A·h. Jako anody stosuje się czystą cynę, jako katody — paski ołowiane lub miedziane. Analogicznie sporządza się roztwór fluoroboranu cynawego.

2. Sposób chemiczny polega na reakcji CuSO₄+Sn → SnSO₄+Cu. W celu przeprowadzenia reakcji przygotowuje się roztwór CuSO₄ 60 g/l, dodaje H₂SO₄ 100 g/l, ogrzewa całość do temp. 60—80°C i wprowadza małymi porcjami cynę w postaci proszku, gąbki lub granulek. Cyny należy dodać 10—15% więcej niż wskazuje obliczenie. Reakcję prowadzi się do całkowitego usunięcia Cu z roztworu, co sprawdza się przy pomocy reakcji z amoniakiem. Po zakończeniu reakcji i odstaniu klarowny roztwór dekantuje się do wanny roboczej.

Tablica 9-4. Zależności grubości warstw cyny od gęstości prądu i czasu cynowania dla kąpeli: a — cynianowej — przy wydajności prądowej 80%, b — kwasnej — przy wydajności prądowej 95%

Grubość warstwy μm	Gęstość prądu, A/dm^2								
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
	Czas cynowania, min								
1,0	a	9,8	4,9	3,3	2,5	2,0	1,6	1,4	1,2
	b	4,2	2,1	1,4	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5
1,5	a	14,8	7,4	4,9	3,7	3,0	2,5	2,1	1,9
	b	6,2	3,1	2,1	1,5	1,2	1,1	0,9	0,8
2,0	a	19,6	9,8	6,5	4,9	4,0	3,3	2,8	2,5
	b	8,3	4,1	2,8	2,0	1,7	1,4	1,2	1,0
2,5	a	24,6	12,3	8,2	6,2	5,0	4,1	3,5	3,1
	b	10,4	5,2	3,4	2,6	2,1	1,7	1,5	1,3
3,0	a	29,6	14,8	9,9	7,4	6,0	4,9	4,2	3,7
	b	12,4	6,2	4,1	3,1	2,5	2,1	1,8	1,6
3,5	a	34,4	17,2	11,5	8,6	6,9	5,7	4,9	4,3
	b	14,5	7,2	4,8	3,6	2,9	2,4	2,1	1,8
4,0	a	39,4	19,7	13,1	9,8	7,9	6,6	5,6	4,9
	b	16,6	8,3	5,5	4,2	3,3	2,8	2,4	2,1
4,5	a	44,4	22,2	14,8	11,1	8,9	7,4	6,3	5,6
	b	18,6	9,3	6,2	4,7	3,7	3,1	2,7	2,4
5,0	a	49,2	24,6	16,4	12,3	9,8	8,2	7,0	6,2
	b	20,7	10,3	6,9	5,2	4,2	3,5	3,0	2,6
6,0	a	59,2	29,6	19,7	14,8	11,8	9,8	8,4	7,4
	b	24,8	12,4	8,2	6,2	5,0	4,1	3,5	3,1
7,0	a	69,0	34,5	22,9	17,3	13,8	11,5	9,9	8,7
	b	29,0	14,5	9,6	7,3	5,8	4,8	4,1	3,7
8,0	a	78,8	39,4	26,2	19,7	15,8	13,1	11,3	9,9
	b	33,1	16,5	11,0	8,3	6,6	5,5	4,7	4,2
9,0	a	88,6	44,3	29,5	22,2	17,7	14,8	12,7	11,1
	b	37,2	18,6	12,3	8,3	7,4	6,2	5,3	4,7
10,0	a	98,4	49,2	32,8	24,6	19,7	16,4	14,1	12,3
	b	41,3	20,6	13,7	10,3	8,2	6,9	5,9	5,1
12,0	a	118,2	59,2	39,4	29,6	23,6	19,7	16,9	14,8
	b	49,6	24,8	16,5	12,9	9,9	9,3	7,1	6,5
14,0	a	137,8	68,9	45,9	34,5	27,6	22,9	19,7	17,3
	b	57,9	29,0	19,2	14,5	11,6	9,6	8,3	7,3
16,0	a	157,4	78,7	52,5	39,4	31,5	26,3	22,6	19,7
	b	66,2	33,1	21,9	16,6	13,2	10,9	9,4	8,3
18,0	a	177,0	88,5	59,1	44,3	35,4	29,6	25,4	22,2
	b	74,4	37,2	24,7	18,6	14,8	12,4	10,6	9,3
20,0	a	196,8	98,4	65,6	49,2	39,4	32,8	28,2	24,6
	b	82,6	41,3	27,4	20,6	16,4	13,7	11,8	10,3

Kwas sulfokrezolowy sporządza się przez ogrzewanie 1 cz.wag. surowego krezolu z 2 cz. wag. H_2SO_4 w ciągu 2 h, w temp. $110^\circ C$. W tych warunkach wiąże się tylko połowa H_2SO_4 ; nie związany kwas siarkowy należy uwzględnić przy zestawianiu kąpeli.

W celu rozpuszczenia kleju stolarskiego odważoną porcję zalewa się zimną wodą i pozostawia przez 2 doby, aby klej spęczniał, po czym odlewa nadmiar wody, a klej rozpuszcza w gorącej wodzie. Do rozpuszczonego kleju wprowadza się surowy fenol lub krezol i wyrabia na jednolitą masę, po czym ostrożnie, silnie mieszając, wprowadza do roztworu $SnSO_4$.

Jeżeli kąpiel zawiera β -naftol, należy go rozpuścić w spirytusie, dokładnie wymieszać z klejem i razem z nim wprowadzić do kąpeli. Po sporządzeniu kąpeli należy ją przepracować początkowo przez 2–3 h przy katodowej gęstości prądu $1 A/dm^2$, a następnie przez 20 h przy gęstości $3 A/dm^2$.

Korekta kąpeli siarczanowych polega na analitycznej kontroli i uzupełnieniu $SnSO_4$ oraz H_2SO_4 , których zawartość zasadniczo nie ulega zmianie, oraz na stałym dodawaniu związków organicznych w miarę ich wyczerpywania się z kąpeli. Dodatek kleju wynosi ok. $0,02$ – $0,03$ oraz krezolu ok. $0,015 g/A \cdot h$, a uzupełnianie należy prowadzić nie rzadziej niż co 5 – $10 A \cdot h$ na $1 l$ kąpeli, jednak czynnikiem decydującym o dodaniu ich jest pogorszenie się jakości powłoki. Kąpiel przynajmniej raz na tydzień należy zdekantować, aby usunąć zgromadzony na dnie szlam.

Kąpiel fluoroboranową co pewien czas należy przefiltrować, polepszając klarowanie węglem aktywnym i papką z bibuły filtracyjnej. Do sączenia stosuje się aparaturę gumową lub winidurówą. Wraz z zawiesiną usuwa się z kąpeli część dodatków organicznych, co pogarsza jakość powłoki. Aby przywrócić kąpeli wymagane własności, należy dodać klej i β -naftol w ilości wypróbowanej w komórce Hulla lub w małej doświadczalnej wanience.

Do szkodliwych zanieczyszczeń spotykanych w kąpielach siarczanowych zalicza się arsen, antymon i miedź. Arsen i antymon, pochodzące przeważnie z nieodpowiednich anod, szkodzą już w bardzo małych ilościach, natomiast miedź, gdy zawartość jej przekroczy $0,2 g/l$, należy usunąć przez przepracowanie kąpeli prądem o gęstości katodowej 3 – $4 A/dm^2$.

Urządzenia i oprzyrządowanie

Wanny do kąpeli siarczanowych powinny być stalowe wyłożone gumą, winidurem lub ołowiem, a do kąpeli fluoroboranowych stosuje się wyłożenie gumą lub winidurem, przy czym wanna powinna być zaopatrzona w sprawnie działający wyciąg szczelinowy.

Kąpiele do cynowania z połykiem

Przy zastosowaniu smoły drzewnej wprowadzonej do kąpeli w postaci zdyspergowanej w sulfonowanym alkoholu oktylowym otrzymano powłoki błyszczące wprost z kąpeli, jednak obszar roboczy kąpeli był mały, szczególnie w zakresie małych gęstości prądu. Poza tym wyniki nie były powtarzalne ze względu na różnorodność gatunków smoły drzewnej.

Clarke i Britton [3] otrzymali syntetyczny środek blaskotwórczy (związek aldehydu octowego z o-toluidyną), który dodany do kąpeli wraz z siarczanem oktylosodowym i formaliną działa silnie wybliszczająco w nieco większym zakresie gęstości prądu. Dalsze prace nad syntetycznymi dodatkami blaskotwórczymi prowadzonymi przez różne firmy zachodnioeuropejskie uwieńczone zostały wprowadzeniem do przemysłu kąpeli pozabawionych dotychczasowych wad. Jest to między innymi kąpiel Stannostar firmy F. Blasberg, Culmo firmy Schlötter, Stabac III firmy Societé Continentale Parker. Kąpiele te cechuje proste sporządzanie, duża trwałość stosowanych dodatków blaskotwórczych oraz dobra wgłębność. Otrzymane z tych kąpeli powłoki mają połysk lustrzany, dużą plastyczność oraz zachowują lutowność przez dłuższy czas.

W Instytucie Chemii Ogólnej i Technologii Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej opracowano kąpiel kwaśną do cynowania z połykiem, stosowaną w przemyśle pod nazwą Pollux.

Wanny przeznaczone do kąpeli pracujących z połykiem powinny być dodatkowo wyposażone w ruchomą szynę katodową poruszającą się z prędkością 3 – $6 m/min$ i w sprawnie działający filtr odporny na roztwory silnie kwaśne.

d. Sole do cynowania i materiały na anody

Sole do cynowania. W tabl. 9-5 zestawiono ważniejsze składniki kąpeli do cynowania z podaniem minimalnej zawartości podsta-

Tablica 9-5. Sole stosowane do cynowania

Nazwa soli	Wzór chemiczny	Masa cząsteczkowa	Norma
Wodorotlenek sodowy (w płatkach)	NaOH 98% wag.	40,0	PN-71/C-84038 gat. I
Wodorotlenek potasowy (w łuskach)	KOH 90% wag.	56,1	PN-64/C-84039
Cynian sodowy do celów galwanicznych	Na ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O min. 95-proc.	266,7	ZN-65/MPCh-1213
Cynian potasowy do celów galwanicznych	K ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O	298,9	
Woda utleniona	H ₂ O ₂ 30-proc.	34,0	PN-66/C-84102
Octan sodowy krystaliczny	CH ₃ COONa · 3H ₂ O	136,1	
Kwas siarkowy stęż. akumulatorowy	H ₂ SO ₄	98,1	PN-69/C-84058 gat. KsI
Siarczan miedziowy	CuSO ₄ · 5H ₂ O	249,7	BN-75/6068-05
Siarczan cynawy	SnSO ₄	214,8	czystości specjalnej
Fluoroboran cynawy do celów galwanicznych oczyszczony	Sn(BF ₄) ₂ 40-proc.	292,3	ZN-67/MPCh/N-1410
Kwas fluoroborowy do celów galwanicznych	HF ₄ 40-proc.	87,8	ZN-65/MPCh/W-1166
Kwas borowy	H ₃ BO ₃ 98,5-proc.	61,8	PN-75/C-84067 gat. I

Tablica 9-6. Zanieczyszczenia w cynianie sodowym i siarczanie cynawym wg British Standard 1468:1948

Składniki	Cynian sodowy Na ₂ Sn(OH) ₆ % wag.	Siarczan cynawy SnSO ₄ % wag.
Cyna	min. 40,0	min. 50,0
Części nierozpuszczalne	maks. 0,5	maks. 0,5
NaOH (wolny)	maks. 6,0	—
H ₂ SO ₄ (wolny)	—	maks. 2,0
NaCl	maks. 1,0	—
Chlorki	—	maks. 0,5
NaNO ₃	maks. 1,0	—
Sb	maks. 0,1	maks. 0,1
Pb	maks. 0,1	—
As	maks. 0,01	maks. 0,01

Tablica 9-7. Zanieczyszczenia w fluoroborowaniu cynawym i kwasie fluoroborawanym wg British Standard 2657:1957

Składniki	Fluoroboran cynawy Sn(BF ₄) ₂ · H ₂ O % wag.	Kwas fluoroborowy HBF ₄ % wag.
Cyna	min. 19,0	—
HF ₄	maks. 10,0	min. 40,0
H ₃ BO ₃ (wolny)	min. 1,0	min. 1,0
	maks. 5,0	maks. 5,0
Siarczany	maks. 0,4	maks. 0,2
SiO ₂	maks. 0,1	maks. 0,1
Chlorki	maks. 0,1	maks. 0,01
Fe	maks. 0,01	maks. 0,05
Inne ciężkie metale w przeliczeniu na Fe		maks. 0,05
Cu	maks. 0,005	

wowego składnika w handlowej soli oraz odpowiednie normy, a w tabl. 9-6 i 9-7 wymagania (wg norm brytyjskich) dotyczące cynianu sodowego, siarczanu cynawego, fluoroboranu cynawego i kwasu fluoroborowego.

Czystość soli do kąpielei alkalicznych powinna być większa, ponieważ kąpiele alkaliczne są bardziej wrażliwe na zanieczyszczenia w porównaniu z kąpielami kwaśnymi. Arsen, antymon, ołów i miedź powodują pociemnienie powłoki cynowej niezależnie od rodzaju kąpielei. Ołów powyżej 0,04 g/l wywołuje dodatkowo pasywację anod. Kąpiele cynianowe są szczególnie wrażliwe na Sn²⁺; już 0,02 g/l powoduje wydzielanie się szarych powłok gąbczastych.

W kąpielach fluoroborawanowych obecność krzemionki powoduje tworzenie się szlamu.

Anody

Jak już wspomniano, kąpiele do cynowania są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia. Wymagane jest więc stosowanie anod o dużej czystości. Zaleca się stosowanie cyny w gatunku SnO, a dopuszcza się gatunek Sn1A (ZN-67/MPC-MN-0534 i PN-74/H-82204).

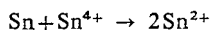
Kształt anod w kąpielach kwaśnych ma mniejsze znaczenie, natomiast w kąpielach alkalicznych powinno się stosować anody o przekroju eliptycznym. W przypadku stosowania anod z blachy należy stosować ją możliwie grubą (10–12 mm), a szerokość anod nie powinna przekraczać 100 mm. Anody zawieszają się co najmniej 50 mm od ściany wanny, aby ułatwić właściwe ich spasywowanie i utrzymywać stan półpasywny w czasie cynowania, co jest jednym z podstawowych

Tablica 9-8. Wady powłok cynowych, przyczyny ich powstawania i sposób usuwania

Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób usuwania wad
kąpiele cynianowe		
Powłoki ciemne, gąbczaste	1) za duża katodowa gęstość prądu 2) za duża zawartość NaOH 3) obecność Sn^{2+} 4) za niska temperatura	1) przeliczyć katodową gęstość prądu i ustawić na 1—2 A/dm ² 2) sprawdzić analitycznie zawartość NaOH; przy za dużej ilości dodać rozc. CH_3COOH 3) sprawdzić analitycznie, dodać H_2O_2 4) podnieść temperaturę do 75—80°C
Anody depasują się, mają wygląd metaliczny lub szary, szlamowaty, otrzymane powłoki są szare lub gąbczaste	1) za mała anodowa gęstość prądu 2) za duża zawartość NaOH 3) za wysoka temperatura 4) za duża zawartość Cl^-	1) zmniejszyć liczbę anod 2) dodać rozc. CH_3COOH 3) obniżyć temperaturę do 70—80°C 4) zmniejszyć zawartość chlorków przez rozcieńczenie kąpeli i uzupełnienie cynianem i ługiem
Anody pokrywają się brązową lub czarną warstewką oraz silnie gazują	1) za duża anodowa gęstość prądu 2) za mała zawartość NaOH 3) za niska temperatura	1) zwiększyć liczbę anod 2) zwiększyć zgodnie z analizą 3) podnieść temperaturę do 75—80°C
Zmętnienie kąpeli, biały osad na zlotawych anodach	za mała ilość wodorotlenku sodowego w kąpeli	zwiększyć zgodnie z analizą
Kąpiel ma wygląd ciemny, szary	1) za wysoka temperatura 2) obecność Sn^{2+} w kąpeli	1) obniżyć temperaturę do 70—80°C 2) utlenić wodą utlenioną, przeprocować na katodach w prawidłowych warunkach temperatury i anodowej gęstości prądu
kąpiele kwaśne		
Powłoki grubokrystaliczne, łatwe do usunięcia z pokrytej powierzchni	brak w kąpeli koloidów	dodać kleju i krezolu najlepiej w postaci gotowego roztworu oraz przeprocować kąpiel
Powłoki gąbczaste, porowate	1) za duża katodowa gęstość prądu 2) za mała zawartość H_2SO_4 3) za mała zawartość SnSO_4 4) kąpiel zanieczyszczona innymi metalami	1) sprawdzić katodową gęstość prądu 2) dodać wg analizy H_2SO_4 3) zwiększyć wg analizy, dodając małymi porcjami do kąpeli 4) przeprocować kąpiel prądem przy katodowej gęstości 3—4 A/dm ²
Części powłoki mają narosty na krągłych częściach	anody wystają poza zawieszkę z częściami	sprawdzić rozłożenie katod i anod w kąpeli; dobrać wielkość anod do wielkości wsadu na wannie
Narosty na całej powierzchni części	1) za duże stężenie kąpeli 2) za mała zawartość koloidów	1) rozcieńczyć kąpiel 2) dodać roztworu koloidów
Kąpiel pracuje przy obniżonej zdolności i równomierności krycia	1) za duża zawartość SnSO_4 2) za mała zawartość H_2SO_4 3) za mała zawartość koloidów w kąpeli	1, 2) sprawdzić analitycznie zawartość H_2SO_4 i SnSO_4 i uzupełnić do właściwej zawartości 3) dodać roztworu koloidów
Kąpiel mętnieje i wytrąca się osad	za mała zawartość H_2SO_4 w kąpeli	kąpiel przesączyć i uzupełnić zawartość H_2SO_4
Pokrycie ma ciemne plamy, jest szorstkie	kąpiel zanieczyszczona szlamiem	kąpiel przesączyć i usunąć szlam z dna wanny
Anody pokryte ciemnym szlamiem, gazują	anody są zanieczyszczone ołowiem	przeszczotkować anody; zmniejszyć anodową gęstość prądu do 1—2 A/dm ² ; zamówić anody właściwe

warunków prowadzenia procesu cynowania w kąpielach cynianowych (str. 191).

W kąpielach cynianowych nie należy pozostawiać anod po zakończeniu cynowania, gdyż powoduje to powstanie jonów Sn^{2+} wg reakcji



e. Obtapienie powłok cynowych

Otrzymane galwanicznie pokrycia cynowe są porowate i matowe. Dla zwiększenia odporności antykorozyjnej oraz dla nadania przedmiotom pięknego wyglądu opracowano metodę obtapienia. Obrabianiu można poddawać tylko powłoki cienkie, tj. o grubości 2,5—7,5 μm , bowiem w przeciwnym przypadku występują takie zjawiska, jak skraplanie się cyny, nierównomierność, odsłanianie ostrych krawędzi itp.

Części drobne umieszczone w koszach zanurza się bezpośrednio w oleju palmowym, łożu lub glicerynie o temp. 246—254°C, przetrzymuje 3—10 s, następnie usuwa się nadmiar oleju przez bębnowanie w trocinach i przemycie w trójchloroetylenie (tri). Taka obróbka nadaje częściom piękny blyszczący wygląd.

Bardzo często powierzchnia cynowana trudno poddaje się obtapieniu. Szczególnie trudno obtapiają się powłoki otrzymywane z kąpeli kwaśnych. Cyna zamiast rozpuścić się równomiernie po całej powierzchni łączy się w krople. Aby temu zapobiec, Kirschner [2] stosuje topniki o składzie 1 cz. wag. ZnCl_2 , 1 cz. wag. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Przedmioty przeznaczone do obtapienia zwilża się topnikiem, wyciera prawie do sucha i poddaje obtapieniu. Ten sam cel można osiągnąć wprowadzając już w czasie cynowania drobne ilości niklu (1,8%) do powłoki. Skład kąpeli [2], z której cyna bezpośrednio łatwo się obtapia jest następująca: $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — 150 g/l, NaOH — 11,25 g/l, CH_3COONa — 15 g/l, $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ — 0,055 g/l kąpeli.

Dobre wyniki przy obtapieniu [3] można otrzymać również wówczas, gdy przed cynowaniem w kąpeli kwaśnej naniesie się bardzo cienką (0,02—0,05 μm) warstwę cyny z kąpeli alkalicznej lub powłokę z kąpeli kwa-

snej podda się obróbce na katodzie przez 15 s w roztworze alkalicznym, w temp. 90°C, przy katodowej gęstości prądu 10 A/dm².

f. Usuwanie wadliwych powłok cynowych

Ze względu na dużą deficytowość cyny opracowano metody elektrolitycznego zdejmowania cyny z odpadów białej blachy. Zdejmowanie cyny przeprowadza się w kąpeli o składzie: Na_2SnO_3 — 50 g/l, NaOH — 90 g/l, w temperaturze ok. 70°C, przy katodowej gęstości prądu 1 A/dm². Anody mają postać koszy żelaznych wypełnionych odpadami, katody — pasków żelaznych. Główna część cyny osiada w postaci gąbki na katodzie, część opada na dno, a część pozostaje w roztworze ze względu na większą wydajność anodową.

Usunięcie wadliwie osadzonej powłoki z drobnych części stalowych można przeprowadzić w kielichu, anodowo, w ciepłym 5-proc. NaOH. W celu przeprowadzenia cyny wraz z podkładem miedzi lub mosiądzu do NaOH należy dodać NaCN 10 g/l. Sposób ten jest polecany szczególnie dla wadliwie pokrytych sprężyn.

Chemicznie można usunąć cynę ze stali, miedzi i mosiądzu w roztworze o składzie: HCl ($d = 1,17 \text{ g/cm}^3$) — 1 l, Sb_2O_3 — 12 g, H_2O — 125 ml. Wydzielony osad antymonu usuwa się w roztworze NaOH.

g. Wady powłok cynowych i ich usuwanie

W tablicy 9-8 podano najczęściej występujące nieprawidłowości w przebiegu procesu cynowania oraz sposoby ich usuwania.

Literatura

1. Paluch E.: Toksykologia przemysłowa. Warszawa. PWT 1954.
2. Galvanotechnik. Bd. 1. Abschnitt 8. Leipzig. Akad. Verlagsgesellschaft 1949.
3. Clarke M., Britton S. C.: *Trans Inst. Met. Finishing* 1962, 39, 5.
4. Łajner N. I., Kudriawcew N. T.: Podstawy galwanostegii (tł. z ros.). T.1, Warszawa. PWT 1953.
5. Machu W.: *Modern Galvanotechnik. Abschnitt 15*. Weinheim. Verlag-Chemie 1952.
6. Silman H.: *Chemische und Galvanische Überzüge*. Weinheim. Verlag-Chemie 1952.
7. Dettner H. W., Elze J.: *Handbuch der Galvanotechnik*. München. Carl Hanser Verlag 1966.

Rozdział 10

Kadmowanie

inż. Kazimierz Czajka, dr inż. Piotr Tomassi

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne kadmu	203
b. Własności elektrochemiczne kadmu	204
c. Zastosowanie powłok kadmowych	204
d. Typy kąpeli i technologie osadzania powłok kadmowych	205
Kąpiele cyjankowe	205
Kąpiele bezcyjankowe	209
e. Anody	210
f. Wykańczanie powłok kadmowych	210
g. Usuwanie wadliwych powłok kadmowych	212
h. Wady powłok i ich usuwanie	212
Literatura	212

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne kadmu

W układzie okresowym kadm znajduje się w podgrupie IIB razem z cynkiem i rtęcią. Środkowe miejsce kadmu w tej podgrupie tłumaczy szereg własności fizycznych i chemicznych, które są pośrednie w porównaniu z własnościami cynku i rtęci (tabl. 10-1).

W związkach chemicznych kadm występuje wyłącznie jako kation dwuwartościowy Cd^{2+} . W odróżnieniu od cynku nie wykazuje praktycznie własności amfoterycznych i dlatego jest dość odporny na działanie alkaliów.

Kadm jest pierwiastkiem silnie toksycznym. Zarówno jego opary, jak i związki mają działanie trujące. Zatrucia kadmem są

Tablica 10-1. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne kadmu

Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartośćowości	Równoważnik elektrochemiczny g/(A · h)	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temp. topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg · °C)	Przewodność elektryczna właściwa w temp. 20°C S/m	Twardość HB		Wytrzymałość na rozciąganie R_m MPa	Potencjał normalny V
								metal	powłoki elektrolitycznej		
48	112,40	II	Cd^{2+} 2,0968	8,65	320,9	0,2307	$13,7 \cdot 10^6$	21—23	20—25	100—220	$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$ -0,402

Kadm jest metalem miękkim, srebrzystobiałym, wykazującym duże podobieństwo do cynku. Od cynku różni się tym, że jest kowalny i ciągliwy; można go walcować i polerować.

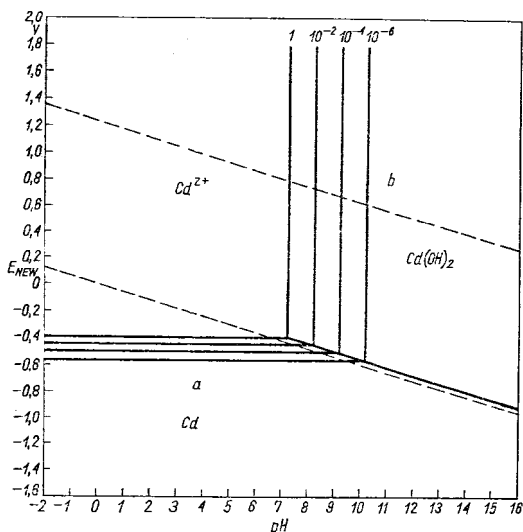
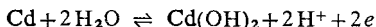
groźne, gdyż metal ten kumuluje się w organizmach żywych i długotrwała praca w środowisku zawierającym nawet niewielkie ilości kadmu może spowodować groźne skutki dla zdrowia pracowników.

b. Własności elektrochemiczne kadmu

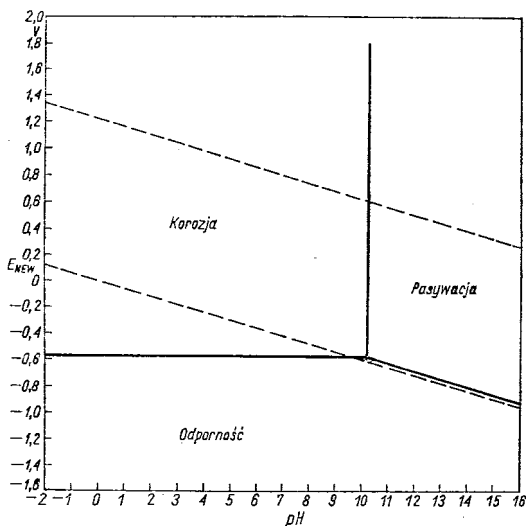
Potencjał normalny elektrody kadmowej wynosi $-0,402$ V i jest zbliżony do potencjału normalnego żelaza. Kadm w środowiskach korozyjnych zachowuje się zatem jak metal nieco bardziej szlachetny od cynku. Własności elektrochemiczne kadmu ilustruje wykres Pourbaix (rys. 10-1). Linia *a* odpowiada reakcji



natomiast linia *b* reakcji



Rys. 10-1. Wykres Pourbaix dla kadmu



Rys. 10-2. Obszary korozji i pasywności kadmu

Poszczególne linie odpowiadają równowagowym stężeniom w roztworze równym $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-4}$ i $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Pourbaix przyjął, że graniczna rozpuszczalność metalu odpowiadającą korozji wynosi 10^{-6} mol/l i na tej podstawie na swoich wykresach zaznaczył pola odporności, korozji i pasywacji metalu.

Na rysunku 10-2 przedstawiono te obszary dla kadmu. Linie przerywane odpowiadają zależności potencjałów normalnej elektrody wodorowej i tlenowej od pH. Wykres na rys. 10-2 teoretycznie potwierdza, że kadm ulega korozji lub rozpuszczeniu w środowisku kwaśnym, natomiast w roztworach obojętnych lub zasadowych ma tendencję do pokrywania się nierozpuszczalną powłoką wodorotlenku $\text{Cd}(\text{OH})_2$, która przy dobrej przyczepności hamuje rozpuszczanie się metalu.

c. Zastosowanie powłok kadmowych

Powłoki kadmowe stosuje się głównie w celu zabezpieczenia przed korozją wyrobów stalowych. Estetyczny wygląd powłok kadmowych nadaje im również znaczenie dekoracyjne. Zbliżone wartości potencjałów kadmu i żelaza decydują o wysokich walorach antykorozyjnych powłok kadmowych osadzonych na stali. Porównując własności ochronne powłok cynkowych i kadmowych na stali na podstawie wyników wieloletnich badań korozyjnych w atmosferach naturalnych różnych typów stwierdzono, że powłoki kadmowe mają lepszą odporność korozyjną tylko w atmosferach stosunkowo mało zanieczyszczonych i o bardzo dużej wilgotności, występujących np. w strefie tropikalnej [1]. Wyniki badań porównawczych odporności powłok kadmowych i cynkowych w atmosferze morskiej są różne, zależne od miejsca przeprowadzania obserwacji [2]. Natomiast odporność kadmu na korozję znacznie maleje w środowiskach przemysłowych i miejskich, w których ustępuje wyraźnie odporności cynku [3]. Powyższe zjawisko tłumaczy się małą odpornością kadmu na działanie związków siarki (szczególnie dwutlenku siarki), tworzących się wskutek spalania paliw płynnych i stałych. Jak wiadomo, stopień zanieczyszczenia atmosfery związkami siarki gwałtownie wzrasta w miarę rozwoju przemysłu oraz stale rozwijającej się motoryzacji, szczególnie w dużych ośrodkach miejskich.

W niektórych gałęziach przemysłu, a szczególnie w elektrotechnice i elektronice, stosowanie powłok kadmowych wynika ze specyficznych własności obrabianych elementów.

Dzięki dużej głębokości kąpeli cyjankowych kadmowanie zaleca się przy pokrywaniu elementów o skomplikowanych kształtach, np. wirników i statorów kondensatorów obrotowych, przedmiotów tłoczonych o dużych wgłębieniach itp. Dobra lutowność kadmu umożliwia w niektórych przypadkach zastępowanie powłok srebrnych kadmowymi, np. na końcówkach lutowniczych, pod warunkiem, że większy opór właściwy kadmu niż srebra nie spowoduje pogorszenia jakości działania sprzętu.

Kadm częściej od cynku jest stosowany do ochrony stali wytrzymałościowych, gdyż galwaniczne kadmowanie powoduje mniejsze nawodorowanie stali niż cynkowanie w kąpeli tego samego typu.

W niektórych przypadkach kadm nakłada się na elementy ze stopów miedzi, stali nierdzewnej oraz na tytan w celu uniknięcia korozji stykowej, występującej przy kontakcie tych metali z aluminium, stopami aluminium i stopami magnezu. Stąd też wynika rozpowszechnienie procesu kadmowania w przemyśle lotniczym.

Toksyczne własności kadmu i jego soli oraz wysoka cena tego metalu są przyczynami obserwowanego w latach siedemdziesiątych stopniowego ograniczania stosowania procesu kadmowania. Okazało się, że w wielu przypadkach możliwe jest zastąpienie powłok kadmowych przez cynkowanie. W każdym razie decyzję o stosowaniu powłoki kadmowej w produkcji należy poprzedzić szczegółową analizą techniczno-ekonomiczną.

d. Typy kąpeli i technologie osadzania powłok kadmowych

Kąpiele cyjankowe

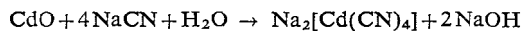
Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Kąpiele cyjankowe do osadzania powłok kadmowych są powszechnie stosowane w galwanotechnice pomimo niewątpliwych wad wynikających z użycia kłopotliwych związków cyjankowych. Obecność tych związków w kąpeli wymaga stosowania wentylacji wywiewno-nawiewnej oraz dość skomplikowanej technologii neutralizacji ścieków zawierających cyjanki. Podraża to w sposób oczywisty zarówno koszt inwestycji, jak i koszty eksploatacji. Jednak jakość powłok kadmowych uzyskanych z kąpeli cyjankowych jest bezdyskusyjna w stosunku do jakości powłok uzyskanych z kąpeli siarczano-

wych lub fluoroboranowych. Kąpiele cyjankowe, analogicznie jak przy cynkowaniu, srebrzeniu, miedziowaniu itp., charakteryzują się dużą głębokością oraz równomiernym rozkładem powłoki na katodzie. Uzyskiwane powłoki są jasne, zwarte, elastyczne, dobrze przyczepne do podłoża, a w obecności pewnych substancji błyszczące.

Powyzsze własności omawianej kąpeli wynikają z obecności kompleksowego związku kadmu z cyjankiem sodowym (cyjanokadmianu sodowego).

W odróżnieniu od prostych soli kadmowych polaryzacja w roztworach cyjankowych jest odpowiednio większa. Cyjanokadmian sodowy jest głównym nośnikiem metalu w kąpeli. Powstaje w wyniku działania odpowiedniej ilości cyjanku sodowego na określoną sól kadmową lub jego tlenek albo wodorotlenek



Otrzymana sól kompleksowa kadmu z cyjankiem jest dobrze rozpuszczalna w wodzie.

Stężenie kadmu w kąpeli wywiera zasadniczy wpływ na dopuszczalną katodową gęstość prądu — większym stężeniom kadmu w kąpeli odpowiadają większe dopuszczalne katodowe gęstości prądu. Graniczna ilość kadmu w kąpeli wynosi 50 g/l, a przy większych zawartościach uzyskuje się powłoki szare i grubokrystaliczne. Występuje tu zjawisko zmiany kierunku wzrostu kryształów. Następuje zmniejszenie szybkości powstawania zarodków krystalicznych wzdłuż powierzchni katody, z jednoczesnym zwiększeniem szybkości wzrostu kryształów w kierunku prostopadłym do powierzchni katody.

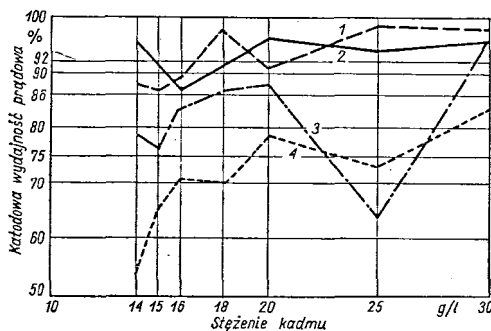
Jako dolną granicę stężenia kadmu w kąpeli przyjmuje się 15 g/l. Pomimo tak dużej rozpiętości stężenia kadmu w kąpeli w praktyce stosowane są dwa zakresy

15—20 g/l dla kąpeli, w których jest mała katodowa gęstość prądu (np. dla kielichów lub bębnow),

30—35 g/l dla kąpeli szybkosprawnych.

Należy wyjaśnić, że stosowanie kąpeli o większej zawartości kadmu (powyżej 35 g/l) nie ma uzasadnienia ekonomicznego; nieco wyższa wydajność prądu w przypadku kąpeli bardziej stężonej jest w rażącej dysproporcji do strat wynikających z wynoszenia kąpeli wraz z obrabianymi przedmiotami. Wpływ stężenia kadmu na katodową wydajność prądową przedstawiono na rys. 10-3.

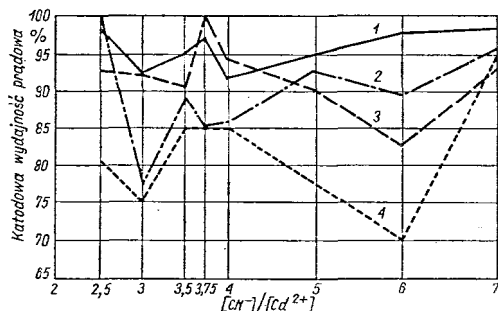
Cyjank sodowy występuje w kąpielach do kadmowania w postaci związanej — jako sól kompleksowa (cyjanokadmian sodowy) oraz



Rys. 10-3. Wpływ stężenia kadmu na katodową wydajność prądową przy różnych gęstościach prądu [4]
1 — 1A/dm², 2 — 2A/dm², 3 — 3A/dm², 4 — 5A/dm²

niezwiązanej — jako tzw. wolny cyjanek. Zadaniem tego ostatniego jest zapewnienie rozpuszczalności anod, polepszenia wgłębności i przewodności kąpeli oraz drobnokryształicznej struktury powłoki.

Małym zawartościom wolnego cyjanu (15 g/l) odpowiada mała rozpuszczalność anod, a nawet możliwość ich pasywacji, mała wgłębność oraz zła struktura powłoki, natomiast bardzo dobra wydajność prądowa. W miarę wzrostu stężenia wolnego cyjanu rozpuszczalność anod, wgłębność kąpeli oraz struktura powłoki ulega znacznej poprawie. Przy granicznych zawartościach wolnego cyjanu (100 g/l) istnieje niebezpieczeństwo uzyskania powłok specherzonych, źle przyczepnych do podłoża. Należy również zwrócić uwagę na rozpuszczalność anod, które — niezależnie od działania prądu stałego — są trawione w sposób chemiczny przez odpowiednio stężony cyjanek sodowy. Prowadzi to do gwałtownego wzrostu zawartości metalu w kąpeli.



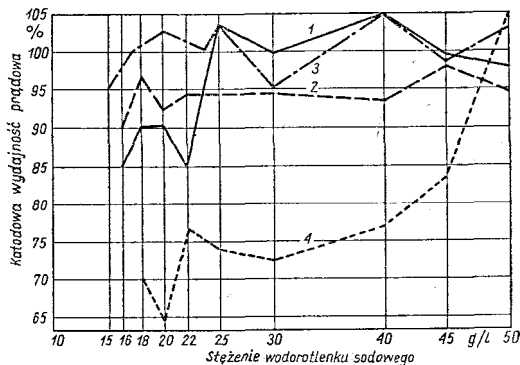
Rys. 10-4. Wpływ stężenia $[CN^-]/[Cd^{2+}]$ na katodową wydajność prądową przy różnych gęstościach prądu [4]
1 — 1A/dm², 2 — 2A/dm², 3 — 3A/dm², 4 — 5A/dm²

Wpływ stężenia cyjanu na katodową wydajność prądową przedstawiono na rys. 10-4. Jak widać z wykresu, najkorzystniejszą wydajność prądową uzyskuje się, gdy

$$M_{CN} = \frac{NaCN_{całk}}{Cd} = 3,75$$

Soderberg i Westbrook ustalili optymalną wartość modułu jako $3,75 \pm 0,4$. Należy podkreślić, że przy stężeniu całkowitego cyjanu wynikającym z podanego powyżej modułu uzyskiwane powłoki katodowe są zwarte i jasne, a rozpuszczalność anod prawidłowa.

W kąpielach cyjankowych występuje również wodorotlenek sodowy. W odróżnieniu od cyjankowych kąpeli do cynkowania wodorotlenek sodowy nie tworzy soli kompleksowych z kadmem ze względu na nierozpuszczalność wodorotlenku kadmowego w NaOH. Jednak określona zawartość wodorotlenku sodowego w kąpeli jest niezbędna. Na rys. 10-5 przedstawiono wpływ stężenia NaOH na

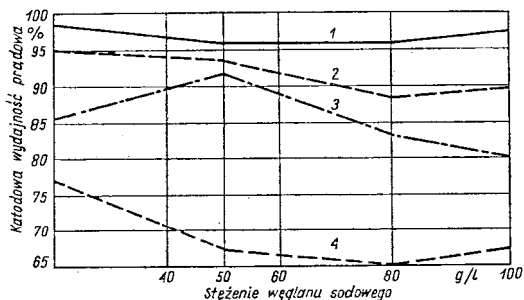


Rys. 10-5. Wpływ stężenia wodorotlenku sodowego na katodową wydajność prądową przy różnych gęstościach prądu [4]
1 — 1 A/dm², 2 — 2 A/dm², 3 — 3 A/dm², 4 — 5 A/dm²

katodową wydajność prądową. Wydajność powyżej 100% związana jest z wbudowywaniem się innych pierwiastków w powłokę. Do zalet obecności NaOH w kąpeli należy zaliczyć polepszenie przewodności kąpeli, możliwość uzyskania alkaliczności kąpeli w granicach pH 12—13, przy których uzyskuje się gładkie i jasne powłoki, oraz stabilizację cyjanu sodowego (wiązaną z powietrzem). Stosowane stężenie NaOH w kąpielach wynosi 10—25 g/l.

Wpływ węglanu sodowego w ilościach 10—15 g/l na proces osadzania powłok kadmowych jest różnie interpretowany przez poszczególnych badaczy. Większość autorów wyraża zgodną opinię, że w podanych po-

wyżej stężeniach węglan sodowy wywiera nieznaczny wpływ na katodową wydajność prądową (rys. 10-6). Jednak gdy stężenie



Rys. 10-6. Wpływ stężenia węglanu sodowego na katodową wydajność prądową przy różnych gęstościach prądu [4]
1 — 1A/dm², 2 — 2A/dm², 3 — 3A/dm², 4 — 5A/dm²

Na₂CO₃ przekroczy 50 g/l, obserwuje się znaczne pogorszenie pracy kąpeli wyrażające się spadkiem wydajności prądowej, jej przewodności i wgłębności, pogarsza się również struktura powłoki (powłoka jest gruboziarnista). Biorąc pod uwagę, że pewna ilość węglanów zostaje wprowadzona do kąpeli jako zanieczyszczenie wodorotlenku i cyjanku sodowego oraz w czasie eksploatacji kąpeli, stężenie Na₂CO₃ będzie stale wzrastać (rozkład cyjanków oraz wiązanie CO₂ z powietrza przez NaOH), przy sporządzaniu więc nowej kąpeli do kadmowania wprowadzanie węglanu sodowego do roztworu jako odrębnego składnika jest niecelowe.

Niezależnie od wyżej wymienionych składników kąpeli (określanych zazwyczaj jako podstawowe) bardzo często wprowadzane są różne związki chemiczne w celu poprawy jakości powłok kadmowych, a mianowicie uzyskiwania powłok gładkich, półbłyszczących lub błyszczących.

Kąpiele zawierające określone dodatki mogą mieć większą wgłębność, a uzyskane z nich powłoki charakteryzują się większą twardością, lepszą odpornością korozyjną, a w przypadku powłok błyszczących — również wysoką estetyką.

Dodatki wprowadzane do kąpeli można podzielić na dwie zasadnicze grupy

1) związki nieorganiczne — sole niklu, kobaltu, glinu, molibdenu itp.,

2) związki organiczne — sole sodowe sulfonowanych olejów, np. rycynowego lub alizarynowego, peptony, proteidy, aldehydy aromatyczne, jak heliotropina, wanilina itp.

Ze związków nieorganicznych najczęściej stosowany jest siarczan niklawy w ilości 1—2 g/l. Powłoki uzyskane w jego obecności są jasne i gładkie oraz nieco twardsze od zwykłych — prawdopodobnie nikiel wspólnie z kadmem w budowę się w powłokę.

Z dodatków organicznych na szczególną uwagę zasługuje sulfonowany olej rycynowy, znajdujący się w handlu pod nazwą oleju tureckiego lub oleju czerwieni tureckiej, jako tani dodatek do kąpeli kadmowych. Uzyskane w takiej kąpeli powłoki są błyszczące, zwarte, zachowują przez dłuższy czas zdolność lutowania, są odporne na korozję. Stwierdzono również dodatni wpływ oleju tureckiego na polepszenie wgłębności kąpeli.

Istotną zaletą oleju tureckiego jest to, że jest on bardzo trwały, zużywa się minimalnie, produkty zaś jego rozkładu w zasadzie nie zanieczyszczają chemicznie kąpeli, gdyż wydzielają się w postaci galaretowatej zawiesiny na powierzchni kąpeli. W handlu znajdują się dwa gatunki oleju tureckiego — G i W; do celów galwanicznych najlepiej nadaje się gatunek W.

Z innych dodatków blaskotwórczych należy wymienić aldehydy aromatyczne, jak wspomniana już heliotropina, wanilina lub aldehyd salicylowy, które wprowadzone do kąpeli w postaci produktu reakcji z wodorosiarczynem sodowym zwiększają połysk kąpeli. Jednak z uwagi na wysoki koszt wspomnianych aldehydów oraz ich małą trwałość w kąpeli (reakcja z NaOH) stosowanie tego rodzaju dodatków blaskotwórczych jest z punktu widzenia ekonomicznego nieuzasadnione.

Skład i parametry pracy kąpeli

Typowe składy kąpeli do kadmowania podano w tabl. 10-2. Kąpiel 1 daje powłoki

Tablica 10-2. Kąpiele cyjankowe do kadmowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele		
	1	2	3
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
cyjank kadmowy	47—50	40	—
cyjank sodowy	90—95	60	110
tlenek kadmowy	—	—	20
wodorotlenek sodowy	10—15	15	15—20
siarczan niklawy	1—1,5	0,5	0,3
olej turecki	12	—	—
<i>Parametry pracy</i>			
napięcie, V	2—4	2—4	10—12
gęstość prądu, A/dm ²	1—4	1—3	—
temperatura, °C	20—30	20—30	20—25

blyszczące, natomiast kąpiel 2 — półmatowe z jedwabistym połyskiem. Kąpiel 3 jest przeznaczona do kadmowania w bębnoch lub kielichach; uzyskiwane z niej powłoki są jedwabiste; dla polepszenia połysku można ją uzupełnić dodatkiem oleju tureckiego w ilości 6—8 g/l.

Jak widać z danych w tabl. 10-2, bardziej stężonym roztworom odpowiadają odpowiednio większe gęstości prądu. Jest zrozumiałe, że dla bębnow i kielichów stosowanie większych stężeń Cd w kąpeli jest nieuzasadnione.

We wszystkich przypadkach utrzymuje się temperaturę otoczenia lub nieco podwyższoną. Jako górną granicę dopuszczalnej temperatury przyjmuje się 35°C, gdyż powyżej tej temperatury istnieje niebezpieczeństwo uzyskania powłok matowych i ciemnych oraz zmniejszenie głębokości kąpeli. Dlatego urządzenia bębnowe powinny być doskonale chłodzone.

Mieszanie kąpeli w wannach stacjonarnych tylko w minimalnym stopniu poprawia parametry pracy kąpeli. Z uwagi na wysoką katodową wydajność prądową, dobrą przewodność oraz doskonały rozdział prądu na katodzie prawidłowe powłoki uzyskuje się bez konieczności stosowania mieszania kąpeli.

Przygotowywanie, konserwacja i regeneracja kąpeli

Kąpiele cyjankowe do kadmowania mogą być sporządzane z różnych soli kadmowych. Najczęściej stosuje się cyjanek kadmowy, cyjanokadnian sodowy, rzadziej tlenek lub siarczan kadmowy. Dwa ostatnie związki w reakcji z cyjankiem sodowym dają produkty uboczne — wodorotlenek sodowy i siarczan sodowy.

Kąpiel sporządza się w wannie stalowej podgrzewanej i doskonale wentylowanej. Odmierza się wodę destylowaną (3/4 objętości kąpeli), podgrzewa do temperatury ok. 50°C i dodaje cyjanek sodowy (zachować środki ostrożności). Po rozpuszczeniu cyjanku sodowego do ciepłego roztworu wprowadza się małymi dawkami cyjanek kadmowy przy ciągłym mieszaniu. Rozpuszczanie przebiega szybko. W osobnych naczyniach rozpuszcza się wodorotlenek sodowy i siarczan nikławy, roztwory te łączy się z roztworem podstawowym. Po odstaniu i ochłodzeniu kąpiel filtruje się do wanny roboczej.

Olej turecki dodaje się do kąpeli po uprzednim rozcieńczeniu go wodą destylowaną w stosunku 1:4. W przypadku występowania w nim zawiesiny należy go przed rozcieńczeniem

przefiltrować przez watę szklaną lub apteczną. Roztwór oleju wprowadza się do kąpeli cienkim strumieniem przy ciągłym mieszaniu. Ewentualny galaretowaty kożuch pływający na powierzchni kąpeli należy bezwzględnie usunąć. Produkowany w kraju olej turecki nie zawsze odpowiada pod względem czystości i powtarzalności własności celom galwanotechnicznym. Dlatego wskazane jest próbkę z każdej nowej dostawy oleju sprawdzić na działanie blaskotwórcze, np. w komórce Hul-la.

Najczęściej świeżo sporządzona kąpiel wymaga wstępnego przeparowania. Powyższy zabieg wykonuje się, stosując katody z blachy stalowej o dużej powierzchni, przy czym gęstość prądu wynosi 0,2—0,3 A/dm², czas 4—8 h, w razie potrzeby nieco dłuższy, aż do uzyskania gładkich i błyszczących powłok kadmowych. Metodę tę stosuje się również w czasie eksploatacji kąpeli, gdy ilość zanieczyszczeń szkodliwymi metalami (z anod i z soli) osiągnie taką wartość, przy której uzyskiwane powłoki kadmowe będą wadliwe (ciemne, matowe i źle przyczepne).

Westbrook [11] zwraca szczególną uwagę na następujące metale: srebro, ołów, cyna, antymon, arsen i tal. Szkodliwość wymienionych pierwiastków występuje już przy ich zawartości 0,05% (Ag+Pb+Sn) lub 0,005% (Sb+As+Tl) w stosunku do zawartości kadmu.

Należy jednak podkreślić, że metodę przeparowania kąpeli na katodach stalowych trzeba traktować jako ostateczność z uwagi na straty cennego materiału, jakim jest kadm. Z tego względu sole oraz anody powinny być bezwzględnie czyste, a proces technologiczny należy prowadzić w taki sposób, aby do kąpeli nie przedostawały się jakiegokolwiek przypadkowe zanieczyszczenia. Dotyczy to między innymi związków chromu sześciowartościowego, który może przechodzić do kąpeli z warstewek pasywnych znajdujących się na powierzchni zawieszek (uprzednio nieodciągniętych).

Pewne możliwości usunięcia zanieczyszczeń, zresztą bardzo ograniczone, ze względu na wartości iloczynów rozpuszczalności siarczku kadmowego i wymienionych powyżej pierwiastków, daje traktowanie kąpeli siarczkiem sodowym. W ten sposób można z kąpeli usunąć ołów.

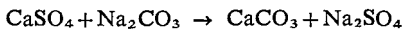
Wykorzystując redukująco-adsorpcyjne działanie pyłu kadmu lub cynku można także usunąć szkodliwe metale z kąpeli, jednak metoda ta jest kłopotliwa — wymaga stosowania bardzo wydajnych filtrów.

Chrom sześciowartościowy, powodujący plamistość powłok, redukuje się przez wprowadzenie do kąpeli $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (podsiarczynu sodowego) w ilości 0,2—0,5 g/l.

Gromadząc się w kąpeli węglan sodowy można usunąć przez

1) oziębienie kąpeli do temp. 0°C; w tej temperaturze wydzielają się wyłącznie kryształy $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a przy dużym zanieczyszczeniu kąpeli żelazem — również $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

2) wytrącanie osadów węglanu wapniowego



Tworzący się siarczan sodowy w małych ilościach (do 50 g/l) nie ma ujemnego wpływu na pracę kąpeli.

Zanieczyszczenia typu organicznego usuwa się poprzez dodanie węgla aktywnego w ilości 2 g/l i następną filtrację.

Niezależnie od usuwania szkodliwych dla pracy kąpeli związków chemicznych istnieje również konieczność uzupełniania kąpeli w brakujące składniki. W tym celu wykonuje się analizy ilościowe w następujących okresach: kadm i cyjanki oznacza się raz na tydzień, wodorotlenek sodowy oznacza się raz na 2 tygodnie, a węglany raz na 3 miesiące.

Zawartość soli niklawych oraz dodatków organicznych oznacza się w komórce Hull'a.

Urządzenia i oprzyrządowanie

Wanny do kadmowania powinny być wykładane twardą gumą, w ostateczności winidurem lub szkłem zbrojonym. Ze względu na wydzielający się w czasie procesu wodór należy stosować wentylację brzegową. Wanny zasilane prądem stałym z prostownika o możliwie płynnej regulacji napięcia i natężenia. Urządzenia bębnowe powinny być zaopatrzone w instalację chłodzącą kąpiel. Zarówno wanny jak i urządzenia bębnowe należy izolować od podłogi galwanizerni przez ustawienie ich na odpowiednich izolatorach porcelanowych.

Kąpiele bezcyjankowe

Występujące w ostatnich latach tendencje w galwanotechnice związane ze wzmożoną ochroną środowiska naturalnego człowieka wywołały wzrost zainteresowania kąpielami bezcyjankowymi. Opracowano wiele technologii kadmowania z różnego typu kąpeli kwaśnych, np. siarczanowych, chlorkowych, fluoroboranowych. Składy tych kąpeli oparte są z reguły na odpowiednio dobranych zesta-

wach dodatków blaskotwórczych, zwykle związków organicznych o złożonej budowie, będących przedmiotami zastrzeżeń patentowych. Należy jednak zaznaczyć, że kąpiele te nie znalazły szerszego rozpowszechnienia w przemyśle, gdyż ich własności użytkowe, takie jak wgłębność, odporność na zanieczyszczenia, łatwość prowadzenia i kontroli, zwykle nie dorównują kąpielom cyjankowym.

Ze względu na prawie stuprocentową katodową wydajność prądową niektórych kąpeli bezcyjankowych do kadmowania (np. fluoroboranowej i chlorkowej) są one czasem stosowane do kadmowania stali wytrzymałościowych w celu zmniejszenia nawodorowania podłoża.

Przeгляд własności kąpeli bezcyjankowych do kadmowania można znaleźć w literaturze [5—7].

Kąpiel siarczanowa

Głównym składnikiem kąpeli siarczanowej do kadmowania jest siarczan kadmowy. W skład kąpeli wchodzi również związki buforujące i zwiększające przewodność elektryczną kąpeli. Jako substancje dodatkowe zwiększające gładkość i połysk powłok stosuje się np. sulfonowane związki aromatyczne, fenol, żelatynę, tiomocznik i jego pochodne. Opisy własności kąpeli siarczanowych do kadmowania można znaleźć m.in. w pracach [8 i 9].

Tablica 10-3. Skład i parametry pracy kąpeli siarczanowych do kadmowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele	
	1	2
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>		
siarczan kadmowy	50	110
kwas siarkowy	50	—
chlerek sodowy	—	5
kwas borowy	—	30
żelatyna	10	10
sulfonowany naftalen	5	—
<i>Parametry pracy</i>		
pH	2,0—2,5	5,0—5,5
gęstość prądu, A/dm ²	1,5—2,0	1—2
temperatura, °C	20	do 40

W tablicy 10-3 podano skład i parametry pracy kąpeli siarczanowych, zaczerpnięte z literatury radzieckiej [10].

Kąpiele siarczanowe do kadmowania charakteryzują się dobrą wgłębnością i zdolnością krycia. Jakość otrzymywanych powłok nie dorównuje jednak jakości powłok wytwarzanych w kąpielach cyjankowych.

Kąpiel fluoroboranowa

Kąpiele fluoroboranowe do kadmowania otrzymywane z fluoroboranu kadmowego zawierają zwykle fluoroboran amonowy, kwas borowy i dodatki organiczne rozjaśniające powłokę i zwiększające połysk, np. sulfonaftalen, kofeinę, pepton i in.

Poniżej podano typowy skład kąpeli fluoroboranowej i parametry pracy wg Walke-
ra [5].

Skład kąpeli, g/l	
fluoroboran kadmowy	240
fluoroboran amonowy	90
kwas borowy	23
pH	3,0—3,5

Parametry pracy	
katodowa gęstość prądu	3,2—6,5 A/dm ²
temperatura	20—30°C

Główną zaletą kąpeli fluoroboranowej do kadmowania jest prawie stuprocentowa wydajność prądowa, co praktycznie eliminuje zjawisko nawodorowania podłoża w czasie osadzania powłoki. Kąpiele fluoroboranowe są trwałe i umożliwiają stosowanie dość dużych gęstości prądu.

Zasadniczą wadą kąpeli fluoroboranowej jest jej mała głębokość, co utrudnia stosowanie w przypadku elementów o złożonym kształcie.

Kąpiele aminosiarczanowe i aminochlorkowe

Kąpiele aminochlorkowe i aminosiarczanowe otrzymuje się przez rozpuszczenie chlor-

Tablica 10-4. Skład i parametry pracy kąpeli aminowych do kadmowania

Składniki i parametry pracy	Kąpiele		
	1	2	3
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
tlenek kadmowy	30	—	—
siarczan kadmowy	—	25	—
chlerek kadmowy	—	—	50
siarczan amonowy	300	200	—
chlerek amonowy	—	—	300
kwas siarkowy	—	5	—
kwas borowy	20	—	—
dodatek ZW	2	—	—
dodatek KN-1	—	3	—
dodatek KB-1	—	2	—
klej	—	—	5
chloroanilina	—	—	5
<i>Parametry pracy</i>			
gęstość prądu, A/dm ²	0,8	3—5	0,5—4,0
temperatura, °C	40	18—30	25—35

ku lub siarczaniu kadmowego w roztworze chlorku lub siarczaniu amonowego. Również w tym przypadku warunkiem otrzymania jakościowo dobrych powłok jest obecność w kąpeli odpowiednich substancji dodatkowych. W tabl. 10-4 podano skład i parametry pracy kilku kąpeli tego typu. Kąpiel 1 nadaje się wyłącznie do pokrywania drobnicy, natomiast kąpiel 2 do pokrywania na zawieszkach. Dodatek ZW składa się z 17 cz.wag. dekstryny+3 cz.wag. fluoresceiny. Dodatki KB-1 i KN-1 produkuje Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Wadą kąpeli aminowych jest obecność jonów amonowych w ściekach oraz duża agresywność korozyjna w przypadku kąpeli aminochlorkowych. Do zalet tych kąpeli zalicza się stabilność, dobrą głębokość i prawie stuprocentową wydajność prądową.

e. Anody

Anody stosowane do kadmowania powinny być dużej czystości; zawartość czystego kadmu nie może być mniejsza niż 99,99%. Stosowanie anod o mniejszej zawartości Cd powoduje zaburzenia w eksploatacji kąpeli. Konieczność cyklicznego przepracowywania kąpeli w celu wydzielenia zanieczyszczeń na katodach pomocniczych związana jest ze stratami tego cennego metalu.

Anody stosuje się w postaci blach walcowanych. Umieszczenie anod w workach z tkaniny z polichlorku winylu zaleca się wyłącznie dla kąpeli siarczanowych. Stosowanie anod pomocniczych nierozpuszczalnych w kąpeli nie jest wskazane z uwagi na przyspieszony rozkład cyjanoków i szybkie wzbogacanie się kąpeli w węglany.

f. Wykańczanie powłok kadmowych

Pokadmowane przedmioty należy płukać w wodzie bieżącej, stosując płukanie wielostopniowe. Powłoki błyszczące lub półbłyszczące należy płukać w wodzie cieplej (do temp. 50°C), ale nie gorącej, gdyż woda gorąca powoduje ich szybkie matowienie.

Po dokładnym wypłukaniu powłoki kadmowe należy rozjaśnić. Najprostszym roztworem rozjaśniającym jest 1-proc. HNO₃, jednak jego zastosowanie jest warunkowane nieobecnością w kąpeli kadmowej jonów niklu, kobaltu i miedzi.

Tablica 10-5. Wady powłok kadmowych, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania

Rodzaj	Przyczyny	Sposób usuwania wad
Wadliwa przyczepność powłoki do podłoża	1) wadliwa obróbka wstępna 2) za duże stężenie wolnych cyjanków*) 3) za duża gęstość prądu	1) sprawdzić jakość odtłuszczenia i trawienia 2) kąpiel rozcieńczyć, uzupełnić pozostałe składniki wg receptury*) 3) obniżyć natężenie prądu
Powłoki są szare, chropowate, szczególnie w obszarze małych gęstości prądu	kąpiel zanieczyszczona szkodliwymi metalami	kąpiel przeprocować prądem o katodowej gęstości 0,2—0,3 A/dm ² , stosując katody pomocnicze
Mniejsza głębokość kąpeli	1) za małe stężenie wolnych cyjanków*) 2) za wysoka temperatura	1) wykonać analizę NaCN, uzupełnić brakującą ilość*) 2) obniżyć temperaturę
Kąpiel wykazuje tendencję do szybkiego wzbogacania się w kadm	1) za wysoka temperatura 2) za duże stężenie wolnych cyjanków*) 3) za duża powierzchnia anod 4) kąpiel chemicznie trawi anody	1) obniżyć temperaturę 2) kąpiel rozcieńczyć, uzupełnić pozostałe składniki wg receptury*) 3) zmniejszyć liczbę anod w wannie 4) usunąć anody z kąpeli w czasie przerwy
Powłoki są ciemne, plamiste, ostre*)	za duża zawartość węglanów*)	kąpiel wymrozić lub wytrącić węglany siarczanem wapniowym*)
Powłoki błyszczące uzyskuje się w wąskim przedziale*) gęstości prądu katodowych	1) wyczerpany dodatek blaskotwórczy*) 2) za małe stężenie NaOH*)	1) ustalić za pomocą komórki Hulla niezbędną ilość dodatku do uzupełnienia*) 2) uzupełnić brakującą ilość*)
Powłoki są słabo przyczepne i kruche	kąpiel zanieczyszczona związkami organicznymi	kąpiel przełączyć do zapasowego zbiornika, dodać 2—3 g/l węgla aktywnego i po 2—3 h filtrować do wanny roboczej
Zbyt wolny przyrost powłok w stosunku do określonej katodowej gęstości prądu	1) za niska temperatura kąpeli 2) wadliwy skład kąpeli	1) ogrzać kąpiel do temperatury określonej recepturą 2) skorygować stężenia poszczególnych składników
Powłoki są gruboziarniste	1) za małe stężenie wolnych cyjanków*) 2) za duże stężenie kadmu 3) za wysoka temperatura kąpeli 4) wyczerpane dodatki koloidalne2**)	1) wykonać analizę NaCN, uzupełnić wg receptury*) 2) kąpiel rozcieńczyć, uzupełnić pozostałe składniki 3) obniżyć temperaturę kąpeli 4) uzupełnić dodatki koloidalne2**)
Na powierzchni powłoki kadmowej występują białe proszkowate naloty2**)	za duża wartość pH kąpeli2**)	obniżyć wartość pH dodatkiem 50-proc. H ₂ SO ₄
Powłoki błyszczące matowieją w czasie płukania	za wysoka temperatura wody płuczącej	obniżyć temperaturę wody do 50°C lub niżej
Tęczowe plamy na powierzchni powstają w czasie rozjaśniania w roztworze CrO ₃	za duża zawartość kwasu siarkowego	nadmiar H ₂ SO ₄ , zobojętnić określoną ilością węgla barowego

*) Opis dotyczy wyłącznie kąpeli cyjankowej.

2**) Opis dotyczy wyłącznie kąpeli siarczanowej.

Ponieważ większość kąpielii zawiera nikiel, poleca się następujący skład roztworu do rozjaśniania:

CrO ₃	100 g/l
H ₂ SO ₄ (d = 1,84)	1 ml/l

Powłoki kadmowe przeznaczone do lutowania powinny być po rozjaśnieniu aktywowane w 1—3-proc. roztworze HCl w ciągu paru sekund, a następnie dokładnie płukane i suszone.

Dla uzyskania wysokiej odporności korozyjnej powłoki kadmowe należy chromianować w roztworach zawierających Cr(VI). Przed chromianowaniem zaleca się wygrzewanie pokadmowych przedmiotów stalowych w temp. 150—180°C w ciągu 2—3 h w celu usunięcia zaabsorbowanego wodoru. Natomiast niewskazane jest wygrzewanie, jeżeli kadmowaniu podane były przedmioty stalowe uprzednio lutowane. Wskutek dyfuzji kadmu do stopu Pb-Sn tworzą się niskotopliwe pseudostopy; w temperaturze ok. 140°C obserwuje się płynięcie powłoki kadmowej.

g. Usuwanie wadliwych powłok kadmowych

Wadliwie osadzone powłoki można usunąć ze stali lub mosiądzu, stosując chemiczne rozpuszczanie kadmu w 10—12-proc. roztworze azotanu amonowego. Powłoki kadmowe na stali można zdejmować elektrolitycznie anodowo w roztworze zawierającym NaCN 100 g/l

i NaOH 15 g/l przy napięciu 6 V, w temperaturze otoczenia. Jeżeli podłoże stanowi aluminium, powłoki rozpuszcza się w stężonym kwasie azotowym rozcieńczonym wodą w stosunku 1:1. W tym przypadku równocześnie rozpuszcza się cynk i miedź wchodzące najczęściej w skład podwarstwy.

Po usunięciu wadliwej powłoki przedmioty płucze się, odtłuszcza, aktywuje i ponownie poddaje procesowi kadmowania.

h. Wady powłok i ich usuwanie

Wady powłok kadmowych, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania podano w tabl. 10-5.

Literatura

1. Garter V. E.: *Met. Finishing* (London) 1972, 18, 304.
2. Biestek T.: *Metal Finishing* 1970, 68 (4) 48.
3. Biestek T.: *Prace IMP* 1958, 7 (26) 89.
4. Ades L.: *Corrosion et Anticorrosion* 1961, 9 (6) 185.
5. Walker R.: *Metal Finishing* 1974, 73 (1), 59.
6. Tomassi P.: *Powłoki Ochronne* 1976, (6), 11.
7. *Metal Finishing Plant and Processes* 1974, 10 (2) 59.
8. Weber J. A., Tomassi P.: *Powłoki Ochronne* 1978, (4/5) 27.
9. Mechura J.: *Koroze a Ochrana Materiálu* 1979, 23 (3) 51.
10. Семерюк В. И., Эмельяненко Г. А.: *Вестник Машиностроения* 1962, 47, 7, 42, 43.
11. Westbrook L. R.: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1929, 55, 333.

Rozdział 11

Miedziowanie

doc. dr inż. Teresa Biestek

a. Własności miedzi i powłok miedzianych	213
b. Zastosowanie powłok miedzianych	214
c. Typy kąpeli i technologie miedziowania	214
Kąpiele cyjankowe	215
Kąpiele siarczanowe	221
Inne typy kąpeli do miedziowania	225
d. Przykładowa technologia miedziowania odlewów ciśnieniowych ze stopów cynku (ZnAl)	226
e. Koszty osadzania powłoki	227
f. Sole stosowane do miedziowania	227
g. Anody	227
h. Usuwanie wadliwych powłok miedzianych	230
i. Nieprawidłowości w pracy kąpeli, wady powłok, ich przyczyny i usuwanie	230
Literatura	232

a. Własności miedzi i powłok miedzianych

Miedź jest metalem o barwie czerwonawej, krystalizuje na ogół w układzie regularnym, niekiedy tworzy kryształy oktaedryczne. Podstawowe własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne miedzi podano w tabl. 11-1.

Przyjmując, że metal jest tym szlachetniejszy, im w większym stopniu obszar jego odporności nakłada się na obszar trwałości wody (oznaczony na rys. 11-1 liniami przerywanymi *a* i *b*), miedź można uznać za metal stosunkowo szlachetny. Jednak wykazuje ona odporność w podanych na rysunku zakresach tylko w przypadku braku substancji kom-

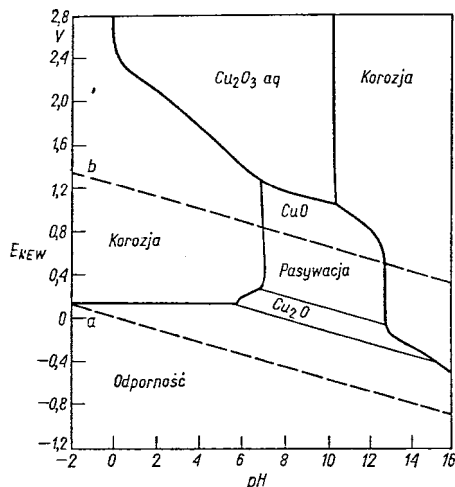
Tablica 11-1. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne miedzi

Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartośćowości	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg · °C)	Przewodność elektryczna właściwa w temp. 20°C S/m	Równoważnik elektrochemiczny g/(A · h)	Twardość HB miedzi elektrolitycznej kg/mm ²	Potencjał normalny V
29	63,546	I, II	8,96	1083	0,3860	$59,4 \cdot 10^{-6}$	Cu ⁺ 2,371 Cu ²⁺ 1,186	40—150	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$ +0,375

Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji miedzi w temp. 25° w przypadku pasywacji warstewkami Cu₂O, CuO i Cu₂O₃ podano na rys. 11-1 [1].

pleksotwórczych, jak cyjanki i amoniak, które rozszerzają obszary korozji miedzi.

Istnienie dwóch obszarów korozji (rys. 11-1) wskazuje, że roztwory kwaśne i silnie zasado-



Rys. 11-1. Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji miedzi w temp. 25°C, w przypadku pasywacji warstewkami Cu_2O , CuO i Cu_2O_3 , wg Pourbaix [1]

a, b — linie określające równowagę kolejno H^+/H_2 i $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ pod ciśnieniem 1013 hPa

we powodują silną korozję miedzi, ale tylko w obecności utleniacza. W roztworach obojętnych lub lekko alkalicznych zawierających utleniacze zachodzi pasywacja — zahamowanie korozji dzięki tworzeniu tlenków Cu_2O , CuO i Cu_2O_3 .

Powierzchnia miedzi pokrywa się tlenkami również w podwyższonej temperaturze. Tlenki miedzi nie chronią jej przed dalszą korozją w środowiskach bardziej agresywnych.

Szybkość roztwarzania miedzi w roztworach nieorganicznych zależy od rodzaju anionu. Chlorki, związki siarki, amoniak i cyjanki przyspieszają roztwarzanie miedzi. W roztworach cyjanków miedź roztwarza się również z wydzieleniem wodoru przy nieobecności tlenu. Przykładowo szybkość roztwarzania miedzi w 1 M roztworze $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ zawierającym wolnego cyjanku 3 g/l w temp. 20°C wynosi $1,25 \cdot 10^{-5}$ g/(cm²·h) [2]. Ponadto miedź roztwarza się w kwasach utleniających, tj. azotowym, chromowym, a w kwasie siarkowym stężonym przy ogrzewaniu.

Własności elektrolitycznych powłok miedzianych zależą w zasadniczy sposób od warunków osadzania, takich jak rodzaj i skład kąpeli (dodatki), gęstość prądu, temperatura. Na przykład twardość elektrolitycznych powłok miedzianych osadzanych w różnych kąpielach może różnić się w granicach 40 — ok. 200 MPa.

Masa powłoki o grubości 1 μm na powierzchni 1 m² wynosi 8,85—8,92 g.

b. Zastosowanie powłok miedzianych

Elektrolityczne powłoki miedziane osadza się zarówno w celach ochronno-dekoracyjnych — najczęściej jako jedną z warstw wielowarstwowej powłoki miedź-nikiel-chrom — jak i w celach technicznych — jako warstwy ochroniające przed nawęglaniem i azotowaniem, przy produkcji obwodów drukowanych, jako pokrycia walców drukarskich w przemyśle poligraficznym oraz w galwanoplastyce itp.

c. Typy kąpeli i technologie miedziowania

Pierwsze powłoki miedziane otrzymywano jeszcze w starożytności i średniowieczu prawdopodobnie metodą opartą na reakcji wymiany między jonami miedzi i żelaza, zachodzącej przy zanurzeniu żelaza do roztworu siarczanu miedzi. Wzmianki o elektrolitycznym osadzaniu miedzi spotyka się począwszy od 1801 r. [3].

Jako początek rozwoju miedziowania można przyjąć rok 1830, kiedy to Wagner i Jakobi uzyskali powłoki miedziane z roztworów siarczanowych, przy czym wkrótce (1838—1840) powłoki te znalazły praktyczne zastosowania.

Zastosowanie cyjankowych kąpeli do miedziowania, umożliwiających osadzanie powłok miedzianych bezpośrednio na stali, rozpoczęła się opracowaniem przez Elkingtona w 1840 r. pierwszej cyjankowej kąpeli do miedziowania. Następnym usprawnieniem było wprowadzenie kilkanaście lat później winianów (dla intensyfikacji procesu i poprawy rozpuszczalności anod).

Dalsze usprawnienia kąpeli do miedziowania miały na celu zarówno znalezienie nowych typów kąpeli, jak i poprawę własności powłok otrzymywanych z kąpeli cyjankowych i kwaśnych.

Do nowszych typów kąpeli należą przede wszystkim kąpiele: fluoroboranowe, fluorokrzemianowe, sulfaminowe (amidosulfonowe), alkilosulfonianowe, szczawianowe, mrówczanowe, jodkowe, tiosiarczanowe, pirofosforanowe, rodankowe, winianowe, aminowe (z organicznymi aminami) oraz kąpiele zawierające kompleksy kwasu etylenodwuaminoceteroocetowego.

Wymienione typy kąpeli (z nielicznymi wyjątkami) nie znalazły jednak praktycznego zastosowania z różnych względów, jak np. ce-

na chemikaliów, koszty eksploatacji i neutralizacji ścieków, trudności technologiczne.

Obecnie w dalszym ciągu do miedziowania stosuje się w przemyśle głównie dwa zasadnicze typy kąpeli — cyjankowe i kwaśne-siarczanowe, a z uprzednio wymienionych typów, w nieporównywalnie bardziej ograniczonym zakresie — pirofosforanowe, sulfaminowe i fluoroboranowe.

Kąpiele cyjankowe

Kąpiele cyjankowe znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe pomimo toksyczności roztworów i konieczności unieszkodliwiania ścieków oraz związanych z tym wysokich kosztów.

Szerokie zastosowanie kąpeli cyjankowych wynika z takich ich własności, jak

1) możliwość osadzania powłoki miedzianej na metalach mniej szlachetnych, np. na cynku, żelazie itp.;

2) duża węglębność kąpeli i zdolność krycia, co jest bardzo ważne przy pokrywaniu wyrobów o skomplikowanych kształtach,

3) łatwość eksploatacji kąpeli.

Są to kąpiele o bardzo różnym składzie w zależności od przeznaczenia powłoki, jej grubości, warunków pracy, połysku itd. Wśród tych kąpeli rozróżnia się następujące:

Kąpiele cyjankowe do osadzania cienkich warstw miedzi — są to kąpiele o stężeniu cyjanku miedzianego 18—30 g/l; kąpiele te pracują w temperaturze otoczenia lub w podwyższonej, najczęściej przy małej gęstości prądu 0,2—1,0 A/dm².

Kąpiele szybkoosprawne do miedziowania są przeważnie sporządzone z cyjanku miedzianego w ilości 40—120 g/l, cyjanku sodowego lub potasowego oraz takich dodatków, jak np. węglany, wodorotlenki, winiany, cytryniany sodowe lub potasowe. Pracują one w temp. 60—80°, przy gęstościach prądu 1,0—8,0 A/dm².

Kąpiele do miedziowania z połyskiem zawierają te same składniki co kąpiele do szybkoosprawnego miedziowania oraz różnego rodzaju dodatki blaskotwórcze i substancje zwilżające. W zależności od stosowanych dodatków uzyskuje się powłoki o różnym stopniu połysku, który w przeważającej liczbie przypadków jest niższy niż połysk powłok uzyskiwanych z kąpeli kwaśnych do miedziowania z połyskiem, szeroko stosowanych w przemyśle. W celu uzyskania oprócz połysku również wygładzenia można stosować okresową zmianę kierunku prądu (PR — periodic reversal) lub okresowe przerywanie przepływu prądu. Często stosuje się mieszanie kąpeli.

Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Do podstawowych składników wszystkich typów kąpeli cyjankowych zalicza się cyjanek miedziany i cyjanek potasowy lub sodowy, które tworzą rozpuszczalne w wodzie kompleksy [4] — przede wszystkim $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$.

W roztworach o stężeniach odpowiadających typowym kąpielom do miedziowania występuje głównie kompleks $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Nadmiar cyjanku w stosunku do obliczonej stechiometrycznie ilości niezbędnej do utworzenia tego kompleksu określa się umownie jako *wolny cyjanek*.

Równowaga między stężeniem występującego w przewodzie jonu $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ i stężeniami innych jonów kompleksowych ustala się w zależności od parametrów, np. stosunku stężenia miedzi do cyjanku, temperatury, stężenia składników podstawowych kąpeli, stężenia innych soli, wartości pH. Przy dużych stężeniach wolnego cyjanku równowaga przesuwa się w kierunku powstawania jonów $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, a przy małych stężeniach w kierunku tworzenia jonów $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$. W roztworze występują również jony Cu^+ pochodzące z wtórnej dysocjacji anionu kompleksowego $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 3 \text{CN}^-$.

Stężenie wolnych jonów Cu^+ w roztworach cyjankowych jest jednak bardzo małe; np. w roztworze zawierającym $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ 1 mol/l i wolnego KCN 1 mol/l stężenie Cu^+ wynosi $5 \cdot 10^{-29}$ mol/l.

Mechanizm procesu katodowego osadzania miedzi z roztworów cyjankowych był przedmiotem badań wielu autorów, a ich opinie różnią się interpretacją zarówno mechanizmu wydzielania miedzi, jak i charakteru polaryzacji [5—9]. Wiele danych doświadczalnych uzasadnia pogląd, że miedź zostaje „wyrwana” w silnym polu elektrycznym warstwy podwójnej ze zdeformowanego w tych warunkach kompleksu przyciągniętego częścią dodatnią do katody. Z kompleksów bogatszych w cyjanek (obecnych przy większych stężeniach wolnego CN) miedź wydziela się trudniej — przy wyższej polaryzacji.

Wiele danych eksperymentalnych świadczy o tym, że przyczyną wysokiej polaryzacji miedzi w roztworach cyjankowych są zakłócenia zarówno typu stężeniowego, jak i chemicznego [2, 10, 11].

Przypuszcza się [2], że polaryzacja chemiczna (występująca przy małych gęstościach prądu) jest wynikiem tworzenia się warstewki

pasywującej typu $\text{Me}_x(\text{CN})_y(\text{OH})_z$, a polaryzacja stężeniowa spowodowana jest hamowaniem szybkości rozładowania jonów, wynikającym ze zmian stężeń miedzi i cyjanku w warstwie przykatodowej [10]. Uwzględnienia wymaga prawdopodobne występowanie zmian wielkości aktywnej powierzchni elektrody i rzeczywistej gęstości prądu.

Cyjanek miedziawy i inne cyjanki. Cyjanek miedziawy jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się natomiast w cyjankach alkaliów. Ponieważ przy rozpuszczaniu cyjanku miedziawego w roztworze cyjanku potasowego zakłada się, że powstają głównie jony kompleksowe $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, przy obliczaniu ilości cyjanku potasowego niezbędnego do przeprowadzenia do roztworu cyjanku miedziawego należy więc na każdy mol cyjanku miedziawego dodać dwa mole cyjanku sodowego lub potasowego.

Działanie cyjanku potasowego i sodowego jest podobne, ale kompleksy cyjanomiedzino- we powstające w reakcji z cyjankiem potasowym są lepiej rozpuszczalne, a roztwory ich wykazują lepszą przewodność. W praktyce stosowane są kąpiele zawierające sole sodowe, potasowe lub obok siebie sole sodowe i potasowe.

Cyjanek potasowy jest droższy, ale użycie go umożliwia stosowanie większych gęstości prądu niż w przypadku użycia cyjanku sodowego. Wadą KCN w aspekcie pracy kąpeli jest większa rozpuszczalność węglanu potasowego niż sodowego, co praktycznie uniemożliwia usuwanie nadmiernych ilości węglanów przez wymrażanie.

Wolne cyjanki w elektrolicie spełniają następujące zadania: utrzymują one miedź w kompleksie, zapobiegając wydzielaniu się miedzi w obecności mniej szlachetnych metali, regulują rozpuszczalność anod i wywierają wpływ na katodową wydajność prądową.

Ze wzrostem stężenia wolnych cyjanków zwiększa się przewodność kąpeli, polepsza rozpuszczalność anod, ale zmniejsza się wydajność katodowa wydzielania metalu; wzrasta wydzielanie wodoru. W związku z tym niezbędny jest pewien kompromis, w wyniku którego uzyskuje się dostateczne rozpuszczanie anod i wystarczającą przewodność, bez większego spadku wydajności katodowej.

Wodorotlenek sodowy lub potasowy. Wodorotlenki sodowy lub potasowy zwiększają przewodność roztworu, co ma duże znaczenie przede wszystkim w kąpielach szybko- sprawnych. Obecność tych wodorotlenków zwiększa

wgłębność kąpeli i wpływa korzystnie na jakość powłok, poprawiając jednocześnie równomierność rozpuszczania anod.

Węglany. Węglany wpływają na wzrost przewodności kąpeli i obniżenie polaryzacji anodowej oraz w obecności winianów działają buforująco. Niezbyt duże stężenia węglanów nie przeszkadzają w dobrej pracy kąpeli do miedziowania. Większe stężenia węglanów wpływają na pogorszenie jakości powłok, obniżenie wydajności prądu oraz uniemożliwiają stosowanie tak dużych gęstości prądu jak w kąpielach o mniejszej zawartości węglanów. Dopuszczalne stężenie Na_2CO_3 określa się na ok. 60 g/l i K_2CO_3 ok. 80 g/l. Wady stają się zauważalne przy przekroczeniu ilości Na_2CO_3 70—90 g/l i K_2CO_3 90—120 g/l.

Winiany. Winiany są dodawane do kąpeli najczęściej w postaci winianu sodowo-potasowego, tzw. soli Rochelle'a lub Seignette'a. Winiany tworzą kompleksy miedzi z produktami reakcji anodowych. W obecności winianów można stosować małe stężenia cyjanków bez konieczności ograniczania gęstości prądu, gdyż winiany podnoszą rozpuszczalność anod. Katodowe działanie soli Rochelle'a polega na tworzeniu kompleksów z solami zasadowymi powstającymi w warstwie przykatodowej.

Dodatki blaskotwórcze. Do cyjankowych kąpeli do miedziowania z połyskiem stosuje się różne dodatki blaskotwórcze w postaci bądź to pojedynczych związków organicznych, bądź też ich kombinacji.

W licznych patentach [12, 13] jako dodatki blaskotwórcze stosuje się związki nieorganiczne i organiczne, jak seleniny, tiocyjaniany, pochodne acetyleny, alkohole, polialkohol winylowy, aminokwasy, etery alifatyczno-aromatyczne, związki zawierające grupy aldehydowe oraz związki oksoheterocykliczne. Poza tym niektóre patenty zalecają stosowanie związków telluru, talu, antymonu, niklu, kobaltu i selenu. W kąpielach zawierających winiany jako dodatki blaskotwórcze stosuje się m.in. związki ołowiu. Omawiane dodatki nie nadają kąpielom własności wygładzających.

Parametry kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Gęstość prądu. Gęstość prądu jest parametrem, od którego zależy szybkość osadzania i wydajność katodowa, a w przypadku niektórych kąpeli — również połysk i gładkość osadzanych powłok.

Ze wzrostem gęstości prądu zdecydowanie maleje wydajność prądowa kąpeli o małym i średnim stężeniu miedzi. W przypadku kąpeli stężonych, wysokowydajnych — nie obserwuje się tego zjawiska.

Tablica 11-2. Grubość powłok miedzianych (μm) otrzymanych z kąpeli cyjankowych (wydajność 90%) w zależności od gęstości prądu i czasu osadzania

Czas osadzania min	Gęstość prądu, A/dm ²				
	1	2	3	4	6
1	0,4	0,8	1,2	1,6	2,4
5	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0
10	4,0	8,0	12,0	16,0	24,0
20	8,0	16,0	24,0	32,0	48,0
30	12,0	24,0	36,0	48,0	72,0
40	16,0	32,0	48,0	64,0	96,0
60	24,0	48,0	72,0	96,0	144,0

W tablicy 11-2 podano przyrost grubości powłok miedzianych osadzanych w kąpeli cyjankowych w zależności od czasu i gęstości prądu.

Wpływ gęstości prądu na proces miedziowania może być rozpatrywany tylko z uwzględnieniem stężeń składników, temperatury i mieszania kąpeli. Poza tym istotne znaczenie ma również to, czy elektrolizę prowadzi się prądem stałym, okresowo przerywanym czy też o okresowo zmieniającym kierunku. Wszystkie te czynniki wpływają równocześnie na proces elektrodowy i stanowią o jego przebiegu.

Temperatura. Podwyższenie temperatury umożliwia pracę przy większych gęstościach prądu oraz w wielu kąpielach do miedziowania z połyskiem oddziałuje korzystnie na zakres połysku. Praca kąpeli w podwyższonych temperaturach zapobiega szybkiemu zwiększaniu się stężenia węglanów kąpeli, nawet w kąpielach mieszanych powietrzem, gdyż ze wzrostem temperatury zmniejsza się rozpuszczalność CO₂ w roztworze. W kąpielach pracujących w temperaturach podwyższonych można stosować większe stężenia wolnych cyjanków.

Mieszanie kąpeli. Mieszanie kąpeli (szczególnie istotne dla kąpeli szybko-sprawnych) zwiększa możliwość stosowania dużych gęstości prądu przede wszystkim w podwyższonych temperaturach. Mieszanie zapobiega powstawaniu przypaleń, pittingu i narostów. Dla wielu technologii intensywne mieszanie jest warunkiem uzyskiwania połysku.

Zmiana kierunku prądu. Kąpiele cyjankowe do miedziowania nie wykazują zupełnie

lub wykazują tylko minimalną zdolność wygładzania. Zdolność wygładzania uzyskać można, stosując okresowe zmiany kierunku prądu [13—16]. Optymalne czasy trwania kolejnych cykli oraz stosowane gęstości prądu zależą od składu kąpeli, temperatury, mieszania itd.; dla różnych parametrów pracy są różne. W przypadku jednoczesnego stosowania okresowych zmian kierunku prądu i dodatków blaskotwórczych efekt wygładzania zależy również od rodzaju i stężenia stosowanych dodatków.

Skład i parametry pracy kąpeli

Osadzanie matowych powłok w kąpielach cyjankowych. W galwanizerniach stosowane są dwa rodzaje kąpeli: kąpiele do osadzania cienkich (do ok. 5,0—3,0 μm) powłok najczęściej na stali, również na aluminium i stopach cynku jako podwarstwy pod grubsze powłoki miedziane osadzone z innych kąpeli oraz kąpiele do osadzania powłok miedzianych grubych (kilka do kilkudziesięciu μm).

Składniki i parametry pracy kąpeli cyjankowych do osadzania cienkich i grubych powłok miedzianych podano w tabl. 11-3.

Tablica 11-3. Kąpiele cyjankowe do osadzania matowych powłok miedzianych

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiel cyjankowa do osadzania powłok miedzianych	
	cienkich	grubych
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>		
cyjank miedziawy CuCN	28(14—30)	85(70—100)
w tym Cu	20(10—22)	60(50—70)
cyjank sodowy NaCN	45(25—52)	112(92—135)
w tym wolnego cyjanku	15(10—20)	20(15—25)
węglan sodowy Na ₂ CO ₃	15(15—70)	25(10—80)
wodorotlenek sodowy do uzyskania pH 12		
<i>Parametry pracy</i>		
pH	12,0—12,6	12,2—12,6
temperatura, °C	18—60	30—60
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,3—2	1—3
napięcie, V	3—6	3—5
stosunek powierzchni katody do anody	ok. 1:1	1:2
szybkość narastania warstwy, $\mu\text{m}/\text{min}$	—	0,25—0,75

Miedziowanie w kąpielach z winianem sodowo-potasowym. Kąpiele cyjankowe zawierające winian sodowo-potasowy (sól Rochelle'a) są dość popularne. Z kąpeli tych otrzymuje się powłoki o różnym stopniu połysku w

zależności od intensywności mieszania, stężenia miedzi, gęstości prądu i stosowanych dodatków.

Kąpiele te mogą być stosowane do osadzania powłok cienkich (miedziowanie wstępne) oraz powłok o większych grubościach.

Kąpiele takie są polecane szczególnie do miedziowania odlewów ze stopów cynku oraz

miedziowania wstępnego stopów glinu i manganu. Miedziowanie wstępne przeprowadza się w kąpeli o mniejszym stężeniu miedzi. Najczęściej stosuje się pH 12—13, gdyż w tym zakresie łatwiej jest utrzymać stałą jego wartość. W przypadkach szczególnych (miedziowanie odlewów ze stopów cynku) bywają stosowane kąpiele o pH znacznie mniejszym (9,4—9,8), co ułatwia eliminowanie powstających wad (pęcherze itp.) [12]. Anodowe gęstości prądu w kąpielach tego typu powinny być o połowę mniejsze niż gęstości katodowe. Przykładowy skład i najczęściej stosowane zakresy stężeń składników kąpeli z dodatkiem winianów podano w tabl. 11-4.

Z kąpeli winianowej można uzyskać powłoki z lepszym połyskiem po dodaniu tiociarczynu sodowego w ilości 0,8 g/l; dodatek ten jest w roztworze stosunkowo mało trwały.

Miedziowanie w kąpeli szybkoosprawniej zawierającej tiocyjaniany. Opisaną poniżej kąpiel do miedziowania stosować można w trzech różnych wariantach w zależności od wymagań stawianych powłokom. W zależności od stosowanej technologii uzyskuje się więc powłoki półbłyszczące o chropowatości odpowiadającej chropowatości podłoża lub powłoki

Tablica 11-4. Kąpiele cyjankowe zawierające winiany

Składniki kąpeli, g/l	Parametry pracy
cyjanek miedziawy CuCN 28(21—42)	pH 12,0—12,6
w tym miedzi 20(15—30)	temperatura, °C 45—55
cyjanek sodowy NaCN 35(27—66)	napięcie, V 2—3
w tym wolnego cyjanku 6(4—20)	gęstość prądu, A/dm ² 1—6
winian sodowo-potasowy NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O 30(22—90)	wydajność katodowa i anodowa 50—70
węglan sodowy (bezwodny) 30(15—60)	energiczne mieszanie kąpeli sprężonym powietrzem

Tablica 11-5. Kąpiele do miedziowania zawierające tiocyjaniany

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele do otrzymywania powłok		
	półbłyszczących	błyszczących z małym wyrównaniem	błyszczących z dużym wyrównaniem
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
cyjanek miedziawy CuCN		85	
w tym miedzi		60	
cyjanek potasowy KCN		143	
w tym wolnego cyjanku		20	
węglan sodowy Na ₂ CO ₃		30	
wodorotlenek potasowy KOH		10	
tiocyjanian potasowy KSCN		3—6	
zwilżacz IPNS1		0,1—0,02	
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura, °C	70—72	70—72	70—75
gęstość prądu na katodzie, A/dm ²			
w okresie osadzania	3—5	3—5	5
w okresie rozpuszczania	—	—	3
orientacyjna szybkość narastania warstwy, μm	1—2	1—2	1
stosunek powierzchni katody do anody	1:1,5	1:1,5	1:1,5 do 3
	poruszanie szyną katodową lub mieszanie powietrzem		
		okresowe przerywanie prądu: nakładanie 45 s przerwa 5 s	okresowa zmiana kierunku prądu czasu cyklu: katodowego 15 s (10—20) anodowego 3 s (2—4)

o stosunkowo wysokim połysku i chropowatości nieco mniejszej od chropowatości podłoża (tabl. 11-5).

Miedziowanie drobnicy w bębnach i kielichach. W przypadku miedziowania drobnych wyrobów proces prowadzi się w bębnach lub kielichach. Ze względu na specyfikę procesu, uzależnionego w dużej mierze od stosowanych urządzeń, rodzaju i wielkości anod oraz kształtów wyrobów, nie podaje się katodowej gęstości prądu jako parametru procesu; stosowane napięcia wynosi 6—12 V.

Kąpiele stosowane w urządzeniach obrotowych mają większe stężenia wolnych cyjanoków w porównaniu z kąpielami do miedziowania na zawieszki ze względu na konieczność poprawy rozpuszczalności anod. W tabl. 11-6 podano składniki kąpeli, dodatki

pełnią pozostałymi składnikami do składu podanego w recepturze.

Konserwacja kąpeli cyjanokowych polega w każdym przypadku na utrzymaniu stałości składu i czystości kąpeli. W tym celu niezbędne jest systematyczne wykonywanie oznaczeń składników podstawowych, tj. miedzi oraz cyjanoku i wartości pH oraz ich korygowanie do wartości wymaganych wg technologii. Składniki dodatkowe i dodatki blaskotwórcze nietypowe oznacza się zgodnie z przepisami podanymi przez twórców kąpeli. Najczęściej są to oznaczenia przybliżone, np. na podstawie badania w komórkach Hulla lub Gilmonta (szczegółowe omówienie podano w rozdz. 28).

Uzupełnianie kąpeli dodatkami blaskotwórczymi prowadzi się najczęściej w miarę ich zużywania się w czasie eksploatacji, np. proporcjonalnie do liczby amperogodzin lub określonego doświadczenia ich zużycia.

Sposób, trudności i częstości zabiegów konserwacji zależą od składu kąpeli i rodzaju otrzymywanych powłok. Należy przyjąć ogólną zasadę, że stałość składu kąpeli musi być tym skrupulatniej utrzymywana, im lepsze powłoki uzyskuje się z kąpeli (np. drobnoziarniste, nieporowate, błyszczące itd.) i im szybciej się je nakłada.

W przypadku zwiększania się stężenia miedzi w kąpielach można stosować dodatkowo anody stalowe (ok. 5% powierzchni anod miedzianych); pH koryguje się wodorotlenkiem sodowym (potasowym) lub rozcieńczonym kwasem, np. siarkowym, przy intensywnym mieszaniu, żeby nie spowodować zbyt dużego lokalnego zmniejszenia wartości pH i wydzielania cyjanowodoru. Można prowadzić korektę pH wodorowęglanem lub, w przypadku kąpeli zawierających winiany, kwasem winowym, co jednak może prowadzić do niepożądanego wzrostu stężenia winianów lub węglanów.

Głównymi zanieczyszczeniami kąpeli cyjanokowych do miedziowania mogą być związki organiczne, węglany (w zbyt dużych stężeniach), związki chromu na szóstym stopniu utleniania, cynku, ołowiu oraz zanieczyszczenia substancjami stałymi (nierozpuszczalnymi).

Związki organiczne — występujące jako zanieczyszczenia kąpeli do miedziowania — są to najczęściej oleje, tłuszcze, resztki past polerskich, środków odtłuszczających oraz ewentualnie produkty rozkładu dodatków blaskotwórczych.

Tablica 11-6. Kąpiele cyjankowe do miedziowania w urządzeniach obrotowych

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele		
	1	2	3
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
miedź	40	75	60
cyjanek sodowy (wolny)	26	25—30	—
cyjanek potasowy (wolny)	—	—	5—10
winian sodowo-potasowy	50—90	60	—
wodorotlenek sodowy	5—15	30	—
wodorotlenek potasowy	—	—	5—10
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura, °C	55—60	60—75	65
napięcie, V	6—12	6—12	5—7

zwiększające przewodność i parametry pracy kąpeli do miedziowania w urządzeniach obrotowych.

Przygotowywanie, konserwacja i regeneracja kąpeli

Cyjankowe kąpiele do miedziowania sporządza się najczęściej z cyjanoku miedzianego. Sposób przygotowania jest wówczas następujący: zawieszinę cyjanoku miedzianego w wodzie wprowadza się porcjami do stężonego roztworu cyjanoku potasowego lub sodowego. Do otrzymanego w ten sposób roztworu cyjanomiedzinu wprowadza się roztwór pozostałych składników, po czym rozcieńcza się kąpiel do wymaganej objętości lub w razie potrzeby oczyszcza węglem aktywnym. W świeżo sporządzonej kąpeli oznacza się zawartość miedzi i wolnych cyjanoków oraz uzu-

Związki organiczne można usuwać przez zaniecie kąpieli węglem aktywnym w ilości 5—10 g/l w temp. ok. 80°C, ochłodzenie i przesączenie. Niekiedy wystarcza sączenie kąpieli przez filtr wypełniony węglem aktywnym. Jeżeli usunięcie zanieczyszczeń organicznych uprzednio podanym sposobem jest nieskuteczne, w niektórych przypadkach można zastosować utlenianie zanieczyszczeń rozcieńczoną wodą utlenioną w ilości odpowiadającej 1 ml 30-proc. H₂O₂ na liter kąpieli, a następnie przesączenie przez węgiel aktywny i uzupełnienie stężenia cyjanków. Przydatność tej metody wymaga uprzedniego sprawdzenia i przestrzegania wymagań bhp.

Węglany. Podczas eksploatacji kąpieli cyjankowych stężenie węglanów zwiększa się z szybkością uzależnioną od warunków prowadzenia procesu. Ponieważ wzrostu tego nie można zupełnie wyeliminować, trzeba się liczyć z koniecznością okresowego usuwania węglanów. Węglany można usuwać w różny sposób, przy czym najczęściej stosuje się wymrażanie lub wytrącanie.

Wymrażanie, tj. oziębianie do ok. -3°C, umożliwia usunięcie węglanu sodowego i kompleksowych cyjanków żelaza. Węgiel potasowy ma w tej temperaturze jeszcze zbyt dużą rozpuszczalność. W niższych temperaturach wytrącają się również cyjanki miedzi. W ten sposób uzyskuje się zwykle tylko zmniejszenie stężenia węglanów.

Usuwanie węglanów przez wytrącanie można prowadzić przy użyciu cyjanku baru względnie tlenku lub cyjanku wapnia. Często stosuje się mieszaninę tlenku i cyjanku wapnia.

Inne metody mają mniejsze znaczenie praktyczne.

Związki chromu jako kwas chromowy względnie chromiany są bardzo szkodliwe. Dopuszczalne stężenie związków Cr(VI) ocenia się na 5—25 mg/l. Zanieczyszczenia te powodują obniżenie anodowej wydajności prądu, występowanie zmatowień, płam, łuszczenie, nierównomierność powłok, a przy większych stężeniach utrudniają wydzielanie się miedzi. Chrom najczęściej bywa wprowadzany z zawieszkami, szczególnie w przypadku gdy izolacja jest uszkodzona. Usuwanie chromu w warunkach produkcyjnych jest kłopotliwe. Chromiany można usunąć np. przez zaadsorbowanie ich na świeżo wytrąconym węglanie wapnia w temp. ok. 80°C [12].

Cynk, którego dopuszczalne stężenie w kąpielach do szybkości miedziowania z

połyskiem wynosi 0,1—0,15 g/l, można usuwać z kąpieli w postaci siarczków po uprzednim zmniejszeniu stężenia wolnych cyjanków do 1,5 g/l. Ilość dodawanego siarczku i wielosiarczku oblicza się na podstawie wyników analizy i ponadto sprawdza na próbie kąpieli. Oznaką zakończenia usuwania cynku z kąpieli jest strącanie czarnego siarczku miedziowego.

Łatwiejsza metoda usuwania cynku, ale nie zawsze skuteczna, polega na elektrolizie kąpieli przy małej gęstości prądu, 0,1—0,2 A/dm².

Ołów już w stężeniu kilku mg/l powoduje niejednorodność powłoki, kruchość i złą przyczepność oraz tworzenie się na anodach powłoki pasywnej, utrudniającej elektrolizę. Ołów usuwa się elektrolitycznie na anodach z blachy stalowej (najlepiej falistych) przy gęstości prądu 0,15—0,2 A/dm².

Zanieczyszczenia stałe usuwa się metodą filtracji ciągłej lub okresowej, której intensywność uzależnia się od stopnia zanieczyszczenia kąpieli. W kąpielach do osadzania powłok matowych zwykle wystarcza filtracja okresowa. W kąpielach do osadzania powłok z połyskiem często niezbędna jest filtracja ciągła z intensywnością umożliwiającą wymyć 1—2 objętości wanny w ciągu godziny.

Najczęściej występującymi zanieczyszczeniami stałymi kąpieli są substancje pochodzące z pyłu unoszącego się w powietrzu, pyłów przedostających się z polerowni, rozdrobnionej miedzi lub tlenków miedzi odrywających się od anod. Zanieczyszczenia te osadzając się na pokrywanym wyrobie i wbudowując w powłokę są przyczyną jej chropowatości, a w miarę pogrubiania powłoki (miedzianej i niklowej) — narostów.

Regeneracja kąpieli cyjankowych polega na przeprowadzeniu wszystkich potrzebnych w danym przypadku zabiegów oczyszczających dla przywrócenia kąpielom pierwotnego składu. Nie zawsze jest to możliwe, jak np. w przypadku gdy usuwanie zanieczyszczeń powoduje równocześnie usuwanie składników podstawowych, lub gdy kąpiel uzupełniana jest dodatkiem, w którym zużywa się tylko kation, a usunięcie nadmiaru anionu okazuje się zbyt trudne. W takich przypadkach przeprowadza się regenerację tzw. *niepełną* w celu możliwie maksymalnego zbliżenia składu kąpieli regenerowanej do jej składu pierwotnego.

Dla kąpieli o składzie ulegającym istotnym zmianom w czasie eksploatacji sumaryczny czas prawidłowej pracy kąpieli jest znacznie

krótszy niż dla kąpeli, której skład w wyniku odpowiedniej konserwacji i regeneracji zmienia się nieznacznie.

Kąpiele siarczanowe

Kąpiele siarczanowe odznaczają się prostym składem, dużą trwałością i łatwością konserwacji oraz stosunkowo niską ceną. W porównaniu z kąpielami cyjankowymi wykazują one znacznie mniejszą wgłębność i nie mogą być stosowane do bezpośredniego miedziowania stali.

Typowe kąpiele siarczanowe są to roztwory siarczanu miedziowego $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (160—250 g/l) i kwasu siarkowego (30—100 g/l, częściej 50—70 g/l). Miedź występuje w nich na drugim stopniu utlenienia. Kąpiele te mogą pracować w temp. 20—40°C przy gęstości prądu 0,5—10 A/dm², przy czym przy stosowaniu większych (w podanym zakresie) gęstości prądu konieczne są większe stężenia składników i ciągłe mieszanie. Powłoki osadzane z takich kąpeli są matowe i charakteryzują się gruboziarnistą strukturą.

Badania nad udoskonaleniem typowych kąpeli siarczanowych prowadzono w kierunkach

1) umożliwienia bezpośredniego miedziowania stali,

2) uzyskiwania powłok błyszczących i charakteryzujących się mikrowygładzaniem,

3) uzyskiwania określonych własności powłok, istotnych dla konkretnych zastosowań.

Dotychczas nie udało się opracować na skalę przemysłową metody bezpośredniego miedziowania stali w kąpielach kwaśnych ze względu na dużą skłonność redukcji jonów miedziowych przez żelazo i trudność zapobiegania osadzeniu się słabo przyczepnej warstwy zredukowanej miedzi.

Mikrowygładzanie i połysk powłok uzyskuje się przez wprowadzenie do kąpeli substancji dodatkowych. Przy stosowaniu pojedynczych dodatków zwykle uzyskaniu poprawy pewnych własności towarzyszy pogorszenie się innych. Niektóre dodatki blaskotwórcze lub tworzące się w czasie elektrolizy produkty ich rozkładu bywają przyczyną wysokich naprężeń i kruchości powłok.

W praktyce stosowane są tylko kąpiele umożliwiające osadzanie powłok o wysokiej jakości przy stosunkowo dużych gęstościach prądu.

Takie wyniki uzyskano przy zastosowaniu kilkuskładnikowych roztworów, objętych ochroną patentową, zarówno polskich (M-172, Cu-77, Cu-180), jak i zagranicznych (UBAC,

Novostar, Cuprolux, Deveka, B-72-11 itp.). Stosowanie tych roztworów powinno równocześnie zapewnić łatwą konserwację kąpeli.

Kąpiele do otrzymywania powłok błyszczących wymagają z reguły mieszania, filtracji i częstszej kontroli analitycznej.

Kąpiele siarczanowe dla uzyskania określonych własności powłok, istotnych dla konkretnych zastosowań, są to np. kąpiele o lepszej wgłębności oraz kąpiele umożliwiające uzyskiwanie powłok o określonych i niezmiennych w czasie twardościach [17—19].

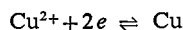
Kąpiele o lepszej wgłębności przeznaczone są głównie dla miedziowania dwustronnych obwodów drukowanych, gdzie stosunek grubości powłok na powierzchni i w otworze powinien być bliski 90%. Kąpiele takie charakteryzują się małymi stężeniami miedzi i dużymi stężeniami kwasu siarkowego.

Kąpiele umożliwiające osadzanie powłok o określonej i stałej twardości znajdują zastosowanie w poligrafii oraz w przypadkach miedziowania wyrobów o skomplikowanych kształtach, poddawanych dalszej obróbce, na wynik której twardość miedzi ma istotny wpływ. Kąpiele te różnią się od kąpeli do miedziowania z połyskiem składem roztworów blaskotwórczych.

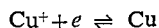
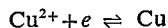
Składniki kąpeli oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Do podstawowych składników siarczanowych kąpeli do miedziowania zalicza się siarczan miedziowy i kwas siarkowy. W kąpielach tych miedź występuje na drugim stopniu utlenienia.

Reakcję katodową elektrolitycznego wydzielania miedzi z roztworów siarczanowych można wyrazić równaniem



Według niektórych autorów [20—22] reakcja przebiega dwustopniowo

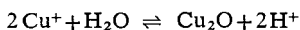


przy czym reakcja pierwsza, powolniejsza, limituje szybkość procesu.

Powstawianiu jonów miedziowych sprzyja wzrost temperatury i małe gęstości prądu. Obecność jonów Cu^+ jest niekorzystna, gdyż może powodować wytrącanie się gąbczastej miedzi w wyniku reakcji



oraz tlenku miedziawego wskutek hydrolizy



szczególnie w roztworach o małym stężeniu kwasu siarkowego.

Siarczan miedziowy. Głównym składnikiem kąpeli jest siarczan miedziowy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Stężenia siarczanu miedziowego mogą wahać się w szerokich granicach, 100—270 g/l. Otrzymywaniu dobrych powłok miedzianych przy stosunkowo dużych gęstościach prądu sprzyja (między innymi) stosowanie dużych stężeń jonów miedziowych. Zwiększanie stężenia siarczanu miedziowego ograniczone jest jego rozpuszczalnością, która w obecności niezbędnej w kąpeli kwasu siarkowego jest niezbyt duża. Rozpuszczalność $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w zależności od stężenia H_2SO_4 podano w tabl. 11-7.

Tablica 11-7. Rozpuszczalność $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w obecności H_2SO_4 w temp. 25°C

Stężenie H_2SO_4	Rozpuszczalność $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
g/l	g/l
—	352
2,45	326
49	304
73,5	285
98,1	267
122,6	250
147,1	230

Rozpuszczalność siarczanu miedziowego wzrasta znacznie ze wzrostem temperatury, jednak wzrost temperatury wpływa niekorzystnie na proces miedzianowania.

Kwas siarkowy. Zawartość kwasu siarkowego w kąpeli ma istotny wpływ na proces osadzania miedzi. Obecność kwasu siarkowego

- 1) zwiększa przewodność kąpeli,
- 2) cofa hydrolizę siarczanu miedziowego (CuSO_4 w słabo kwaśnych roztworach łatwo hydrolizuje z utworzeniem Cu_2O , który może osadzać się na katodzie, powodując kruchość i porowatość powłok),
- 3) sprzyja tworzeniu się powłok bardziej drobnokrystalicznych,
- 4) przesuwa w kierunku większych wartości górną granicę gęstości prądu,
- 5) zapobiega nadmiernej polaryzacji.

Należy nadmienić, że wprowadzenie do kąpeli większych ilości kwasu siarkowego nie powoduje wydzielania się wodoru, a w związku z tym — spadku wydajności katodowej.

Przy praktycznym wykorzystywaniu powyższych danych należy pamiętać, że wzrost

stężenia kwasu siarkowego w kąpeli musi być ograniczony ze względu na zmniejszanie się rozpuszczalności siarczanu miedziowego. Stosowane najczęściej stężenia kwasu siarkowego wahają się więc w granicach 35—70 g/l, przy czym w kąpielach mieszanych stosować można większe stężenia kwasu siarkowego niż w kąpielach nie mieszanych.

Substancje dodatkowe. Oprócz siarczanu miedziowego i kwasu siarkowego, stanowiących zasadnicze składniki siarczanowych kąpeli do miedzianowania, dla uzyskania poprawy jakości otrzymywanych powłok, a przede wszystkim dla otrzymania powłok błyszczących, wprowadza się do kąpeli odpowiednie substancje dodatkowe, jak substancje blaskotwórcze (niezbędne dla uzyskania połysku), substancje zwiększające połysk i gładkość (wprowadzane w celu zwiększenia działania substancji blaskotwórczych), substancje przeciwdziałające kruchości i naprężeniom własnym powłok oraz substancje zwilżające. Im większa jest liczba wprowadzanych substancji, tym trudniejsza jest kontrola analityczna kąpeli.

Stosowanie w praktyce dodatków o różnorodnym działaniu wskazuje na to, że znalezienie jednego dodatku umożliwiającego uzyskiwanie z kąpeli siarczanowych powłok miedzianych wysokiej jakości, o dużym połysku i dobrych własnościach mikrowygładzania jest mało prawdopodobne.

Zarówno z punktu widzenia działania jak i z punktu widzenia budowy chemicznej różnorodność dodatków stosowanych w kwaśnych kąpielach do miedzianowania jest bardzo duża [12, 23].

Największa liczba patentów omawia dodatek substancji zawierających ugrupowania $=\text{N}-\text{C}-$, $=\text{N}-\text{C}-\text{N}=\text{}$.



Najprostszą substancją tego typu jest tiomocznik. Wprowadzenie do kąpeli tylko tiomocznika daje powłoki błyszczące, ale kruche i źle przyczepne. Zastosowanie pochodnych tiomocznika oraz wprowadzanie dodatkowych związków może zmniejszyć te wady [24].

Jako dodatki blaskotwórcze nie będące pochodnymi tiomocznika stosowane są np. barwniki trójfenylometanowe, azynowe (Safiranina), niektóre związki heterocykliczne, związki fosforoorganiczne i inne.

Obok dodatków blaskotwórczych jako substancje uzupełniające i pomocnicze stosowane są związki azowe, tiazyny, amidy, tio-

amidy, związki sulfonowe (różnych typów), glikole i poliglikole.

Do chwili obecnej przewidywanie działania blaskotwórczego poszczególnych związków i ich dobór na zasadzie teoretycznych ustaleń są ciągle jeszcze niemożliwe. Wiadomo wprawdzie, że substancje o pewnych ugrupowaniach chemicznych, zawierających siarkę i azot, wykazują działanie blaskotwórcze, jednak obecność takich grup w związku chemicznym nie jest warunkiem wystarczającym dla działania blaskotwórczego tego związku. Właściwy dobór dodatków dla sporządzenia zestawów blaskotwórczych nie jest łatwy, gdyż substancje dodatkowe stosowane w siarczanowych kąpielach do miedziowania wykazują na ogół odpowiednie działanie najczęściej dopiero w kilkuskładnikowych mieszaninach i należą w większości do substancji nie produkowanych na skalę przemysłową, a ponadto działają w stężeniach znacznie mniejszych niż dodatki stosowane w kąpielach np. niklowych [25].

Dotychczasowe wyniki badań mechanizmu działania substancji dodatkowych w kwaśnych kąpielach do miedziowania są niewystarczające dla sformułowania jednej teorii dotyczącej ich działania, a poza tym dla różnych substancji i różnych zestawów substancji mechanizm działania może być różny.

Parametry pracy kąpeli siarczanowych oraz ich wpływ na proces miedziowania i własności powłok

Gęstość prądu. Stosowanie dużych gęstości prądu sprzyja uzyskiwaniu powłok drobnokrystalicznych. Jednak dla prowadzenia elektrolizy już przy gęstościach prądu ok. 3 A/dm² stężenie siarczanu miedziowego musi wynosić ok. 200 g/l oraz wymagane jest mieszanie kąpeli. Przy większych gęstościach prądu warstwa przykatodowa szybciej staje się

uboższa w jony Cu²⁺ i bogatsza w kwas siarkowy.

Należy się liczyć z tym, że przy dużych gęstościach prądu zmniejszeniu wielkości ziarna może towarzyszyć tworzenie się narostów.

Przyrosty grubości powłoki miedzianej są proporcjonalne do czasu ich osadzania i gęstości prądu. Czasy osadzania, niezbędne do uzyskania założonej grubości powłoki przy określonej gęstości prądu, podano w tabl. 11-8.

Temperatura. Podwyższenie temperatury kąpeli zmniejsza w niewielkim stopniu polaryzację anodową, a w znacznym katodową; również zmniejszeniu może ulegać wydajność prądu.

Dobre powłoki uzyskuje się w temperaturach niskich (otoczenia). W temp. 40—60°C otrzymywane powłoki są grubokrystaliczne i miękkie.

Kąpiele do miedziowania z polyskiem pracują zwykle w stosunkowo niskich temperaturach (20—30°C) z wymienionych powodów oraz ze względu na to, że najczęściej dodatki blaskotwórcze działają w tym zakresie temperatur.

Teoretycznie możliwe byłoby zastosowanie równocześnie podwyższonej temperatury i odpowiednich substancji dodatkowych zmniejszających wielkość ziarna. Dotychczas jednak nie znaleziono substancji umożliwiających uzyskiwanie dobrych technicznie powłok miedzianych z polyskiem z kąpeli siarczanowych w temperaturze ponad 40°C.

Mieszanie. Mieszanie kąpeli, a dokładnie poruszanie pokrywanego wyrobu i kąpeli względem siebie, stanowi jeden z czynników intensyfikacji procesu. Im silniejsze jest mieszanie, tym większe można stosować gęstości prądu. Na przykład w kąpeli nie mieszanej gęstość prądu nie może przekraczać 2 A/dm², a przy prowadzeniu intensywnego mieszania kąpeli sprężonym powietrzem można stosować 10 A/dm². W procesie ciągłego miedziowania drutu przy dużych prędkościach przesuwu stosuje się gęstości prądu nawet 50 A/dm² i powyżej.

Jeżeli mieszanie prowadzi się przez poruszanie szyny katodowej, to najczęściej stosuje się prędkości 3—6 m/min. Mieszanie powietrzem jest korzystniejsze, gdyż ułatwia utlenianie powstających przy anodzie jonów Cu⁺ oraz równomierne osadzanie powłoki. Powietrze powinno być dobrze oczyszczone i odliwione. Potrzebna ilość powietrza wy-

Tablica 11-8. Czas osadzania powłoki miedzianej (min) z kąpeli kwaśnych przy wydajności 100%

Grubość powłoki μm	Gęstość prądu, A/dm ²						
	1	2	3	4	5	8	10
1	4,5	2,2	1,5	1,1	0,9	0,55	0,45
3	13,5	7,0	4,5	3,5	2,7	1,75	1,4
5	22,0	11,0	7,5	5,5	4,5	2,75	2,2
7	31,0	16,0	10,5	8,0	6,3	4,0	3,2
9	40,0	21,0	13,5	11,5	8,1	5,75	4,0
10	45,0	22,0	15,0	11,0	9,0	5,5	4,5
30	135,0	67,0	45,0	33,5	27,0	16,8	13,5
50	220,0	110,0	75,0	55,0	45,0	27,5	22,0

nosi 10 dm³ na 1 min i na 1 dm długości drążka katodowego.

W niektórych przypadkach stosuje się równocześnie mieszanie szyną i powietrzem.

Skład i parametry pracy kąpeli

Kąpiele siarczanowe do osadzania powłok matowych. Składniki i parametry pracy typowej kąpeli siarczanowej podano w tabl. 11-9.

Tablica 11-9. Kąpiele siarczanowe do osadzania matowych powłok miedzianych

Składniki kąpeli, g/l	Parametry pracy
siarczan miedziowy CuSO ₄ · 5H ₂ O	200—250
kwas siarkowy	30—75
gęstość prądu, A/dm ²	1,5—10,0
temperatura, °C	14—45
stosunek powierzchni anody do katody nie mniejszy niż	1:1

Kąpiel wymaga mieszania powietrzem lub szyną katodową. Pożądane jest częste lub ciągłe filtrowanie.

Stosowanie dużych gęstości prądu uwarunkowane jest stężeniem jonów miedzianych, stężeniem kwasu siarkowego, zastosowaniem mieszania i jego intensywnością oraz temperaturą kąpeli.

Kąpiele siarczanowe do miedziowania z połyskiem

Kąpiele siarczanowe do miedziowania z połyskiem powinny umożliwiać otrzymywanie w szerokim zakresie gęstości prądu powłok o wysokim połysku oraz wykazywać dobrą zdolność mikrowygładzania. Skład podstawowy i parametry pracy takich kąpeli opracowanych przez różne ośrodki są zbliżone, a różnią się głównie rodzajem i sposobem dozowania dodatków. Kąpiele te pracują w stosunkowo niskich temperaturach, muszą być intensywnie mieszane, wymagają ciągłej filtracji oraz przestrzegania ściśle określonych stężeń jonów chlorkowych. Przykładem kąpeli jest opracowana w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej kąpiel Cu-177 o następującym składzie i parametrach pracy

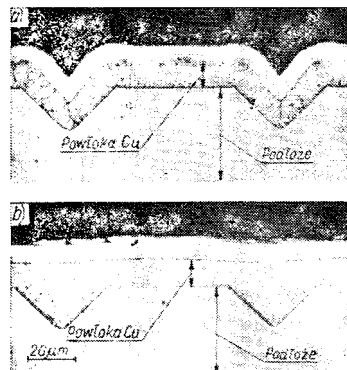
siarczan miedziowy	170—220
kwas siarkowy	50—60
kwas solny	0,05—0,1
dodatek blaskotwórczy	6

Parametry pracy

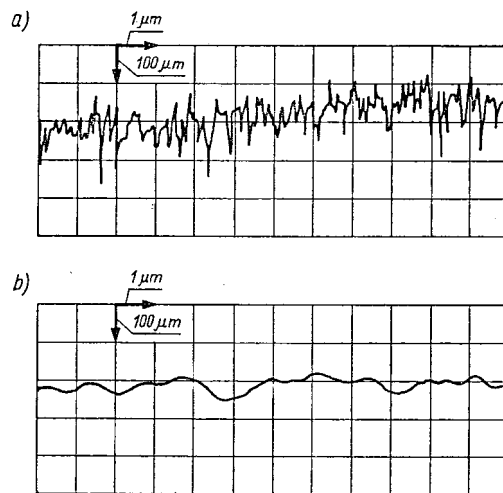
gęstość prądu A/dm ²	2—10
katodowa	0,2—2,0
anodowa	17—30
temperatura, °C	
intensywne mieszanie sprężonym powietrzem	
ciągła filtracja	

Powyższą kąpiel charakteryzują następujące dane:

- 1) powłoki odznaczają się wysokim połyskiem,
- 2) gładkość powłoki jest większa od gładkości podłoża (rys. 11-2 i rys. 11-3),



Rys. 11-2. Przekrój poprzeczny matrycy płyt mikrorowkowych miedzianych: a) w kąpeli konwencjonalnej, b) w kąpeli Cu-177



Rys. 11-3. Profilogramy ilustrujące strukturę geometryczną: a) podłoża, b) powłoki miedzianej otrzymywanej z kąpeli Cu-177

- 3) proces miedziowania jest szybkosprawny,
- 4) powłoki są plastyczne,
- 5) obsługa, konserwacja i regeneracja kąpeli jest prosta,

6) uzupełnianie kąpeli polega na dodawaniu jednego dodatku blaskotwórczego, którym jest roztwór dostarczony przez IMP, dawkowego proporcjonalnie do liczby amperogodzin,

7) na wyrobach stalowych powłoki z tej kąpeli osadza się na podwarstwie np. niklu lub miedzi wydzielonej z kąpeli cyjankowej.

Wymagania dotyczące wyposażenia wanien, mieszania, filtracji oraz rodzaje materiałów stykających się z kąpielą są analogiczne do wymagań stawianych innym siarczanowym kąpielom do miedziowania z połyskiem.

Do miedziowania stosuje się anody walcowane z miedzi M1R/K z dodatkiem 0,04—0,07% fosforu, ewentualnie ciężte, umieszczane w koszach tytanowych. Zaleca się dodatkowo umieszczanie anod względnie koszy w workach z odpowiednich tkanin.

Woda używana do sporządzania kąpeli powinna być czysta, najlepiej destylowana, możliwie wolna od chlorków. Maksymalnie dopuszczalne stężenie chlorków wynosi 50 mg/l.

Filtracja kąpeli powinna być prowadzona w sposób ciągły za pomocą filtra, którego wydajność zapewnia 1—3-krotną wymianę kąpeli w ciągu godziny. Stosowane są takie materiały filtracyjne, jak bibuła, włóknina (ze szczególnym uwzględnieniem termoniny), tkanina z włókna PCV lub włókna polipropylenowego.

Mieszanie kąpeli powinno być bardzo energiczne sprężnym powietrzem odpylonym i odolejonym (ciśnienie wynosi 0,003 MPa na każdy 1 dm głębokości wanny, a ilość powietrza ok. 20 l/min na 1 dm długości drążka katodowego).

W podanych powyżej warunkach osiąga się wydajność katodową ok. 100%.

Przygotowywanie, konserwacja i regeneracja kąpeli

Sporządzanie kąpeli siarczanowych polega na rozpuszczaniu siarczanu miedziowego w wodzie i następnie dodaniu odpowiednich ilości kwasu siarkowego.

W przypadku sporządzania kąpeli do miedziowania z połyskiem najczęściej niezbędne jest oczyszczanie kąpeli przez zadanie jej węglem aktywnym w ilości 3 g/l i przesączeniu po 24 h. Następnie oznacza się zawartość chlorków i koryguje do stężenia przewidzianego recepturą, po czym kąpiel przeprowadza prądem o gęstości 3 A/dm² (0,5—1,0 A·h/l) i wprowadza substancje bla-

skotwórcze wg odpowiednich receptur firmowych.

Konserwacja kąpeli kwaśnych zawierających tylko siarczan miedziowy i kwas siarkowy polega na utrzymaniu stałości stężeń wymienionych składników i czystości kąpeli. Zachowanie czystości jest szczególnie ważne, gdy stosuje się większe gęstości prądu przy równoczesnym mieszaniu kąpeli. Konieczne jest okresowe filtrowanie kąpeli. Sposób konserwacji i regeneracji kąpeli do miedziowania z połyskiem zależy od rodzaju stosowanych dodatków blaskotwórczych i dla różnych kąpeli może być różny. Większość kąpeli, w tym kąpiel Cu-177, wymaga dodatkowo ciągłej filtracji kąpeli, utrzymywania stężeń chlorków w określonym recepturą zakresie i systematycznego uzupełniania dodatków blaskotwórczych. W przypadku kąpeli Cu-177 dodatek blaskotwórczy wprowadza się systematycznie w ilości 300 ml na 1000 A·h. Przy silnym zanieczyszczeniu kąpeli przeprowadza się regenerację przez zadanie kąpeli węglem aktywnym w ilości 2—5 g/l i przesączeniu po odpowiednim czasie (ok. 24 h).

Inne typy kąpeli do miedziowania

Kąpiele pirofosforanowe

Podstawowymi składnikami tych kąpeli są pirofosforanowe kompleksy miedzi [26, 27] — dominuje $[Cu(P_2O_7)_2]^{2-}$. Kąpiele te pracują najczęściej w podwyższonych temperaturach (40—70°C) i przy gęstościach prądu 0,7—3,0 A/dm². Stosuje się stężenia miedzi 15—50 g/l (optymalne 25), stosunek stężeń P₂O₇:Cu jak 6:8 (optymalny 6,4), a pH 7,9—9,5 (optymalne 8,7). Zaletą tego rodzaju kąpeli jest możliwość uzyskiwania powłok drobnoziarnistych, nieporowatych oraz stosunkowo równomiernych na przedmiotach o skomplikowanych kształtach. Wgłębność kąpeli pirofosforanowych jest tylko nieco mniejsza niż cyjankowych. Powłoki są gładkie i mogą mieć znaczną grubość. Kąpiele te są dość drogie i wymagają utrzymywania dużej stałości składu ze specjalnym uwzględnieniem stosunku Cu:P₂O₇. Dzięki małej agresywności nadają się znakomicie do wytwarzania powłok na obwodach drukowanych. Stosowane bywają również do osadzania warstwy miedzi w powłoce trójwarstwowej Cu-Ni-Cr.

Stężanie jonów Cu²⁺ w kąpielach pirofosforanowych jest niewielkie, niebezpieczeństwo więc chemicznego wydzielenia się miedzi przy kontakcie z żelazem jest mniejsze niż w przy-

padku kąpeli siarczanowych. Brak jest jednak danych o stosowaniu w przemyśle tych kąpeli do bezpośredniego miedziowania wyrobów stalowych. W tym przypadku niezbędne jest zastosowanie wstępnego miedziowania w kąpielach cyjankowych lub pirofosforanowych o małym stężeniu miedzi i dużym stężeniu pirofosforanów i krótkiego (5–10 s) zamiedziowania przy dużych gęstościach prądu przy równoczesnym zawieszaniu wyrobów pod prądem. Możliwość bezpośredniego miedziowania w kąpeli pirofosforanowej wyrobów ze stopów cynku są większe niż wyrobów stalowych, jednak i w tym przypadku najczęściej stosuje się miedziowanie wstępne w kąpeli cyjankowej.

Kąpiele fluoroborane

Zasadniczym składnikiem kąpeli [12] jest fluoroboran miedziowy $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$. Ze względu na znacznie większą rozpuszczalność fluoroboranu miedzi w porównaniu z siarczanem można w tych kąpielach stosować większe stężenie składników, a więc większe gęstości prądu i krótsze czasy osadzania. Stosowane kąpiele fluoroborane zawierają najczęściej Cu w ilości 60–120 g/l w postaci $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ i wolny kwas fluoroborowy w ilości potrzebnej do utrzymywania pH w granicach 0,3–1,7, z tym że większym stężeniem miedzi odpowiadać powinny mniejsze wartości pH. Kąpiele te pracują w temp. 25–70°C przy dużych gęstościach prądu (7–35 A/dm², a nawet większych). Podobnie jak dla wszystkich kąpeli szybkoosadzających pożądane jest mieszanie powietrzem i utrzymanie dużej czystości kąpeli. Kąpiele fluoroborane są znacznie droższe od kąpeli siarczanowych, mają jednak w porównaniu z nimi wiele zalet, np. większą szybkość osadzania przy 100-proc. wydajności i dobrą jakość powłoki bez stosowania dodatków. Kąpiele fluoroborane znalazły zastosowanie m.in. w drukarstwie do szybkiego osadzania gładkich, grubych powłok miedzianych.

Kąpiele amidosulfonowe

Podstawowymi składnikami kąpeli [12, 28] są amidosulfonian miedziowy — $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ i kwas amidosulfonowy (sulfaminowy) — $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Kąpiele pracują w temperaturze otoczenia przy gęstości prądu 1–8 A/dm² i pH 1–3. Wydajność katodowa i anodowa wynosi ok. 100%. Pożądane jest mieszanie kąpeli. Z kąpeli można uzyskać powłoki

błyszczące, stosując takie dodatki blaskotwórcze, jak żelatynę, kwas etylenodwuaminocetooctowy, kwas sulfosalicylowy i in. Kąpiele amidosulfonowe stosuje się do osadzania powłok miedzianych m.in. na płytach drukarskich [28].

d. Przykładowa technologia miedziowania odlewów ciśnieniowych ze stopów cynku (ZnAl)

W wybranym przykładzie powłoka miedziana osadzana jest na wyrobach zalanych o skomplikowanych kształtach (mających zagłębienia i gwinty) jako pierwsza warstwa trójwarstwowej powłoki ochronno-dekoracyjnej miedź-nikiel-chrom.

W tym przypadku zastosowano kąpiel cyjankową winianową ze względu na mniejszą jej agresywność w porównaniu z kąpielą cyjankową. Zastosowanie kombinacji kąpeli cyjankowa — kąpiel kwaśna w omawianym przykładzie byłoby ryzykowne, gdyż nawet przy minimalnych nieszczelnościach warstwy, mogących powstać w zagłębieniach w związku z niedostateczną grubością podwarstwy, istnieje niebezpieczeństwo nadtrawiania podłoża i nie uzyskania wystarczającej przyczepności powłoki.

W tym przykładzie ze względu na konieczność uwzględnienia walorów dekoracyjnych wszystkie pokrywane powierzchnie wyrobów ze stopów cynkowo-aluminiowych (ZnAl) powinny być polerowane.

Po obróbce szlifiersko-polerskiej wyroby zalane poddaje się kontroli i selekcji. Do obróbki galwanicznej nadają się tylko wyroby bez porów, spękań i plam, gdyż wszystkie wady podłoża są reprodukowane przez powłoki, a poza tym w przypadku porowatości odporność korozyjna wyrobów i przyczepność powłok są niezadowalające.

Przy kwalifikowaniu wyrobów zalanych do obróbki galwanicznej należy brać pod uwagę to, że wady powłok na wyrobach zalanych są w warunkach produkcyjnych niemożliwe do usunięcia oraz że koszt odlewu zalowego łącznie z obróbką szlifiersko-polerską jest niższy od kosztu obróbki galwanicznej.

Przebieg operacji miedziowania wyrobów zalanych jest następujący:

- 1) szlifowanie i polerowanie,
- 2) kontrola techniczna,
- 3) odtłuszczenie w rozpuszczalnikach, np. w tri, w temperaturze otoczenia, w czasie ok. 5 min,

- 4) płukanie w ciepłej wodzie (ok. 40—60°C),
- 5) zawieszanie wyrobów na zawieszkach,
- 6) odłuszczenie elektrolityczne (katodowe i anodowe) w następującej kąpieli:

Składniki kąpieli, g/l

węglan sodowy (bezwodny) Na_2CO_3	20—30
fosforan trójsodowy $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	20—30
wodorotlenek sodowy NaOH	5—7

Parametry pracy

temperatura, °C	55—65
gęstość prądu, A/dm ²	5—6
czas cyklu, S	
katodowego	20
anodowego	10
czas odłuszczenia, min	5—10

- 7) płukanie w wodzie gorącej (ok. 60°C),
- 8) płukanie w wodzie bieżącej,
- 9) płukanie w wodzie bieżącej,
- 10) dotrawianie w kwasie siarkowym o stężeniu 8—10 g/l; temp. 22—26°C, czas 0,5—2,0 min,
- 11) płukanie w wodzie bieżącej,
- 12) płukanie w wodzie bieżącej,
- 13) miedziowanie w kąpieli,

Składniki kąpieli, g/l

cyjanek miedziawy	28
w tym miedzi	20
cyjanek potasowy	50
wolny cyjanek (w przeliczeniu na KCN)	8
winian sodowo-potasowy	40—60
węglan sodowy	20—30
wodorotlenek potasowy do uzyskania pH	11,5—12,5

Parametry pracy

temperatura, °C	50—55
gęstość prądu, A/dm ²	0,7—1,0
szybkość osadzania, $\mu\text{m}/\text{min}$	0,2—0,3
mieszanie powietrzem sprężonym	
filtracja ciągła	

- 14) płukanie z odzyskiem,
- 15) płukanie w wodzie bieżącej,
- 16) płukanie w wodzie bieżącej.

Powłoki miedziane uzyskiwane z kąpieli winianowej nie mają wprawdzie wysokiego połysku, ale są drobnoziarniste i gładkie tak, że osadzanie na nich błyszczących powłok niklowych, a następnie chromowych bez polerowania międzyoperacyjnego umożliwia uzyskanie wyrobów o estetycznym wyglądzie.

e. Koszty osadzania powłoki

Koszt osadzania powłoki miedzianej zależy od tych samych czynników, które niezależnie od rodzaju powłoki kształtują koszty w galwanotechnice oraz od kosztów specyficznych dla procesu miedziowania.

Omówienie kosztów specyficznych dla miedziowania ograniczono do ogólnych informacji, które mogą być przydatne przy wyborze odpowiedniego wariantu procesu. Należy przy tym pamiętać, że wysokość kosztów jest tylko jednym z wielu kryteriów wyboru.

Z rachunku przeprowadzonego w połowie ubiegłego dziesięciolecia dla wanień średniej wielkości obsługiwanych ręcznie wynika, że koszty miedziowania w szybkooszczędnej kąpieli cyjankowej z półpołyskiem są o ok. 10—15% większe niż koszty osadzania dwóch warstw miedzi: wstępnej w kąpieli cyjankowej oraz następnej w kąpieli kwaśnej z półpołyskiem z dodatkiem Cu-177. Różnica ta wynika głównie z uwzględnienia różnicy kosztów neutralizacji ścieków znacznie wyższych w przypadku kąpieli cyjankowych. Ponieważ w ciągu ostatniego dziesięciolecia struktura kosztów zmieniała się kilkakrotnie zawsze w związku ze wzrostem kosztów obróbki ścieków (ceny chemikaliów, koszt inwestycji i urządzeń) i wydaje się nadal wykazywać tę samą tendencję, należy przypuszczać, że różnica kosztów wskazująca na stosowanie drugiego wariantu (podwarstwa z kąpieli cyjankowej, powłoka z kąpieli kwaśnej) jeszcze się zwiększy.

f. Sole stosowane do miedziowania

Czystość soli do sporządzania kąpieli do miedziowania określona jest w następujących normach:

BN-75/6068-01 — Sole do celów galwanotechnicznych. Cyjanek miedziawy.

BN-66/6068-02 — Cyjanek potasowy galwanotechniczny.

BN-75/6068-05 — Siarczan miedziowy.

BN-75/6068-06 — Węglan sodowy.

Niektóre dane z wymienionych norm zestawiono w tabl. 11-10.

g. Anody

Do procesów miedziowania stosuje się prawie wyłącznie rozpuszczalne anody miedziane — elektrolityczne, elektrolityczne walcowane oraz odlewane. Jakość anod zależy od ich składu chemicznego i sposobu wytwarzania, który m.in. wpływa na wielkość ziarna.

Tablica 11-10. Dopuszczalne zanieczyszczenia niektórych chemikaliów stosowanych w procesach elektrolitycznego miedziowania (wg norm branżowych)

Nazwa związku	Zawartość minimalna składnika zasadniczego, %	Dopuszczalne zanieczyszczenia		Nr normy
		nazwa	%	
Siarczan miedziowy uwodniony $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	97,5	substancje nierozpuszczalne w H_2O kwas siarkowy H_2SO_4 chlorki (Cl) żelazo (Fe^{2+} , Fe^{3+}) arsen (As) antymon (Sb) nikiel (Ni)	0,1 0,1 0,005 0,1 0,02 0,01 0,02	BN-75/ /6068-05
Cyjanek miedziawy (CuCN)	(Cu) 69,0 (CN) 27,5	żelazo (Fe) chlorki (Cl) substancje nierozpuszczalne w H_2O wilgoć	0,1 0,4 0,15 1,0	BN-75/ /6068-01
Cyjanek sodowy (NaCN)	gat. I-96 gat. II-88	węglan sodowy Na_2CO_3 siarczki (S) siarczany (SO_4) chlorki (Cl) substancje nierozpuszczalne w H_2O	gat. I-2, gat. II-4 gat. I i II 0,01 gat. I-0,03, gat. II-0,05 gat. I-0,3, gat. II-3 gat. I-0,05, gat. II-0,1	BN-75/ /6068-06
Cyjanek potasowy (KCN)	97,0	substancje nierozpuszczalne w H_2O chlorki (Cl) siarczany (SO_4) siarczki (S) wilgoć	0,05 0,3 0,05 0,01 1,0	BN-66/ /6068-02

Wymagania dotyczące jakości zależą od typu kąpeli, w której anody mają pracować.

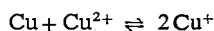
W kąpielach cyjankowych rozpuszczanie się anod przebiega z tworzeniem się jonów Cu^+ następnie cyjanu miedziowego, który z kolei rozpuszcza się w cyjanku sodowym, tworząc cyjanomiedzin.

Zakłócenia prawidłowego rozpuszczania się anod występują przy zbyt małych stężeniach wolnego cyjanu sodowego. Anoda wówczas pokrywa się nierozpuszczalną warstwą cyjanu miedziowego, który całkowicie lub częściowo hamuje jej rozpuszczanie.

Innego typu zakłóceniem jest tzw. szlamowanie. Przy powierzchni anody wytwarza się odpadająca warstwa złożona głównie z metalicznej miedzi i tlenku miedziowego.

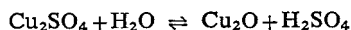
Na pracę anod szczególnie ujemnie wpływają zanieczyszczenia cyną, niklem i ołowiem [12]. Według licznych danych bardzo dobre wyniki uzyskuje się przy stosowaniu anod o bardzo dużej czystości 99,99% Cu, tzw. OFHC (ang. oxygen free high conductivity — beztlenowa o wysokiej przewodności), zarówno w kąpielach cyjankowych jak i kąpielach kwaśnych (przy czym w tych ostatnich ewentualnie z dodatkiem fosforu).

W kwaśnych kąpielach siarczanowych do miedziowania szlam anodowy tworzy się szczególnie łatwo. W kąpielach tych anody rozpuszczają się w zasadzie z utworzeniem jonów Cu^{2+} , przy czym może się równocześnie tworzyć pewna liczba jonów Cu^+ . Jony Cu^+ powstają również w reakcji



Wzrost stężenia jonów Cu^+ prowadzi do wypadania osadu gąbczastej miedzi metalicznej.

Poza tym sole miedziawe łatwo hydrolizują z utworzeniem nierozpuszczalnego tlenku miedziowego



Tworzeniu się takiego szlamu w kąpielach siarczanowych zapobiega w dużym stopniu stosowanie anod z dodatkiem 0,02—0,1% fosforu [29], a optymalna zawartość fosforu wynosi 0,02—0,07% [30—31].

Obecność fosforu w tych ilościach powoduje obniżenie potencjału anody, przy czym dominującym procesem na anodzie jest utlenianie Cu i Cu^+ do Cu^{2+} , w związku z czym zmniejsza się stężenie jonów Cu^+ , których

Tablica 11-11. Wady powłok i kąpeli przy miedziowaniu w elektrolitach cyjankowych, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Powłoki ciemne	<ol style="list-style-type: none"> 1) za małe stężenie cyjanków 2) zbyt duża gęstość prądu 	<ol style="list-style-type: none"> 1) zwiększyć stężenie cyjanków 2) zmniejszyć gęstość prądu do wartości przewidzianej w technologii
Powłoki mają plamy w postaci punktów i smug	za małe pH kąpeli	oznaczyć pH i skorygować przez dodanie alkaliów
Powłoki brudne: przy małych gęstościach prądu pokrycie nierównomierne Obniżona wydajność anodowa i katodowa	<ol style="list-style-type: none"> 1) kąpiel zanieczyszczona związkami chromu sześciowartościowego 2) nadmiar cyjanków 	<ol style="list-style-type: none"> 1) regenerować metodą specyficzną dla danego rodzaju kąpeli Cr (VI) usuwać przez strącenie chromianów, redukcję do Cr(III) 2) doprowadzić stężenie cyjanków do wartości przewidzianej w technologii
Miedź osadza się bardzo powoli lub wcale się nie wydziela pomimo stosowania właściwej gęstości prądu oraz odpowiedniego zawieszenia przedmiotu	<ol style="list-style-type: none"> 1) podłoże jest spasywowane 2) za małe pH 3) w kąpeli jest za dużo wolnego cyjanku 4) w kąpeli jest za małe stężenie miedzi 5) w kąpeli obecne są chromiany 	<ol style="list-style-type: none"> 1) zaktywować powierzchnię podłoża 2) zwiększyć pH do przewidzianego recepturą 3) zmniejszyć stężenie wolnego cyjanku przez dodanie odpowiedniej ilości cyjanku miedzi uprzednio rozproszanego w postaci zawiesiny w małej ilości kąpeli 4) dodać do kąpeli odpowiednią ilość cyjanku miedzi 5) regenerować metodą specyficzną dla danego rodzaju kąpeli
Powłoki porowate	za duże stężenie węglanów	usunąć nadmiar węglanów wybraną metodą str. 220
Powłoki chropowate	<ol style="list-style-type: none"> 1) w kąpeli zbyt duże stężenie węglanów 2) kąpiel zanieczyszczona substancjami stałymi 3) kąpiel zanieczyszczona bizmutem 4) zła rozpuszczalność anod, powodująca odrywanie ziarenek stałej miedzi 5) zbyt duża gęstość prądu 6) za małe stężenie cyjanków 	<ol style="list-style-type: none"> 1) usunąć nadmiar węglanów wybraną metodą 2) przefiltrować kąpiel do wanny zapasowej i umyć wannę roboczą 3) bizmut usuwać przy pomocy elektrolizy przy gęstości prądu ok. 0,3 A/dm² 4) skorygować za małe stężenie wolnych cyjanków lub zbyt dużą anodową gęstość prądu 5) skorygować gęstość prądu do wartości określonej w technologii 6) oznaczyć stężenie cyjanków i skorygować
Powłoki o grubym ziarnie	<ol style="list-style-type: none"> 1) za mała gęstość prądu 2) w roztworze za małe stężenie jonów metalu 	<ol style="list-style-type: none"> 1) podwyższyć napięcie i stosować normalną gęstość prądu 2) wykonać analizę kąpeli i skorygować jej skład
Powłoki wykazują słabą przyczepność do podłoża i się łuszczą	<ol style="list-style-type: none"> 1) nadmiar lub zbyt małe stężenie wolnego cyjanku w kąpeli (duży nadmiar wolnego cyjanku przejawia się intensywnym wydzieleniem się gazu na anodzie) 2) podłoże źle odfuszczone 3) podłoże źle zaktwowane 	<ol style="list-style-type: none"> 1) oznaczyć analitycznie wolny cyjanek i skorygować jego stężenie 2) skorygować parametry odfuszczenia 3) skorygować lub wymienić kąpiele do dotrawiania
Kąpiel mętna	<ol style="list-style-type: none"> 1) za małe stężenie wolnego cyjanku przejawiające się także zielonkawym osadem na anodzie 2) w kąpeli znajduje się zawiesina substancji stałych 3) w kąpeli za duże stężenie węglanów 	<ol style="list-style-type: none"> 1) oznaczyć stężenie wolnych cyjanków; uzupełnić roztwór obliczoną ilością cyjanku 2) filtrować roztwór i oczyścić wannę 3) osiębić roztwór i usunąć nadmiar wykrystalizowanych węglanów

tabl. 11-11 cd.

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Kąpiel niebieskawa	zupełny brak wolnych cyjanków	dodać całą, wymaganą w recepturze, ilość cyjanku potasowego lub sodowego
Anody błyszczące i krystaliczne	nadmiar wolnego cyjanku	oznaczyć analitycznie stężenie wolnego cyjanku i skorygować zgodnie z przepisem technologicznym
Anody pokryte zielonym nalotem	za małe stężenie wolnego cyjanku	oznaczyć stężenie wolnych cyjanków i uzupełnić do stężenia określonego w recepturze
Anody pokrywają się zielonobrnatnym osadem	1) za mała powierzchnia anod 2) w kąpeli znajduje się za mało wolnego cyjanku 3) w kąpeli znajduje się za dużo siarczanów	1) powiększyć ich powierzchnię o 20—50% 2) zwiększyć zawartość wolnego cyjanku do stężenia podanego w recepturze 3) rozcieńczyć kąpiel i dodać roztworu cyjanomiedzinu potasowego
Anody i ściany wanny pokryte białym, porowatym nalotem gąbczastym	nadmierne stężenie węglanów w kąpeli	zmniejszyć stężenie węglanów wybraną metodą str. 220
Czarny nalot na anodach	roztwór zanieczyszczony ołowiem	przeprowadzić elektrolizę kąpeli przez dłuższy czas, stosując katody o dużej powierzchni; z anod okresowo usuwać mechanicznie warstwę czarnego tlenku ołowiu
Powłoki osadzone z kąpeli do miedziowania z połyskiem są matowe	1) wyczerpane dodatki blaskotwórcze 2) za mała gęstość prądu 3) niewłaściwa temperatura pracy kąpeli (najczęściej za niska) 4) zbyt powolne mieszanie	1) oznaczyć stężenie dodatków blaskotwórczych, uzupełnić ich zawartość do stężenia zgodnego z przepisem technologicznym 2) sprawdzić gęstość prądu i zwiększyć do gęstości wymaganej 3) sprawdzić temperaturę kąpeli i doprowadzić ją do żądanej 4) uregulować szybkość mieszania

obecność powodowała tworzenie się szlamu [31]. Anodowa gęstość prądu w kwaśnych kąpielach do miedziowania nie powinna przekraczać 3 A/dm².

Aktualne normy dotyczące anod do miedziowania PN-73/H-92910 i PN-77/H-82120 przewidują stosowanie do kąpeli cyjankowych anod z miedzi elektrolitycznej w gatunku M1-E, a do kąpeli kwaśnych — z miedzi odtlenionej fosforem w gatunku M1-R.

h. Usuwanie wadliwych powłok miedzianych

Powłoki miedziane można usuwać metodą chemiczną lub elektrochemiczną.

Rozpuszczanie powłok miedzianych na stali metodą chemiczną przeprowadza się w roztworze zawierającym CrO₃ 250—300 g/l i (NH₄)₂SO₄ 100—120 g/l lub w roztworze o składzie CrO₃ 120 g/l i H₂SO₄ 1,5 g/l. Często w tym celu stosuje się zużyte kąpiele do chromowania.

Z metali nieżelaznych miedź można usuwać przez zanurzenie do roztworu wielosiarczku

w temp. 16—25°C i następnie szczotkowanie. Stosowany w tym przypadku roztwór wielosiarczku sporządza się przez gotowanie roztworu 200 g Na₂S, 15 g siarki i uzupełnienie wodą do objętości 1 l.

Usuwanie powłok miedzianych ze stali metodą elektrochemiczną anodową przeprowadza się w roztworze zawierającym NaCN 40—50 g/l przy napięciu ok. 2 V lub też w roztworze zawierającym CrO₃ 100—150 g/l i H₂SO₄ 1—2 g/l przy anodowej gęstości prądu wynoszącej 5—10 A/dm².

Powłoki miedziane z przedmiotów cynkowych można usuwać przez anodowe rozpuszczanie w 10-proc. roztworze Na₂S przy napięciu 2 V. Ze stopów cynku powłoki usuwa się tylko w wyjątkowych przypadkach.

i. Nieprawidłowości w pracy kąpeli, wady powłok, ich przyczyny i usuwanie

Najczęściej występujące wady powłok przy pracy z kąpielami do miedziowania, przyczyny ich powstawania i sposoby usuwania po-

Tablica 11-12. Wady powłok i kąpeli do miedziowania w elektrolitach kwaśnych przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Powłoki chropowate	<ol style="list-style-type: none"> 1) w kąpeli znajdują się zanieczyszczenia substancjami stałymi, szlamem anodowym lub wykrystalizowanym siarczanem miedziowym 2) za duża gęstość prądu 3) powierzchnia kąpeli jest zatłuszczona 4) w kąpeli znajdują się zanieczyszczenia organiczne 5) zbyt niska temperatura kąpeli 6) niewielka chropowatość podwarstwy miedzianej (z kąpeli cyjankowej) lub niklowej 7) zła izolacja zawieszek, rur stalowych doprowadzających powietrze; przejawia się to powstawaniem narostów na powierzchniach nie zaizolowanych; część narostów odrywa się i zanieczyszcza kąpiel do miedziowania 	<ol style="list-style-type: none"> 1) kąpiel przefiltrować, skorygować stężenia miedzi i kwasu siarkowego; sprawdzić czy jakość anod jest zgodna z normą i ewentualnie wymienić anody; sprawdzić szczelność worków anodowych 2) zmniejszyć gęstość prądu 3) oczyścić powierzchnię kąpeli 4) utlenić zanieczyszczenia organiczne; w przypadku kąpeli do miedziowania z polyskiem uzupełnić stężenie dodatków blaskotwórczych 5) podgrzać kąpiel do temp. 18—25°C 6) skontrolować stan powierzchni powłok nakładanych jako podwarstwa; w przypadku stwierdzenia minimalnej nawet chropowatości dokładnie oczyścić kąpiel do nakładania podwarstwy 7) poprawić izolację części wanien i zawieszek; przefiltrować dokładnie kąpiel najlepiej do wanny zapasowej i po dokonaniu napraw z powrotem do wanny produkcyjnej
Powłoki zbyt miękkie	<ol style="list-style-type: none"> 1) kąpiel zawiera za mało kwasu siarkowego 2) kąpiel pracuje w zbyt wysokiej temperaturze 	<ol style="list-style-type: none"> 1) wykonać analizę i zwiększyć stężenie kwasu siarkowego 2) obniżyć temperaturę kąpeli
Powłoki zbyt twarde	kąpiel zanieczyszczona jest substancjami organicznymi, koloidami	usunąć zanieczyszczenia organiczne przez ich adsorpcję na węglu aktywnym lub utlenianie; w przypadku kąpeli do miedziowania z polyskiem uzupełnić stężenie dodatków blaskotwórczych
Powłoki kruche	<ol style="list-style-type: none"> 1) kąpiel jest zanieczyszczona substancjami organicznymi 2) gęstość prądu jest za duża 	<ol style="list-style-type: none"> 1) zanieczyszczenia ograniczone utlenić lub sączyć przez węgiel aktywny; w przypadku kąpeli do miedziowania z polyskiem uzupełnić stężenie dodatków blaskotwórczych 2) zmniejszyć gęstość prądu
Na powłokach powstają narosty w postaci dendrytów	kąpiel zanieczyszczona chlorkami, żelazem, arsenem lub antymonem	kąpiel praktycznie nie nadaje się do regeneracji
W temp. 15—20°C przez kąpiel nie płynię prąd	anody spasywowane	oczyścić anody, zmniejszyć gęstość prądu, podwyższyć temperaturę; zawiesić w kąpeli dodatkowe anody
Zła przyczepność powłoki do podłoża	<ol style="list-style-type: none"> 1) złe przygotowanie powierzchni podłoża 2) porowata podwarstwa 	<ol style="list-style-type: none"> 1) ulepszyć czynności związane z czyszczeniem i odtłuszczeniem powierzchni podłoża 2) skorygować skład kąpeli do nakładania podwarstwy
Powłoki z kąpeli do miedziowania z polyskiem są matowe	<ol style="list-style-type: none"> 1) za małe stężenie dodatków blaskotwórczych 2) kąpiel zanieczyszczona związkami organicznymi lub produktami rozpadu dodatków 3) zbyt wysoka temperatura roztworu 	<ol style="list-style-type: none"> 1) oznaczyć stężenie dodatków blaskotwórczych i uzupełnić zgodnie ze wskazaniami analizy 2) zbadać stopień zanieczyszczenia związkami organicznymi i oczyszczać węglem aktywnym lub innymi metodami podanymi przez dostawcę przepisu technologicznego 3) obniżyć temperaturę kąpeli zgodnie ze wskazaniami technologicznymi

tabl. 11-12 cd.

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Powłoki z kąpeli do miedziowania mają smugi	1) za duże stężenie chlorków w kąpeli 2) niewłaściwy stosunek stężeń dodatków blaskotwórczych i chlorków 3) niewłaściwe mieszanie	1) nadmiar chlorków usuwać roztworem siarczanu srebra 2) oznaczyć stężenie chlorków, skorygować stężenie dodatków blaskotwórczych 3) poprawić ustawienie rur doprowadzających powietrze do roztoru; zwiększyć intensywność mieszania
Pomimo różnych zabiegów powłoki nakładane z kąpeli do miedziowania z polyskiem nie odzyskują pełnego połysku, są porowate, ewentualnie mają smugi	kąpiel zanieczyszczona substancjami organicznymi, w tym również produktami rozkładu składników dodatku blaskotwórczego, niewłaściwe stężenia lub stosunki stężeń poszczególnych składników dodatku blaskotwórczego	przeprowadzić pełną regenerację kąpeli metodą specyficzną dla danej technologii, a następnie dodać określone w recepturze ilości poszczególnych składników dodatku
Narosty (głównie na krawędziach)	1) narosty na podwarstwie miedzi cyjankowej 2) zła konstrukcja wieszaków 3) za duża gęstość prądu	1) skorygować parametry pracy kąpeli cyjankowej 2) przekonstruować wieszaki tak, by wystające części były ekranowane 3) zmniejszyć gęstość prądu

dano w tabl. 11-11 dla cyjankowych kąpeli alkalicznych, a w tabl. 11-12 — dla kąpeli kwaśnych.

Literatura

- Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978 s. 119—135.
- Степановичус А. А., Вышомирскис Р. Н.: Труды Акад. Наук Лит. ССР 1964, вып. 4 (39) 17.
- Krämer O. P., Weiner R., Fett M.: Die Geschichte der Galvanotechnik. Saugau/Württemberg (RFN). Eugen G. Leuze-Verlag 1959.
- Ford-Smith M. H.: The chemistry of complex cyanides. London, Her Majesty's Stationary Office 1964.
- Gerischer H.: Z. Elektrochem. 1953, 57, 604.
- Fischer H.: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Berlin, Göttingen, Heidelberg. Springer Verlag 1954.
- Вышомирскис Р. М.: Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. Москва. Наука 1969.
- Бек И. Р., Жуков Б. Г.: Электрохимия 1976, 12, 1413.
- Рогерс Т., Тайлор К. И.: Коррозия и Защита Металлов 1976, 20, 20.
- Вышомирскис Р. М., Степановичус А. А.: Труды Акад. Наук Лит. ССР 1965, вып. 3 (42) 49.
- Вышомирскис Р. М.: Труды Акад. Наук Лит. ССР 1959, вып. 4, 103.
- Dettner H. W., Elze J.: Handbuch der Galvanotechnik. Bd. 2. München. Carl Hanser Verlag 1966 s. 45.
- Jernstedt G. W.: Proc. Am. Electroplat. Soc. 1950, 37, 151.
- Biestkowa T., Szmidi K.: Prace IMP 1960, 9 (8) 45.
- Szmidi K., Biestkowa T.: Sbornik Prednasek. Gottvaldov. Dom Techniki 1960.
- Biestkowa T., Szmidi K.: Bzl. IMP 1962, 8 (29) 4.
- Hasko F., Buftas P.: Trans. Inst. Met. Finishing 1976, 54, 1, 35.
- Metzger W.: Blasberg-Mitteilungen 1976, 29, 3.
- Kessler T.: J. Electrochem. Soc. 1976, 123, (6) 990.
- Bockris J. O., Kita H.: J. Electrochem. Soc. 1962, 109 (10) 928.
- Turner D. R.: Plating 1965, 52 (4) 327.
- Dajmanovic A., Setty T. H. V., Bockris J. O.: J. Electrochem. Soc. 1966, 113 (5) 429.
- Biestkowa T., Szmidi K., Zak T.: Blyszczące powłoki galwaniczne miedź-nikiel-chrom. Warszawa. WNT 1963.
- Biestkowa T., Bagdach S.: Prace IMP 1964, 12 (46) 27.
- Biestkowa T.: Powłoki Ochronne 1973 (3) 35.
- Пурин Б. А.: Электроосаждение металлов из пиррофосфатных электролитов. Рига. Зинатня 1975.
- Campbell F., Frauenhofer J. A.: Surface Technology 1976, 4, 403.
- Jaros W., Zak T.: Prace IMP 1967, 15 (4) 2.
- Nevers P. P., Hengerford R. L., Palmer E. W.: Plating 1954, 41 (11) 1301.
- Zak T.: Prace IMP 1961, 9 (33) 1.
- Zak T.: Trans. Inst. Met. Finishing 1963, 40 (3) 104.

Rozdział 12

Niklowanie

doc. dr Konrad Szmidt

a. Własności niklu i powłok niklowych	233
b. Zastosowanie powłok niklowych	236
c. Typy kąpeli i technologie niklowania	236
Kąpiele typu Wattsa	236
Kąpiele do niklowania z połykiem	238
Kąpiele fluoroboranowe	246
Kąpiele amidosulfonianowe	247
Kąpiele do osadzania powłok niklowych koloru czarnego	248
Kąpiel do niklowania z mikrowtrąceniami KG-76 MP	249
Kąpiel do osadzania powłok satynowych	249
d. Dodatki stosowane w nowoczesnych kąpielach	250
e. Analiza kąpeli do niklowania	251
f. Koszty osadzania powłok niklowych	251
g. Anody	253
h. Usuwanie wadliwych powłok niklowych	253
i. Nieprawidłowa praca kąpeli, wady powłok, przyczyny ich powstawania oraz usuwanie	253
Literatura	259

a. Własności niklu i powłok niklowych

Nikiel metaliczny wyodrębniony przez Cronstedta przez długi czas nie miał praktycznego znaczenia. W 1837 r. Bird wydzielił nikiel elektrolitycznie. Interesujące dane dotyczące historii niklu i procesów niklowania czytelnik znajdzie m.in. w książce Dennisa i Sucha [1].

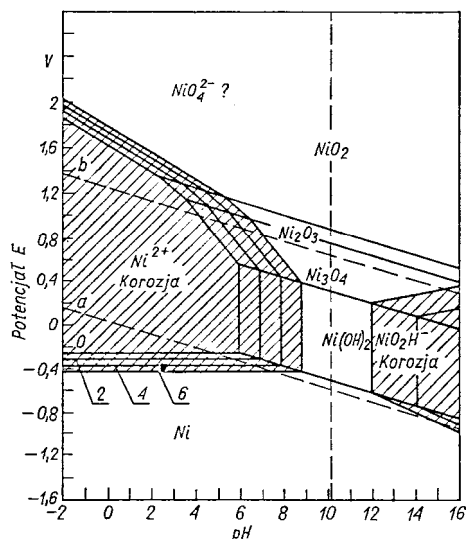
Nikiel nie rozpuszcza się w alkaliach i w wielu kwasach. W związkach chemicz-

nych występuje najczęściej jako dwu- i trójwartościowy. Najważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne niklu podano w tabl. 12-1. W galwanotechnice znaczenie mają tylko sole niklawe. W szeregu napięciowym nikiel zajmuje miejsce bardziej elektroujemne od wodoru i dlatego powinien być łatwo rozpuszczalny w kwasach. Odporność niklu na działanie wielu kwasów i atmosfery wynika nie z jego własności chemicznych, lecz ze zdolności pokrywania się war-

Tablica 12-1. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne niklu

Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartościowość	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg·°C)	Przewodność elektryczna właściwa w temp. 20°C	Równoważnik elektrochemiczny g/(A·h)	Twardość	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
28	58,71	I, II, III, IV	8,90	1452—1455	0,4430	14,62 · 10 ⁶ S/m	1,0947	<i>HV</i> 150—650 <i>HB</i> 73	340	Ni ⇌ Ni ²⁺ + 2e—0,22

stewką tlenków lub uwodnionych tlenków. W stosunku do żelaza nikiel jest bardziej elektrododatni, a pomimo to stosowany jest do ochrony stali przed korozją. Zadanie to spełniają jednak tylko powłoki niklowe pozabawione porów, spękań, dużych naprężeń własnych i innych wad związanych z własnościami kąpieli lub wadami materiału podłoża. Własnościami niklu w różnych środowiskach i związaną z tym pasywacją zajmowało się wielu autorów, których wyniki prac zebrał i opublikował Pourbaix. Na rys. 12-1



Rys. 12-1. Wykres zależności potencjału od pH w przypadku układu nikiel-woda [1]

przedstawiono zależności potencjału i pH w układzie nikiel-woda. W przedstawionym układzie w obszarze poniżej linii *a* woda ulega redukcji z wydzieleniem wodoru, w obszarze zaś powyżej linii *b* występuje utlenianie wody z wydzieleniem tlenu. Obszar między liniami *a* i *b* jest obszarem termodynamicznej trwałości wody i w obszarze tym nie występuje ani redukcja, ani utlenianie wody. Powstawanie przedstawionych na wykresie tlenków i uwodnionych tlenków zostało w pełni udowodnione.

Od 1866 r. zaczynają się pojawiać patenty chroniące sposób elektrochemicznego osadzania powłok niklowych dla celów przemysłowych. W niedługim czasie w przemyśle znalazła zastosowanie znaczna liczba kąpiei umożliwiających wprowadzić uzyskiwanie powłok niklowych z kąpiei niestabilnych, ale o niskiej jakości, których skład i własności

ulegały szybkim zmianom podczas procesu. Istotnym postępowaniem było wprowadzenie do kąpiei kwasu borowego jako substancji buforującej. Nowoczesny proces niklowania datuje się dopiero od 1916 r., w którym Watts [3] wprowadził do produkcji do dzisiaj stosowany typ kąpiei niklowej, składającej się z siarczanu niklowego, chlorku niklowego i kwasu borowego. Ostatnim etapem szybkiego rozwoju procesów niklowania było opracowanie kąpiei do niklowania z połykiem, w których początkowo stosowano sole metali ciężkich jako dodatki blaskotwórcze [4], a następnie związki organiczne [5]. Po tym okresie nastąpił gwałtowny rozwój technologii niklowania i koniecznych urządzeń obsługiwanych ręcznie oraz zautomatyzowanych [6–12].

Równocześnie z doskonaleniem zarówno metod elektroosadzania niklu jak i urządzeń, w których procesy można było prowadzić, wzrastało zużycie niklu do celów galwanotechnicznych. W Polsce zużycie niklu w galwanotechnice jest stosunkowo małe, w 1980 r. wynosiło ok. 1000 ton, co stanowi ponad 15% zużycia tego metalu w kraju.

Pomimo setek patentów i artykułów dotyczących niklowania zagadnienie osadzania powłok niklowych jest jeszcze ciągle najczęściej omawianym problemem na łamach prasy poświęconej galwanotechnice.

Tak szerokie zastosowanie powłok niklowych wynika z ich atrakcyjnego wyglądu. Dotyczy to szczególnie pokryć osadzanych z kąpiei do niklowania z połykiem. Sam nikiel znalazł olbrzymie zastosowanie przede wszystkim jako dodatek stopowy do stali oraz jako powłoka ochronna i dekoracyjna na wielką liczbę różnego rodzaju przedmiotów.

W tabelicy 12-2 podano zawartość niklu w tabl. 12-3 zamieszczono ilości osadzonego niklu w powłoce w zależności od gęstości prądu. Ostateczne własności powłok niklowych zależą od wszystkich parametrów pracy kąpiei. Wpływ poszczególnych parametrów na własności powłok podano w tabl. 12-4. Masa

Tablica 12-2. Procentowa zawartość składnika w solach niklowych

Sól	Składnik	Zawartość %
NiSO ₄ · 7H ₂ O	Ni	21
NiSO ₄ · 6H ₂ O	Ni	22
NiCl ₂ · 6H ₂ O	Ni	25
NiCl ₂ · 6H ₂ O	Cl	30
NiCO ₃	Ni	50

Tablica 12-3. Ilość osadzonego niklu w zależności od czasu osadzania i gęstości prądu (przy wydajności 95,5%)

Grubość μm	Ilość osadzonego niklu g/dm^2	Czas uzyskania powłok o odpowiedniej grubości przy różnych gęstościach prądu, min															
		Gęstość prądu, A/dm^2															
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0
1,0	0,09	10,2	5,1	3,4	2,55	2,05	1,7	1,45	1,30	1,01	0,85	0,7	0,65	0,55	0,5	0,45	0,4
2,0	0,18	20,4	10,2	6,8	5,1	4,1	3,4	2,9	2,55	2,0	1,7	1,45	1,3	1,15	1,0	0,90	0,85
5,0	0,45	51,1	25,5	17,0	12,8	10,2	8,5	7,3	6,4	5,1	4,3	3,7	3,2	2,9	2,6	2,3	2,2
10,0	0,89	102,2	51,1	34,0	25,6	20,4	17,0	14,6	12,8	10,2	8,5	7,3	6,4	5,7	5,1	4,6	4,3
15,0	1,335	153,3	76,5	51,0	38,4	30,6	25,5	21,9	19,2	15,3	12,9	11,1	9,6	8,7	7,8	6,9	6,6
20,0	1,78	204,4	102,2	68,0	51,1	40,8	34,0	29,2	25,6	20,4	17,0	14,6	12,8	11,4	10,2	9,2	8,6
25,0	2,23	255,5	127,5	85,0	64,0	51,1	42,5	36,5	32,0	25,5	21,5	18,5	16,0	14,5	13,0	11,5	11,0
30,0	2,67	307	153	102	77	61	51	44	38,4	30,6	25,5	22,0	19,2	17,0	15,3	13,8	13,0
40,0	3,56	409	204	136	102	81,6	68	58,4	51,2	40,8	34,0	29,2	25,6	22,8	20,4	18,4	17,2
50,0	4,5	511	255	170	128	102	85	73	64	51	43	37	32	29	26	23	22
100,0	8,9	1022	511	340	256	204	170	146	128	102	85	73	64	57	51	46	43

Tablica 12-4. Wpływ składu i parametrów pracy kąpieli na własności powłok niklowych

Własności powłok	Czynnik wzrastający											
	gęstość prądu	pH	temperatura	mieszanie	Stężenie							
					niklu	chlorków	kwasu borowego	mocnych dodatków blaskotwórczych	substancji wyrównujących (wygładzających)	substancji zwilżających	zanieczyszczeń metalicznych	
Wyrównanie (wygładzanie)	×	-	×	+	+	?	?	×	+	×	+	
Wgłębność	○	×	○	○	+	+	?	×	×	×	○	
Plastyczność	×	+	+	-	-	○	+	○	○	+	+	
Napężenia	×	+	○	-	×	+	○	+	×	○	+	
Twardość	+	×	○	-	-	+	○	+	+	-	○	
Wytrzymałość na rozciąganie	+	×	○	-	-	+	○	+	+	+	○	
Porowatość	-	-	-	-	-	-	-	○	○	○	+	
Chropowatość	+	-	-	+	-	-	-	○	○	○	+	
Połysk	+	-	+	-	-	-	-	+	+	×	+	
Wielkość kryształów	○	-	+	-	-	-	-	○	○	○	+	

+ wzrost

○ zmniejszenie

× wątpliwy

- brak wpływu lub wpływ bardzo mały

? nieznanym

powłoki o grubości 1 μm na 1 m^2 powierzchni wynosi 8,70—8,90 g, a moduł elastyczności niklu osadzonego elektrolitycznie ok. $14 \cdot 10^4$ MPa.

Należy zwrócić uwagę, że w procesie elektrolitycznego niklowania osadzanie niklu nie następuje z wydajnością 100% i równolegle z niklem wydziela się wodór. Wodór ten wywołuje zmniejszenie plastyczności podłoża stalowego. Dlatego też procesu niklowania nie stosuje się w przypadkach, w których pokrywane elementy mają określone własności sprężyste. Całkowita sprężystość nie powraca nawet po długim wygrzewaniu.

b. Zastosowanie powłok niklowych

Elektrolitycznie osadzone powłoki niklowe mają różne przeznaczenie — przede wszystkim stosowane są jako warstwy dekoracyjne, dekoracyjno-ochronne i czasem techniczne. Poza tym elektrochemiczne osadzanie niklu stosuje się w galwanoplastyce.

c. Typy kąpeli i technologie niklowania

W użyciu jest wiele kąpeli do niklowania. Skład ich jest różny w zależności od rodzaju tworzywa, na które powłoki są osadzane, od szybkości osadzania, twardości, wyglądu, a nawet od grubości osadzonej powłoki.

Zakres stosowania poszczególnych typów kąpeli do niklowania jest różny. Najszersze zastosowanie przemysłowe znalazły kąpiele typu Wattsa siarczanowe i chlorkowe. Poza tym w kraju, w nielicznych stosunkowo przypadkach, stosowane są jeszcze kąpiele amidosulfonianowe, kąpiele do osadzania powłok niklowych koloru czarnego oraz kąpiele zawierające zawiesinę substancji nierozpuszczalnych. W poradniku omówiono tylko kąpiele niklowe stosowane w kraju lub te, które mogą być stosowane, przy czym najwięcej miejsca poświęcono kąpielom o najszerszym zakresie zastosowania, a więc kąpielom typu Wattsa. Specjalną uwagę zwrócono na kąpiele niklowe umożliwiające uzyskiwanie powłok niklowych powodujących mikronieciągłości osadzonych na nich powłok chromowych.

Kąpiele typu Wattsa

Kąpiele siarczanowe do niklowania typu Wattsa otrzymywane z trzech podstawowych składników, a mianowicie z siarczanu nikla-

wego, chlorku niklawego i kwasu borowego, mają najszersze zastosowanie. Ich skład zmienia się w bardzo szerokich granicach w zależności od temperatury pracy kąpeli, pH, żądanej wydajności itp. Ogólna zasada pracy tych kąpeli polega na tym, że ze wzrostem zawartości metalu w kąpeli wzrasta możliwość zwiększania gęstości prądu.

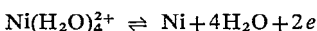
Kąpiele chlorkowe zawierają siarczan niklawy oraz chlorek niklawy, a do korekty pH zamiast kwasu siarkowego stosuje się kwas solny. Powłoki otrzymane z tego rodzaju kąpeli są twarde, drobnokrystaliczne, ale za to mało plastyczne. Odmianą kąpeli chlorkowych są kąpiele mieszane siarczanowo-chlorkowe o dużej zawartości chlorków.

Kąpiele zawierające zawiesiny substancji stałych

Dla podwyższenia odporności korozyjnej zestawu powłok Cu-Ni-Cr stosuje się osadzanie dodatkowej warstwy niklu z kąpeli zawierającej zawiesinę nierozpuszczalnych drobnych substancji stałych, które w czasie procesu wbudowują się w powłokę niklową. Substancje stałe są tak dobrane, że nie wywołują chropowatości powłoki niklowej. Istotną cechą powłok uzyskanych z tych kąpeli jest to, że powodują one mikronieciągłości w powłokach chromowych osadzanych na powłokę niklową. Grubość powłok niklowych z mikrowtrąceniami wynosi 2—5 μm .

Składniki kąpeli typu Wattsa oraz ich wpływ na pracę kąpeli i własności powłok

Siarczan niklawy $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w roztworze wodnym daje proste jony niklawe, które pod wpływem prądu redukują się na katodzie. Rozpuszczalność siarczanu niklawego w wodzie wynosi 460 g/l w temperaturze otoczenia, a 570 g/l w temp. 50°C. Potencjał normalny niklu odpowiadający reakcji



wynosi -0,22 V.

Po uwzględnieniu aktywności jonów niklawych w kąpielach typu Wattsa i zastosowaniu wzoru Nernsta otrzymuje się potencjał skorygowany; rzeczywisty potencjał uwzględniający także nad napięcie (w temp. 20°C) wynosi -0,64 V.

W związku z tym można powiedzieć, że ze wzrostem pH roztworu wzrastać będzie wydajność kąpeli niklowej.

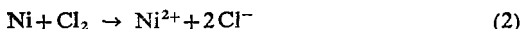
Siarczan nikławy dzięki własnościom elektrochemicznym, czystości oraz stosunkowo niskiej cenie (najtańsza sól niklu) znalazł najszersze zastosowanie w procesie niklowania.

Chlorek nikławy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tak jak i siarczan nikławy jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Potencjał wydzielania niklu z wodnych roztworów chlorku nikławego o stężeniu 1,25 M wynosi $-0,59$ V.

W rozważaniach na temat wpływu chlorku nikławego na osadzanie niklu można przyjąć (nie uwzględniając skomplikowanych zagadnień kompleksów jonów nikławych z wodą), że proces katodowy przebiega tak samo, jak w przypadku elektrolizy roztworów siarczanowych. Obecność natomiast chlorków wpływa istotnie na proces anodowy. Chlorki przyspieszają bowiem proces rozpuszczania anodowego, a tym samym umożliwiają zwiększenie katodowej gęstości prądu. Potencjał normalny anodowego utleniania chlorku wg reakcji



wynosi $-1,36$ V (w temp. 20°C), a po uwzględnieniu, małego zresztą nad napięcia potencjał rozkładowy jonów chlorkowych na anodzie nikłowej wynosi $-1,39$ V. W tych samych warunkach potencjał wydzielania tlenu wynosi $-1,49$ V. Oczywiście na anodzie zachodzi natychmiast reakcja

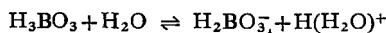


Anody pracują dobrze tylko wtedy, gdy szybkości reakcji (1) i (2) są równe. W przypadku gdy występuje czyniowe spasywowanie anod, szybkość reakcji (1) jest większa, wydziela się chlor gazowy, a w pobliżu anody formuje się warstewka prawdopodobnie tlenków. Całkowite spasywowanie anody powoduje wydzielanie się także tlenu wskutek zachodzącej reakcji obecnych w roztworze jonów siarczanowych.

Zjawiska te zachodzą przy zbyt dużych anodowych gęstościach prądu i zbyt małym stężeniu chlorków w roztworze. Nawet stosunkowo małe stężenia chlorków w sposób istotny zmieniają rozpuszczalność anod nikłowych i podwyższają przewodność kąpeli.

Galwanotechnicy zastanawiają się często czy w miejsce chlorku nikławego stosować chlorek sodowy. Odpowiedź jest negatywna ze względu na to, że aczkolwiek uzupełnia się stężenie chlorków, to jednak zwiększa się stężenie jonów sodowych, które wpływają ujemnie na jakość powłok.

Kwas borowy H_3BO_3 jest substancją buforującą kąpiele nikłowe. Zdolność buforująca wynika z tego, że kwas borowy w roztworach wodnych jest słabo zjonizowany



a stała dysocjacji $K = 6 \cdot 10^{-10}$.

W bardziej stężonych roztworach kwas borowy ma tendencję do polimeryzacji [14] na kwas piroborowy $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7^-$. Kwas ten daje jon piroborowy HB_4O_7^- o $K = 10^{-4}$. W związku z tym należy przyjąć, że pH np. roztworów kwasu borowego 0,5 M wynoszące 4,1 powstaje wskutek dysocjacji kwasu piroborowego, a nie ortoborowego, i że kwas piroborowy jest mocniejszym kwasem niż kwas borowy. W roztworach najczęściej występuje nie jeden rodzaj kwasu borowego, lecz pozostająca w równowadze mieszanina polimerów. Wartość pH 4,1 dla roztworu mocnego kwasu i kwasu borowego odnosi się do temp. 20°C . Pomimo że pH roztworów kwasu borowego w warunkach opisanych jest ok. 4, może być on używany do buforowania roztworów o innych pH (2–5,5). Działanie kwasu przy małych pH tłumaczy się tym, że kwas borowy działa jako efektywny bufor w warstewce przykatodowej, w której pH jest większe niż w pozostałym roztworze.

Kwas borowy wpływa na zwiększenie plastyczności uzyskiwanych powłok nikłowych.

Sole metali. Wiele receptur przewiduje dodawanie do kąpeli chlorków potasu, sodu lub magnezu. Chlorki te mają za zadanie zwiększyć przewodność kąpeli, spowodować szybsze rozpuszczanie anod i zmniejszyć ich polaryzację. Sole magnezowe wpływają dodatnio na plastyczność powłok.

Obecnie przeważa pogląd, że chlorek potasu dodawany do kąpeli, dzięki swym własnościom elektrochemicznym (np. jednakowej prawie prędkości poruszania się jonów potasowych i chlorkowych w polu elektrycznym), najbardziej zmniejsza opór kąpeli i najskuteczniej obniża polaryzację anodową. Dodawanie samych siarczanów ma na celu poprawę przewodności kąpeli, co jest ważne przy stosowaniu przede wszystkim większych gęstości prądu.

Stosowanie soli przewodzących skomplikowało się po rozpowszechnieniu kąpeli do niklowania z polyskiem, zawierających dodatki organiczne. W niektórych z tych kąpeli obecność soli przewodzących wpływa ujemnie na jakość powłok, m.in. zmniejsza plastyczność i zwiększa twardość powłok oraz powoduje ich chropowatość. Najlepsze rezultaty uży-

skuje się przy dodawaniu do kąpeli soli magnezowych, które zwiększają przewodność kąpeli oraz wpływają (na ogół) na zwiększanie plastyczności powłok niklowych.

Parametry kąpeli typu Wattsa oraz ich wpływ na pracę i własności powłok

Kąpiele typu Wattsa zawierające w swym składzie jedynie siarczan nikławy, chlorek nikławy lub chlorki sodu i potasu oraz kwas borowy są obecnie rzadko używane do osadzania powłok dekoracyjnych. Z kąpeli tego typu osadza się najczęściej powłoki o specjalnym przeznaczeniu, a m.in. są to podwarstwy pod błyszczącą powłokę miedzianą osadzaną z kąpeli kwaśnej zamiast powłoki miedzianej osadzaną z kąpeli cyjankowej. Proces ten ma na celu wyeliminowanie cyjanków z ciągu produkcyjnego i ze ścieków. Zastępowanie podwarstwy miedzianej podwarstwą nikłową może być stosowane jedynie w wyjątkowych przypadkach tylko tam, gdzie nie można osobno odprowadzić ścieków cyjankowych do neutralizacji. Dobrą podwarstwą nikłową, gwarantującą dobrą przyczepność, uzyskać można jedynie z kąpeli o bardzo dużej czystości.

Innym zastosowaniem kąpeli Wattsa nie zawierających żadnych dodatków może być osadzanie powłok o specjalnych własnościach, regulowanych np. odpowiednim stężeniem kwasu borowego, stosunkiem stężeń jonów siarczanowych i chlorkowych, rodzajem i stężeniem soli metali alkalicznych, pH, temperaturą roztworu oraz gęstością prądu. Przy odpowiednio dobranych wymienionych czynnikach uzyskać można powłoki miękkie lub twarde, plastyczne, grube, wytrzymałe na rozciąganie itd.

Kąpiele typu Wattsa bez dodatków podzielić można na dwie zasadnicze grupy, tj. na kąpiele pracujące przy bardzo małych gęstościach prądu (poniżej 1 A/dm²) — coraz rzadziej używane — oraz kąpiele pracujące przy dużych gęstościach prądu, powyżej 3 A/dm².

Ostatnio zaczęto stosować kąpiele o dużym stężeniu składników nawet do osadzania powłoki nikłowej jako podwarstwy. Przykładem stosowanej, dobrze pracującej kąpeli do osadzania podwarstwy niklu pod błyszczącą powłokę miedzianą jest szybko sprawna kąpiel Wattsa

Składniki kąpeli, g/l	
siarczan nikławy NiSO ₄ · 7H ₂ O	250 (200—300)
chlorek nikławy NiCl ₂ · 6H ₂ O	30 (20—60)
kwas borowy H ₃ BO ₃	40 (35—45)

Parametry pracy	
temperatura, °C	45 (40—55)
gęstość prądu, A/dm ²	1—4
napięcie, V	3—6
pH	2—4,5
wydajność katodowa, %	90—98
stosunek powierzchni anody do powierzchni katody nie mniejszy niż	1:1
mieszanie szyną katodową lub sprężonym powietrzem	

Czasem stosuje się dodatki przeciwpittingowe¹⁾ w takiej ilości, aby substancja zwilżająca zmniejszyła napięcie powierzchniowe w temp. 20°C do 35—45 mN/m.

W celu uniknięcia pittingu do kąpeli można dodać H₂O₂ (bez dodawania zwilżacza) w zależności od potrzeby.

W poradniku nie podano szczegółowych przepisów dotyczących regeneracji kąpeli niklowych. Informacje na ten temat znaleźć można w książce Szmidta i Żaka [13].

Kąpiele do niklowania z połyskiem

Kąpiele do niklowania z połyskiem stosowane są przede wszystkim do osadzania błyszczących powłok ochronnych i dekoracyjnych pod powłokę chromową, która umożliwi m.in. utrzymanie przez długi czas atrakcyjnego wyglądu wyrobów. Z technologicznego i ekonomicznego punktu widzenia atrakcyjność procesu niklowania z połyskiem (przy jednoczesnym działaniu mikrowygładzającym kąpeli) polega na tym, że powłoki nie wymagają polerowania i że można je chromować bez dodatkowych kosztów związanych z takimi czynnościami, jak

- 1) suszenie i zdejmowanie z zawieszek,
- 2) polerowanie,
- 3) zawieszanie na uchwytach,
- 4) chemiczne i elektrochemiczne przygotowanie powierzchni przed chromowaniem,
- 5) polepszenie warunków bhp.

Kąpiele do niklowania z połyskiem różnią się tym od innego rodzaju kąpeli do niklowania, że w skład ich oprócz podstawowych składników wchodzi jeszcze małe ilości różnego rodzaju dodatków organicznych lub nie-

¹⁾ Pitting jest wadą przejawiającą się powstawaniem drobnych, okrągłych punktów.

organicznych (względnie jednocześnie oba te rodzaje), które powodują wyblyszczanie osadzanych warstw, połączone często z wygładzaniem (gładkość powłoki lepsza niż gładkość podłoża).

Kąpiele do niklowania z połyskiem otrzymywane z roztworu podstawowego typu Wattsa oraz kąpiele chlorkowe lub siarczanowo-chlorkowe są najczęściej stosowane w przemyśle. Ich skład podstawowy na ogół nie różni się od siebie, natomiast różnice w ich pracy wynikają z różnego rodzaju stosowanych dodatków. Od tych dodatków zależy również w dużej mierze jakość uzyskiwanych powłok. Wszystkie zastosowane praktycznie w przemyśle kąpiele do niklowania z połyskiem zawierają zestawy dodatków blaskotwórczych, których składy są chronione patentami. Pomimo wielkiej liczby publikacji dotyczących zarówno teoretycznych jak i praktycznych zagadnień związanych z niklowaniem z połyskiem brak jest konkretnych danych o składzie zestawów dodatków blaskotwórczych stosowanych na skalę przemysłową.

Tak jak i większość kąpeli stosowanych na świecie kąpiele krajowe zawierają elektrolity typu Wattsa jako roztwór podstawowy. Kąpiele te są opracowywane w sposób kompleksowy, tzn. określone są: skład zestawów dodatków blaskotwórczych, sposoby przyrządzania, konserwacji i regeneracji kąpeli, metody analityczne umożliwiające kontrolę jakości wytwarzanych zestawów blaskotwórczych oraz kontrolę stężeń dodatków w czasie pracy kąpeli. Aktualnie w kraju stosowane są kąpiele do niklowania z połyskiem o dużym stężeniu siarczanów, o dużej

zawartości chlorków oraz kąpiele do osadzania powłok z mikrowtrąceniami. Ostatnio opracowano kąpiel o małym stężeniu soli niklawych.

Kąpiel KG-67

Składniki kąpeli i parametry pracy

Jest to kąpiel typu Wattsa [14, 15] zawierająca jeden dodatek blaskotwórczy DR (dodatek do sporządzania kąpeli). Dodatek ten jest wodnym roztworem kilku substancji dobranych w takim stosunku, aby z kąpeli uzyskiwać powłoki niklowe o wysokim połysku, dobrze przyczepne, plastyczne i gładkie od podłoża.

Składy ważniejszych kąpeli krajowych oraz parametry pracy podano w tabl. 12-5. Stosuje się filtrację ciągłą kąpeli przez węgiel aktywny (ok. 0,2—0,3 g/l kąpeli) z szybkością ok. 2 objętości wanny na godzinę. Częstość wymiany węgla jest zależna m.in. od stopnia odtłuszczenia wyrobów przed niklowaniem oraz od kształtu wyrobów. Do obsadzania filtru stosuje się węgiel w postaci pyłu (np. Carbopol S-extra). Dla przedłużenia okresów pracy w nowoczesnych filtrach stosuje się oprócz węgla różnego typu wypełniacze. Najczęściej jest to drobnoproszkowany azbest lub ziemia okrzemkowa. Wypełniacze te przeciwdziałają szybkiemu zasklepieniu porów materiału filtrującego i zabezpieczają filtr przed nadmiernym wzrostem ciśnienia.

Kąpiel miesza się sprężonym powietrzem. Powietrze musi być oczyszczone od pyłów oraz smarów i należy go doprowadzać w takiej ilości, aby uzyskać intensywne mieszanie

Tablica 12-5. Składy i parametry pracy kąpeli do niklowania z połyskiem

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele		
	KG-67	KG-71	KG-70
<i>Składniki, g/l</i>			
siarczan niklawy $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250—350	250—350	170—250
chlorek niklawy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30—60	30—60	100—180
siarczan sodowy bezw. $\text{Na}_2\text{SO}_4^*)$	20—40	—	—
kwas borowy H_3BO_3	30—40	30—40	30—40
dodatek blaskotwórczy DR, ml/l	12—15	W × R	CH—R 15
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura, °C	45—50	40—60	40—50
pH	3,5—4,2	3,2—4,2	3,0—4,0
gęstość kąpeli, g/cm ³	1,20—1,25	1,20—1,25	1,20—1,25
katodowa gęstość prądu	3—10	3—10	2,5—15

*) Zamiast siarczanu sodowego można stosować siarczan magnezowy.

całej kąpeli. Orientacyjnie zużywa się 10—15 l powietrza na każde 10 cm długości pręta katodowego na minutę.

Kąpiel uzupełnia się dodatkiem blaskotwórczym DF-bis, co zapewnia stałość stężenia substancji blaskotwórczych w roztworze. Zużycie dodatku DF-bis (dodatek do uzupełniania kąpeli) wynosi 0,25 ml/(A·h). Dodatek należy wprowadzać do kąpeli małymi porcjami 2—5 razy na zmianę, gdyż inaczej może nastąpić wyczerpanie lub przedawkowanie dodatku, co wywołać może w następstwie obniżenie jakości uzyskiwanych powłok.

Warunki konieczne do prowadzenia poprawnej pracy kąpeli

W celu zapewnienia poprawności pracy kąpeli niezbędne jest prowadzenie procesu niklowania przy zastosowaniu odpowiedniego wyposażenia. Poza tym powinny być spełniane następujące podstawowe warunki:

1. Wanny stalowe powinny być wyłożone gumą, polichlorkiem winylu lub też być wykonane z tworzyw sztucznych nie reagujących z kąpielą (np. z poliestrów).

2. Kąpiel ogrzewa się za pomocą grzałek elektrycznych umieszczonych w obudowie, np. ceramicznej. Jeśli ogrzewanie kąpeli odbywa się parą wodną lub wodą gorącą, węzownice grzejne powinny być wykonane z tworzyw nie reagujących z kąpielą, najlepiej z tytanu. W niektórych urządzeniach stosuje się teflonowe wymienniki ciepła. Wężownice należy umieszczać za anodami. Wężownice tytanowe powinny być połączone przewodem z anodą. W przypadku mycia wanny kwasami węzownicę tytanową wyjmuje się lub zamyka obwód elektryczny zapewniający węzownicę polaryzację anodową. Zaniedbanie powyższych zaleceń powoduje szybkie zniszczenie węzownic tytanowych. Nie wolno stosować węzownic ołowianych.

3. Wanny powinny być wyposażone w filtry o takiej wydajności, aby umożliwiały przefiltrowanie ok. dwóch objętości kąpeli w ciągu godziny. Do nowoczesnych kąpeli do niklowania z polyskiem nadają się jedynie filtry obsadzone sproszkowanym węglem aktywnym.

4. Rura doprowadzająca powietrze do mieszania kąpeli powinna być wykonana z masy plastycznej (np. z polipropylenu). W rurze doprowadzającej powietrze otwory o średnicy 1,5—3 mm znajdują się w regularnych odstępach 4—6 cm. Otwory te wykonuje się pod kątem 45—60° do poziomu i w miarę możliwości skierowane ku dołowi. Takie po-

łożenie umożliwi równomierniejsze mieszanie roztworu, a poza tym łatwe usuwanie kąpeli z rur w przypadku opróżniania wanny. Powietrze doprowadzane do kąpeli musi być oczyszczone.

5. Zawieszki, na których umieszcza się niklowane wyroby, muszą być dokładnie izolowane, a odkryte zaczepty — często oczyszczane.

Przygotowywanie kąpeli

Jakość uzyskiwanych powłok zależy w dużej mierze od starannego przygotowania kąpeli i dokładnego jej oczyszczenia.

Kąpiel należy przygotować i oczyszczać w wannie zapasowej lub w wannie specjalnie przeznaczonej do sporządzania kąpeli. Wanna ta powinna być zaopatrzona w filtr, elementy grzejne, zestaw do mieszania powietrzem i oprzyrządowanie umożliwiające elektrolizę przy małej gęstości prądu.

Do sporządzania kąpeli stosuje się wodę destylowaną lub zdemineralizowaną. Można też używać wodę wodociągową lub przemysłową po sprawdzeniu czy nie zawiera ona szkodliwych składników. Natomiast do sporządzania kąpeli nie nadaje się woda gruntowa i (najczęściej) woda ze studzienkowych, gdyż oba te rodzaje wód zawierają zbyt duże stężenie szkodliwych soli wapnia, żelaza itp.

Przygotowywanie kąpeli należy wykonywać w następującej kolejności:

1. Po dokładnym wymyciu wanny sprawdza się czy jej wykładzina jest cała. W przypadku nowej wanny trzeba ją dodatkowo napełnić ok. 1—2-proc. kwasem siarkowym i roztwór ten pozostawić w wannie przez kilkanaście godzin. Po dokładnym wypłukaniu wannę napełnia się wodą destylowaną do 1/2 lub 2/3 objętości i ogrzewa do temp. 60—70°C.

2. Odważa się podstawowe składniki kąpeli z 5—7% nadwyżką w stosunku do ilości przewidzianych recepturą; nadwyżka pokrywa straty składników powstałe podczas oczyszczania. Składniki rozpuszcza się w wodzie w kolejności: kwas borowy, siarczan nikławy i chlorek nikławy, przy intensywnym mieszaniiu.

3. Zwiększa się pH roztworu węglanem nikławym świeżo strąconym (tylko taki się nadaje) do wartości 5—5,4, po czym dodaje roztwór nadmanganianu potasowego do wystąpienia lekko różowego trwałego zabarwienia. Całość należy mieszać intensywnie przez ok. 1/2 h, a następnie sprawdzić czy różowe

zabarwienie nie znika i ewentualnie dodać roztworu nadmanganianu do przywrócenia różowej barwy. Nadmanganian dodaje się początkowo w ilości orientacyjnie określonej na małej próbce oczyszczanego roztworu. Do roztworu z nadmanganianem dodaje się węgiel aktywny w ilości ok. 0,5 g/l kąpeli i miesza intensywnie powietrzem przez 2—3 h. Ewentualny nadmiar nadmanganianu należy rozłożyć wodą utlenioną; dodaje się jej tylko tyle, aby kąpiel pozbawić różowego zabarwienia. Nadmiar nadtlenu wodoru jest szkodliwy, gdyż powoduje redukcję MnO_2 do jonów Mn^{2+} , które przechodzą do roztworu. Następnie po dokładnym wymieszaniu całość pozostawia się w spokoju przez 5—8 h, co umożliwia opadnięcie osadów na dno wanny. Oczyszczony roztwór znad osadu ostrożnie przefiltrowuje się do wanny produkcyjnej.

Oczyszczanie nadmanganianem prowadzi się tylko po laboratoryjnym stwierdzeniu, że w roztworze znajdują się substancje, które można utlenić, tzn. takie, które odbarwiają roztwór nadmanganianu.

4. Zmniejszyć należy pH oczyszczonego roztworu do 3,8 i kąpiel przeprocować przy małej gęstości prądu, 0,2—0,3 A/dm², stosując jako katody blachę falistą stalową, odtłuszczoneą i wytrawioną. Stosowanie blachy falistej jest ważne, gdyż umożliwia jednocześnie osadzanie zanieczyszczeń wydzielających się przy różnych gęstościach prądu. W przypadku katod z blachy falistej przez powierzchnie wystające płynnie prąd o większej — w zagłębieniach o mniejszej gęstości. Elektrolizę prowadzić należy przez 3—5 h. Po zakończeniu elektrolizy sprawdza się skuteczność oczyszczania za pomocą komórki Gilmonta lub Hulla. Wskaźnikiem dobrego oczyszczenia kąpeli może być również wygląd blach falistych. W kąpielach dobrze oczyszczonych powłoka nikłowa na blachach ma wygląd jasny metaliczny.

5. Sprawdza się gęstość oczyszczonej kąpeli.

6. Wprowadza się dodatek blaskotwórczy i koryguje pH.

7. Należy poniklować wsady próbne, zbadać podstawowe własności kąpeli i powłok, a więc pH, wgłębność, zakres połysku, naprężenia własne, porowatość itp. W przypadku uzyskania pozytywnych wyników można przystąpić do normalnej eksploatacji kąpeli.

Konserwacja kąpeli

Kąpiel KG-67, tak jak i inne kąpiele do niklowania z połyskiem, należy systematycznie poddawać zabiegom konserwacyjnym

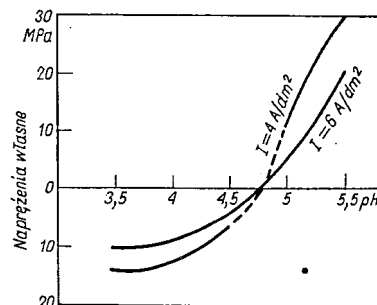
umożliwiającym dobrą pracę kąpeli przez długi okres. Zabiegi te podzielić można na dwa rodzaje, a mianowicie na zabiegi mające na celu uzupełnianie wyczerpujących się składników podczas elektrolizy i zabiegi konieczne do utrzymania czystości kąpeli i usuwania szkodliwych zanieczyszczeń.

Do zabiegów konserwacyjnych zalicza się

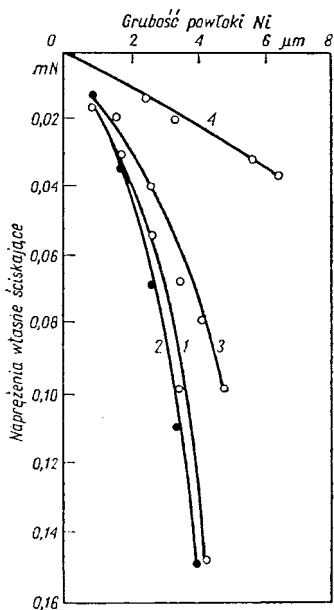
Uzupełnianie kąpeli dodatkami blaskotwórczymi zgodnie z zaleceniami instrukcji. Zabieg ten najlepiej można prowadzić przy zastosowaniu dozownika lub po prostu przez stałe wprowadzanie dodatku w czasie pracy kąpeli (np. wkraplanie z pojemnika), zwracając uwagę, aby stężenie dodatków blaskotwórczych nie wzrastało zbyt szybko.

Uzupełnianie składnikami podstawowymi według wskazań okresowo przeprowadzonych analiz. Analizy powinny być wykonywane nie rzadziej niż raz w tygodniu. Rzeczywistą częstość wykonywania analiz należy w każdym przypadku ustalać indywidualnie dla konkretnych kąpeli, obserwując przedziały czasu, w których mogą występować różnice składu.

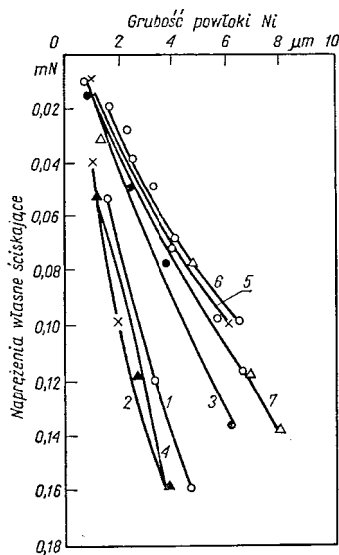
Kontrolę i korektę pH elektrolitu. Najbardziej pożyteczna jest ciągła kontrola pH i automatyczne regulowanie stężenia jonów wodorowych. Urządzenia wykonujące ten zabieg są jednak bardzo kosztowne. Dlatego też w większości przypadków wystarcza dwie lub trzy kontrole i korekta pH na jedną zmianę. Kąpiel KG-67, tak jak i inne kąpiele do niklowania, wykazują w czasie pracy tendencję do zwiększania pH. W związku z tym, że optymalne wartości pH w kąpeli KG-67 leżą w granicach 3,7—4,2 do kąpeli systematycznie należy wprowadzać kwas siarkowy, zwiększenie pH bowiem wpływa na pogorszenie jakości otrzymywanych powłok. Na rys. 12-2 i 12-4 przedstawiono wpływ wzrostu pH na zwiększanie naprężeń własnych, a na-



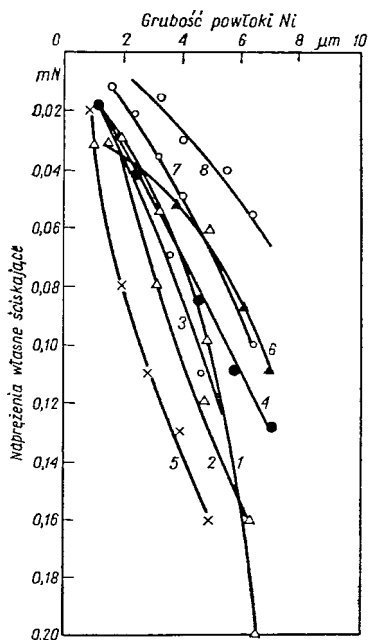
Rys. 12-2. Wpływ pH kąpeli KG-67 na naprężenia własne powłok



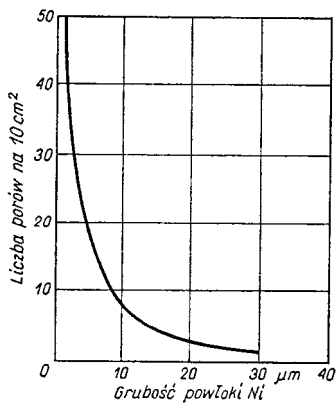
Rys. 12-3. Wpływ temperatury kąpieli KG-67 na naprężenia własne powłok, $I = 4 \text{ A/dm}^2$
 1 — 30°C, 2 — 40°C, 3 — 45°C, 4 — 50°C



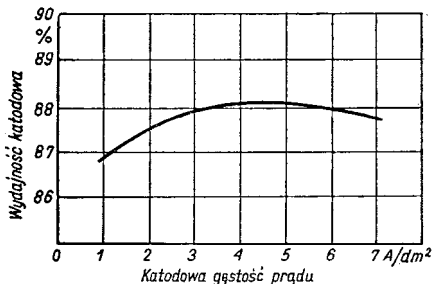
Rys. 12-5. Wpływ gęstości prądu na naprężenia własne powłok uzyskanych z kąpieli KG-67
 1 — pH 4,5, 8 A/dm²; 2 — pH 4,5, 5 A/dm²; 3 — pH 5, 6 A/dm²; 4 — pH 4,5, 6 A/dm²; 5 — pH 5, 5 A/dm²; 6 — pH 4,5, 4 A/dm²; 7 — pH 5, 8 A/dm²



Rys. 12-4. Wpływ gęstości prądu na naprężenia własne niklowych powłok uzyskanych z kąpieli KG-67
 1 — pH 3, 8 A/dm²; 2 — pH 4, 8 A/dm²; 3 — pH 3, 6 A/dm²; 4 — pH 4, 6 A/dm²; 5 — pH 3, 5 A/dm²; 6 — pH 4, 5 A/dm²; 7 — pH 3, 4 A/dm²; 8 — pH 4, 4 A/dm²



Rys. 12-6. Zależność porowatości powłoki uzyskanej z kąpieli KG-67 od grubości



Rys. 12-7. Wpływ gęstości prądu na wydajność katodową kąpieli KG-67

wet na powstawanie naprężeń rozciągających.

Kontrolę i utrzymywanie stałej temperatury kąpeli. Kąpiel KG-67 pracuje w zakresie temp. 45—50°C. W takich warunkach można uzyskać wysoką jakość powłok. Przekroczenie górnej wartości temperatury spowodować może nawet powstawanie naprężeń rozciągających (rys. 12-3).

Kontrolę i utrzymywanie optymalnej gęstości prądu. Katodowa gęstość prądu ma duży wpływ na jakość uzyskiwanych powłok oraz na pracę kąpeli. Gęstość prądu wpływa więc w sposób istotny m.in. na naprężenia własne powłok (rys. 12-4 i 12-5). Dobór średniej gęstości prądu zależy w dużej mierze od kształtu obrabianych przedmiotów oraz od sposobu ich zawieszenia w wannie i od odległości pokrywanych wyrobów od anod. Technologia wprawdzie podaje zakres gęstości prądu, przy których uzyskuje się powłoki błyszczące dobrej jakości, lecz średnie gęstości należy ustalić indywidualnie dla poszczególnych rodzajów przedmiotów, warunków produkcji i ustalonych wartości dokładnie przestrzegać, gdyż od tego uzależnione są nie tylko jakość uzyskiwanych powłok, lecz również przyrosty grubości. Ze wzrostem grubości powłoki maleje jej porowatość (rys. 12-6). Gęstość prądu tylko w niewielkim stopniu wpływa na wydajność katodową kąpeli (rys. 12-7).

ciągłą filtrację kąpeli przy użyciu węgla aktywnego. Kąpiel KG-67 oraz inne szybko-sprawne kąpiele do niklowania z polyskiem są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia substancjami stałymi oraz substancjami organicznymi i produktami reakcji elektrodowych dodatków blaskotwórczych. Ujemnym skutkiem nagromadzenia wymienionych rodzajów zanieczyszczeń przeciwdziała ciągła filtracja kąpeli przez filtr obsadzony węglem aktywnym. Wymagana jest taka wydajność filtru, aby wymiana kąpeli następowała dwa razy w ciągu godziny. Częstość wymiany węgla należy ustalić empirycznie.

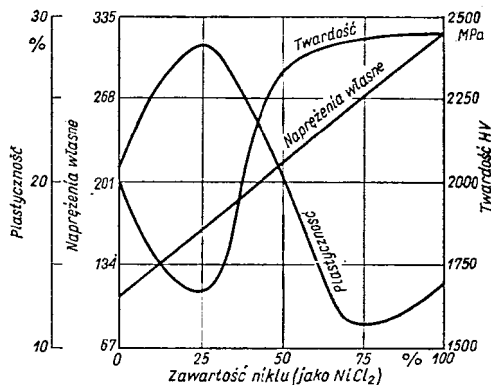
Ciągłe lub okresowe oczyszczanie kąpeli przy pomocy elektrolizy i przy małej gęstości prądu. W czasie pracy kąpiel systematycznie zanieczyszcza się jonami metali ciężkich. Jony te dostają się do kąpeli z anod, niezbyt czystych soli, są wnoszone na zawieszkach i przedmiotach z innych kąpeli lub też powstają z kąpeli wskutek rozpuszczania się wyposażenia wanny (rur grzejnych, przewodów powietrza, przedmiotów, które spadły z zawieszek itp.). W dużych wannach, a szcze-

gólnie w automatach, elektrolizę przy małej gęstości prądu prowadzi się w sposób ciągły w specjalnie wydzielonej części wanny i przy zastosowaniu dodatkowego obwodu elektrycznego. W urządzeniach mniejszych niemożliwe jest wydzielenie części wanny dla zainstalowania niezbędnego wyposażenia do ciągłej elektrolizy. W takich wannach oczyszczanie przy pomocy elektrolizy prowadzić należy okresowo podczas przerw w produkcji (w nocy, w dni świąteczne). Elektrolizę należy prowadzić tak samo, jak przy przygotowywaniu kąpeli.

Poprawność pracy kąpeli określa się najczęściej przeprowadzając kontrolę techniczną jakości uzyskanych powłok. Ten sposób jest prosty, ale nie zawsze zupełnie skuteczny, gdyż w wielu przypadkach pogarszająca się praca kąpeli nie daje jeszcze widocznych zmian jakości powłoki. Dlatego też oprócz okresowych badań analitycznych i zabiegów konserwacyjnych pożądane jest okresowe badanie zakresu polysku w komórce Gilmonta lub Hulla oraz naprężeń własnych powłok (rozd. 27c). Stosując te pomiary można określić niektóre wady kąpeli i ustalić ich przyczyny. Następnie należy przeprowadzić kontrolowaną konserwację kąpeli, a przede wszystkim dodatkowe oczyszczanie jej i korektę stężenia substancji blaskotwórczych.

Kąpiel KG-71

Jest to kąpiel siarczanowa typu Watta [16, 17] zawierająca wieloskładnikowy dodatek blaskotwórczy. Z kąpeli tej uzyskać można powłoki niklowe o bardzo wysokim polysku. W stosunku do kąpeli KG-67 kąpiel daje



Rys. 12-8. Wpływ stężenia chlorków na naprężenia własne, twardość i plastyczność powłok niklowych. (Nickel Plating. The International Nickel Comp., London 1963)

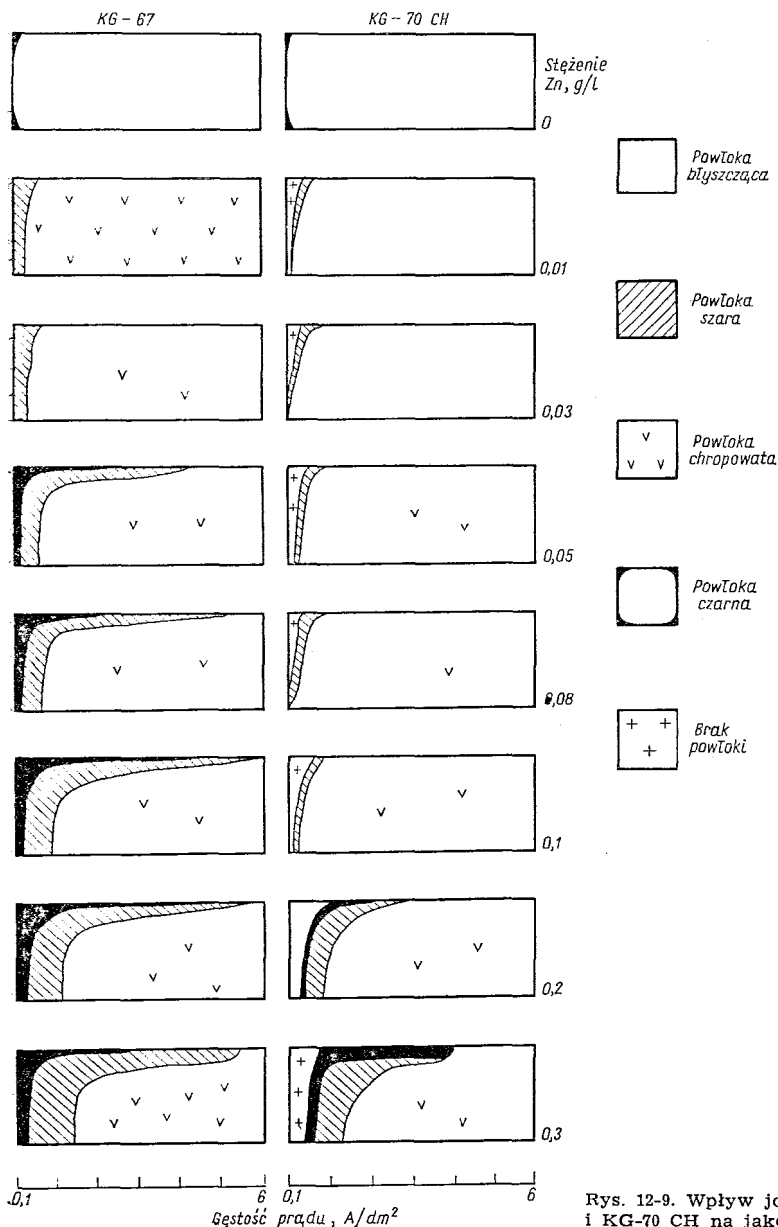
szerszy zakres połyску i ma większą zdolność wygładzającą.

Podstawowy skład kąpieli jest taki sam, jak kąpieli KG-67 z tą różnicą, że kąpiel KG-71 nie zawiera soli przewodzącej — siarczynu sodowego (tabl. 12-5).

W celu uzyskania połyску do kąpieli wprowadza się dodatek blaskotwórczy WxR. Ubytek dodatków blaskotwórczych spowodowany elektrolizą wyrównywany jest dodat-

kiem uzupełniającym Wx dodawanym w ilości 1 ml/(A·h).

Stosuje się filtrację ciągłą przez węgiel aktywny z dwukrotną wymianą kąpieli w ciągu godziny, prowadząc mieszanie oczyszczonym sprężonym powietrzem w ilości 8—15 l/min na każde 10 cm długości pręta katodowego. Wszystkie inne niezbędne warunki pracy są identyczne z podanymi dla kąpieli KG-67.



Rys. 12-9. Wpływ jonów cynku w kąpieli KG-67 i KG-70 CH na jakość powłok

Kąpiel KG-71 stosuje się do procesów niklowania w urządzeniach obrotowych i automatach zawieszkowych. Zależnie od obrabianych detali oraz rodzaju urządzeń dobiera się stężenia dodatków blaskotwórczych i temperaturę pracy.

Kąpiel KG-70 CH

Kąpiele siarczanowe typu Watta [18] są bardzo wrażliwe na wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia jonami metali ciężkich. Z tego względu wykazują one ograniczoną przydatność do obróbki wyrobów wykonanych z materiałów stosunkowo łatwo rozpuszczających się w kąpielach do niklowania. Do tego rodzaju materiałów zalicza się m.in. wyroby z cynku oraz z jego stopów, takich jak mosiądze, znale itp. Od dawna już stwierdzono, że kąpiele do niklowania zawierające w roztworze podstawowym same chlorki lub duże stężenie chlorków nie są zbyt wrażliwe na zanieczyszczenia specjalnie jonami cynku. W przemyśle przy osadzaniu powłok matowych stosowanie kąpeli chlorkowych było ograniczone ze względu na wzrost kruchości, twardości i naprężeń własnych powłoki w miarę zwiększania stężenia chlorków (rys. 12-8). Dlatego też matowe powłoki niklowe uzyskiwane z kąpeli chlorkowych lub z kąpeli o dużym stężeniu chlorków znalazły jedynie ograniczone zastosowanie do osadzania powłok twardych.

Wprowadzanie dodatków organicznych do kąpeli do niklowania z połyskiem umożliwiło sporządzenie takich zestawów, które, poza powodowaniem wyblyszczania i wyrównywania powłoki, mają również wpływ na własności mechaniczne powłok, a przede wszystkim na naprężenia własne.

Skład kąpeli i parametry pracy

Skład kąpeli i warunki prowadzenia procesu podano w tabl. 12-5. Kąpiel uzupełnia się dodatkiem blaskotwórczym CH w ilości 1 ml/(A·h). Stosuje się filtrację ciągłą przez węgiel aktywny Carbopol S-extra-pył oraz 2—3 wymiany kąpeli na godzinę. Kąpiel miesza się oczyszczonym sprężonym powietrzem w ilości 10—15 l na 10 cm długości pręta katodowego.

Przygotowywanie kąpeli

Sposób przygotowania kąpeli i konserwacji są identyczne jak podano dla kąpeli KG-67.

Wpływ składu i parametrów pracy kąpeli KG-70 CH na jakość powłok niklowych

Praca kąpeli chlorkowej oraz jakość powłok niklowych uzyskiwanych z tej kąpeli można scharakteryzować przy pomocy poniżej przytoczonych danych:

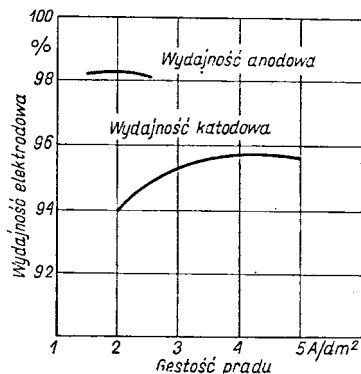
1. Jak wynika z rys. 12-9, kąpiel KG-70 jest bardziej odporna na zanieczyszczenia cynkiem niż kąpiel KG-67. Wniosek ten dotyczy także zagranicznych kąpeli siarczanowych.

2. Wydajności katodowe i anodowe kąpeli KG-70 CH są dobre, wyższe niż w przypadku siarczanowych kąpeli do niklowania z połyskiem (rys. 12-10).

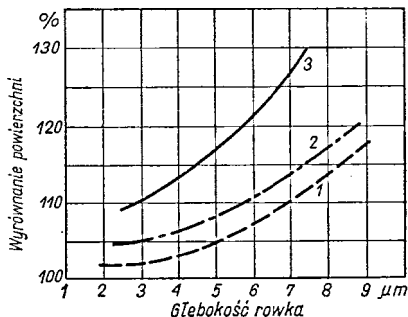
3. pH kąpeli zmienia się w miarę pracy kąpeli.

4. Zdolność wygładzająca kąpeli m.in. zależy od gęstości prądu (rys. 12-11).

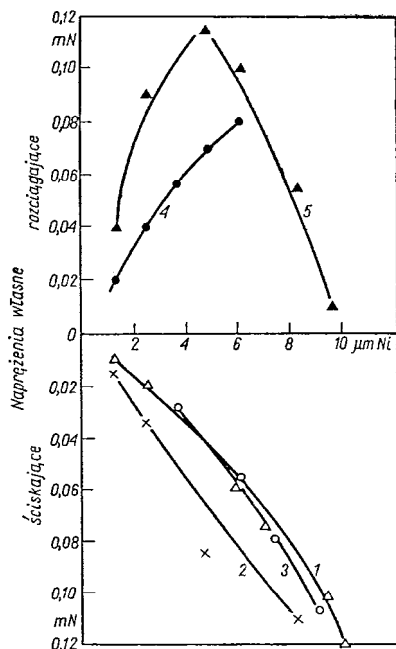
5. Duże naprężenia własne. Dobór zestawu dodatków blaskotwórczych, pH i temperatura kąpeli umożliwiają uzyskiwanie powłok o małych naprężeniach ściskających. Na rys.



Rys. 12-10. Wpływ gęstości prądu na wydajności elektrodowe kąpeli KG-70 CH



Rys. 12-11. Wpływ gęstości prądu na zdolność wygładzającą kąpeli KG-70 CH
1 — 5 A/dm², 2 — 3 A/dm², 3 — 1 A/dm²



Rys. 12-12. Wpływ pH kąpeli KG-70 CH na naprężenia własne powłok w temp. 45°C i przy katodowej gęstości prądu 6 A/dm²
1 — pH 3; 2 — pH 3,5; 3 — pH 4; 4 — pH 5; 5 — pH 4,5

12-12 przedstawiono wpływ pH kąpeli na naprężenia własne w powłokach. Na naprężenia własne powłok również wpływa temperatura kąpeli (rys. 12-13). Naprężenia własne powłok zależne są również od właściwej konserwacji kąpeli. Na rys. 12-14 przedstawiono naprężenia powłok uzyskanych z kąpeli KG-70 CH w zależności od konserwacji.

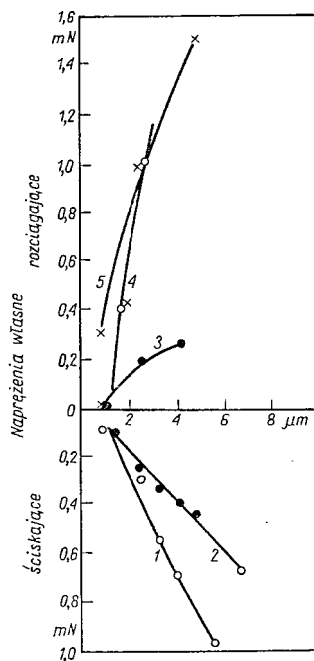
Konserwacja kąpeli KG-70 CH

Konserwacja prowadzona jest w sposób identyczny jak podano przy kąpeli KG-67.

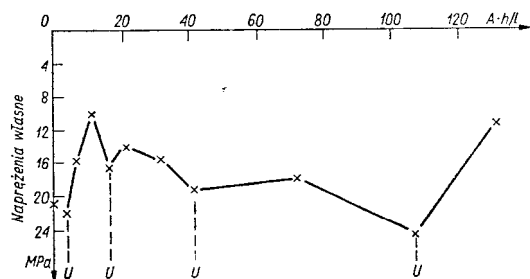
Do pokrywania błyszcząca powłoką niklową wyrobów mosiężnych nadaje się również kąpiel siarczanowa typu Wattsa o składzie podstawowym kąpeli KG-71 i zmodyfikowanym dodatku blaskotwórczym, w skład którego oprócz dodatku WxR wchodzi jeszcze dodatek specjalny S w ilości 4—6 ml/l [19].

Kąpiele fluoroboranowe

Podstawowymi składnikami kąpeli fluoroboranowych jest fluoroboran niklowy Ni(BF₄)₂ i kwas borowy. Kąpiele te stosuje się w przypadku potrzeby uzyskania pokryć plastycznych, o dużej zdolności odtwarzania



Rys. 12-13. Wpływ temperatury kąpeli KG-70 CH na naprężenia własne powłok (katodowa gęstość prądu wynosi 4 A/dm²)
1 — 40°C, 2 — 45°C, 3 — 48°C, 4 — 30°C, 5 — 50°C



Rys. 12-14. Wpływ konserwacji kąpeli KG-70 CH dodatkiem blaskotwórczym na naprężenia własne powłok
U — uzupełnianie kąpeli

kształtów podłoża, a więc przede wszystkim w galwanoplastyce. Kąpiele pracują przy pH 3,0—4,5. Znalazły one zastosowanie m.in. przy produkcji matryc płyt gramofonowych.

Kąpiele fluoroboranowe są stosowane rzadko, pomimo że umożliwiają otrzymywanie powłok niklowych dobrze przyczepnych, twardych i plastycznych przy gęstości prądu do 20 A/dm² i przy małych napięciach. Zastosowanie tych kąpeli jest ograniczone ze względu na dużą ich agresywność, na którą nie jest odporny nawet ołów.

Składniki kąpeli i parametry pracy są następujące:

Składniki kąpeli, g/l	
fluoroboran niklawy $Ni(BF_4)_2$	300
kwas borowy H_3BO_3	30
Parametry pracy	
pH (mierzone kolorymetrycznie)	2,7—3,5
temperatura, °C	35—75
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	2—20
filtracja ciągła	

Do kąpeli można dodać nieco więcej kwasu borowego, który stabilizuje kompleks fluoroboranowy i przeszkadza powstawaniu powłok. Dodatek ok. 15 g/l chlorku niklawego podwyższa wydajność anodową i katodową. Środki zwilżające i woda utleniona przeciwdziałają powstawaniu pittingu i porowatości powłok.

Zanieczyszczenia kąpeli żelazem lub miedzią wywołują porowatość powłok. Oczyszczanie kąpeli fluoroboranowej węglem aktywnym jest utrudnione i dlatego należy stosować oddzielanie jonów metali ciężkich przez elektrolizę przy małych gęstościach prądu.

Kąpiele amidosulfonianowe

Składniki kąpeli i parametry pracy

Kąpiele amidosulfonianowe [20] do niklowania znane są od 1938 r. Znalazły one zastosowanie m.in. przy niklowaniu obwodów drukowanych, sporządzaniu matryc płyt gramofonowych i w galwanoplastyce. Podstawową zaletą powłok uzyskiwanych z kąpeli amidosulfonianowych są małe naprężenia własne, nawet przy bardzo grubych warstwach, zależne w dużej mierze od gęstości prądu.

Podstawowym składnikiem kąpeli jest amidosulfonian niklawy $(SO_2NH_2)_2Ni$. Powłoki otrzymane z tej kąpeli odznaczają się dobrą przewodnością elektryczną, drobnym ziarnem, dużą plastycznością i małymi naprężeniami oraz dużą twardością (HV 575—645 kG/mm^2). Kąpiele mogą być przydatne w galwanoplastyce i przy regeneracji części maszyn.

Na skalę przemysłową stosowane są kąpiele podane w tabl. 12-6. Można je używać

bez jakichkolwiek dodatków lub też z dodatkiem naftalenotrójsulfonianu.

Parametry pracy kąpeli są następujące: katodowa gęstość prądu, A/dm²

do temp. 25°C	do 15
do temp. 70°C	do 30
pH	2,5—5,0
temperatura, °C	25—70

Przygotowywanie kąpeli

Amidosulfonian niklawy otrzymuje się przez zobojętnienie roztworu wodnego kwasu sulfaminowego węglanem niklawym. Pomimo, że kwas ten jest tylko umiarkowanie rozpuszczalny w wodzie, bardzo łatwo reaguje z wodorotlenkami i węglanami, dając dobrze rozpuszczalne sole. Praktyczne przygotowywanie tych soli jest bardzo trudne i w galwanotechnice stosuje się sole produkowane zaledwie przez kilka fabryk na świecie.

Przyrządzone kąpiele oczyszcza się starannie, stosując wszystkie metody używane przy oczyszczaniu kąpeli typu Wattsa łącznie z utlenianiem wodą utlenioną, sączeniem przez węgiel aktywny i elektrolizą przy małej gęstości prądu.

Kąpiele przygotowuje się w wannie stalowej dokładnie wyłożonej twardą gumą. Sposób przygotowania wanny podano przy omawianiu kąpeli KG-67. Po opróżnieniu i wypłukaniu wanny przygotowawczej wlewa się do niej całą objętość roztworu z obliczoną zawartością amidosulfonianu niklawego oraz dopełnia wodą do połowy przewidywanej objętości kąpeli. Należy do tego celu stosować wodę dejonizowaną lub destylowaną. Roztwór podgrzewa się do temp. 60°C i dodaje kwas borowy oraz chlorek niklawy. Roztwór oczyszcza się i uzupełnia wodą destylowaną do założonej objętości. Zawartość wanny podgrzewa się do temp. 60°C i dodaje świeżo strąconą papkę węglanu niklawego w takiej ilości, aby uzyskać pH 5,5 przy jednoczesnym ciągłym mieszaniu. Po zakończeniu dozowania węglanu niklawego wprowadza się do wanny po 1 ml 30-proc. wody utlenionej na każdy 1 l ką-

Tablica 12-6. Kąpiele amidosulfonianowe stosowane w praktyce

Składniki	Zawartość, g/l			
	kąpiel 1	kąpiel 2	kąpiel 3	kąpiel 4
Aminosulfonian sodowy	300	310	200	600
Chlorek niklawy	5	31	25	10
Kwas borowy	36	31	37	40

pieli. Mieszanie kontynuuje się przez następne 4—5 h w podwyższonej temperaturze (50—60°C). Następnie roztwór pozostawia się na kilka godzin, a po opadnięciu zawiesiny prze-filtrowuje do wanny roboczej i koryguje pH 10-proc. roztworem kwasu amidosulfonowego. W celu usunięcia zanieczyszczeń metalicznych kąpiel oczyszcza się przy przepływie prądu o małej gęstości; w przypadku stosowania katod płaskich oczyszczanie prowadzi się przy gęstości prądu ok. 0,2 A/dm², a w przypadku katod falistych — przy gęstości ok. 0,5 A/dm². Oczyszczanie prowadzi się tak długo, aż powierzchnia katod będzie miała jasny i czysty wygląd. Po tym zabiegu kąpiel gotowa jest do użytku.

Jako anody stosować można w kąpielach amidosulfonianowych nikiel karbonylkowy, karbonylkowy — walcowany, depolaryzowany lub elektrolityczny.

Aby praca kąpeli była poprawna

1) wanna musi być wyłożona twardą gumą;

2) kąpiel nie może się stykać z ołowiem;

3) podgrzewanie powinno odbywać się poprzez wymienniki ciepła i przy zastosowaniu pomp i rur ze stali krzemowej — można stosować rury niklowe bez szwów;

4) należy unikać lokalnego przegrzania kąpeli;

5) anody powinny znajdować się w workach flanelowych lub z tworzyw syntetycznych, wymoczonych w ok. 5-proc. kwasie siarkowym;

6) przewód doprowadzający powietrze i belkotka powinny być wykonane z mas plastycznych (np. z polichloru winylu);

7) do kąpeli można wprowadzać powietrze tylko oczyszczone.

W przypadku konieczności uzyskiwania niezmiennych naprężeń i stałej twardości powłok niezbędne jest

1) utrzymywanie pH w wąskich granicach, minimum naprężeń przy pH 4,

2) utrzymywanie stałego stężenia chlorków,

3) stosowanie stałych gęstości prądu.

Twardość minimalną uzyskuje się przy gęstości prądu 2,2 A/dm², a maksymalną — przy 13 A/dm². W związku z tym, że na powłokach niklowych osadzanych z kąpeli amidosulfonianowych łatwiej występuje pitting niż w przypadku kąpeli Wattsa konieczne jest bardzo intensywne mieszanie kąpeli.

Konserwacja kąpeli

Przygotowanie kąpeli amidosulfonianowej w porównaniu z kąpielami typu Wattsa wymaga więcej zabiegów i staranności, natomiast

konserwacja jest prostsza, gdyż praktycznie polega na utrzymaniu stałości pH i okresowym uzupełnianiu składników podstawowych zgodnie ze wskazaniami analizy. Opisywane w dostępnej literaturze dane dotyczące konserwacji kąpeli amidosulfonianowych nie są dokładne, co tłumaczy się tym, że na ogół kąpiele te dostarczane są w całości przez firmy specjalistyczne, które wraz z chemikaliami przekazują użytkownikom dokładne przepisy konserwacji.

Kąpiele do osadzania powłok niklowych koloru czarnego

Powłoki niklowe koloru czarnego otrzymywać można z dwóch rodzajów kąpeli, w skład których wchodzi

1) obok siarczanu niklawego i innych soli niklu siarczan cynku i rodanek (tiocyjanian) sodowy,

2) niekiedy molibdenian amonowy.

W związku z tym, że kąpiele zawierające molibdenian amonowy nie są w naszym kraju używane, poniżej omówiono kąpiel zawierającą sól cynku i rodanek sodowy

Składniki kąpeli, g/l

siarczan niklawy NiSO ₄ · 7H ₂ O	60—80
siarczan amonowo-niklawy NiSO ₄ (NH ₄) ₂ · 6H ₂ O	30—75
siarczan cynkowy ZnSO ₄ · 6H ₂ O	30—40
rodanek sodowy NaCNS	15—20

Parametry pracy

pH kąpeli	5—6
temperatura w zależności od aktualnego składu kąpeli, °C	30—55
gęstość prądu, A/dm ² dla wyrobów obrabianych na wieszakach	0,2—2,0
dla wyrobów obrabianych w urządzeniach obrotowych	0,1—0,2
bez mieszania lub bardzo słabe mieszanie anody niklowe	

W zależności od stężenia jonów niklawych i gęstości prądu zmienia się barwa powłoki od szarej do czarnej.

Czarne powłoki niklowe są twarde i kruche i dlatego nakładane są jedynie w cienkich warstwach do 2 μm. Powłoki te nie mają własności ochronnych przed korozją. Dlatego też przedmioty niklowane na kolor czarny muszą być lakierowane lub chronione odpowiednio dobranymi smarami. W przypadku konieczności połączenia czarnego wyglądu powłoki z dużą odpornością korozyjną niezbędne jest stosowanie podwarstwy niklu, cynku lub kadmu. Podwarstwa cynku wydaje się być najpraktyczniejsza, gdyż chroni wyrób

przed korozją i umożliwia uzyskiwanie ładnych warstw niklu koloru czarnego. Powłoka czarna zawiera w swym składzie obok niklu również w znacznych ilościach cynk, siarkę, węgiel i azot. Zawartość poszczególnych składników zależy od gęstości prądu i temperatury, w której powłoki osadzano.

Kąpiel do niklowania z mikrowtrąceniami KG-76 MP

W celu uzyskania dużej odporności zestawu powłok Cu-Ni-Cr stosuje się w takim zestawie dodatkową, osadzoną na warstwę niklu, błyszczącą powłokę niklową zawierającą wtrącenia niemetaliczne wywołujące mikroporowatość warstwy chromowej [21, 22, 23]. Liczba mikroporów w tej warstwie jest rzędu 10—40 tysięcy/cm². W tych warunkach wskutek powstawania ogniwa między powłoką niklową i chromową przepływa bardzo mały prąd korozyjny i praktycznie w opisanym układzie nie obserwuje się korozji.

Skład kąpeli 76-MP i parametry jej pracy są następujące:

Skład kąpeli, g/l	
siarczan nikławy NiSO ₄ · 7H ₂ O	300—350
chlorek nikławy NiCl ₂ · 6H ₂ O	50—60
kwas borowy H ₃ BO ₃	36—42
siarczan magnezowy MgSO ₄	10—40
dodatek blaskotwórczy MPF ¹⁾	3—3,5 ml/l
dodatek zawierający zawiesinę substancji stałej DN ¹⁾	6,5—12,5

Parametry pracy	
temperatura, °C	48—54
pH	2,8—3,5
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	1,5—4,0
intensywne mieszanie powietrzem	

Anody stosuje się identyczne jak w przypadku kąpeli do niklowania z polyskiem.

W odróżnieniu od innych kąpeli do niklowania KG-76 MP nie jest poddawana filtracji i dlatego przygotowywanie roztworu podstawowego musi być skrupulatnie przeprowadzone w sposób opisany już w przypadku kąpeli KG-76. W kąpeli wyczerpuje się zarówno dodatek blaskotwórczy MPF, jak i dodatek stały DN. Należy więc uzupełniać je w czasie pracy kąpeli. Dodatek MPF dodaje się w ilości 750 cm³ na 1000 A·h, dodatek zaś DN (zawiesinę substancji stałych w wodzie) uzupełnia się w ilości 1 l na 2000 A·h.

Warunki konieczne dla poprawnej pracy kąpeli

W związku z tym, że kąpiel KG-76 MP nie jest filtrowana przez węgiel, należy dokładnie przestrzegać czystości i zwracać uwagę, by nie spadały do niej pokrywane detale. Jednocześnie należy przestrzegać stałości stężeń składników podstawowych oraz okresowego usuwania zanieczyszczeń metalicznych, stosując elektrolizę przy małej gęstości prądu na blachach falistych.

Wskaźnikiem poprawnej pracy kąpeli KG-76 MP jest odpowiednia porowatość powłok chromowych osadzanych na powłokę niklową z mikrowtrąceniami. W tym celu pod mikroskopem określa się liczbę porów w powłoce chromowej. Badania porowatości powłok chromowych dokonuje się po osadzeniu powłoki chromowej o grubości 0,25—1,25 μm. W przypadku stosowania powłok cieńszych lub grubszych od cytowanych nie można oznaczać sporowacenia.

Przygotowywanie, konserwacja oraz inne warunki pracy kąpeli KG-76 MP są identyczne jak w przypadku kąpeli do niklowania z polyskiem.

Kąpiel do osadzania powłok satynowych

W Poradniku nie będą przedstawione szczegółowe dane dotyczące kąpeli do osadzania powłok satynowych [24] z tego względu, że zakres ich zastosowania jest niewielki, a uzyskanie odpowiedniego efektu dekoracyjnego zależy bardziej od czynników nie związanych z kąpielą do osadzania powłok satynowych. Do czynników tych zalicza się m.in. stan podłoża, rodzaj niklowej kąpeli użytej jako roztwór podstawowy, rodzaj substancji użytej do wytworzenia zawiesiny, wielkość ziarn stosowanej substancji stałej, rodzaj stosowanej w zestawie kąpeli do chromowania i parametry jej pracy oraz grubość zastosowanej powłoki chromowej.

Wytypowanie i utrzymanie stałości wszystkich czynników i parametrów wpływających na jednolity efekt końcowy jest technologicznie trudne. Poszczególne laboratoria i firmy oferują kąpiele do osadzania powłok satynowych, nie definiując wyglądu powłok.

Kąpiele do osadzania powłok satynowych, otrzymywane z roztworu podstawowego typu Watts'a, zawierają dodatki blaskotwórcze różnego rodzaju oraz zawiesinę substancji stałych nie reagujących z kąpielą niklową. Do bardziej popularnych substancji stosowanych jako zawiesina zaliczyć można węgliki krze-

¹⁾ Dodatki te sporządzane są i dostarczane użytkownikom kąpeli KG-76 MP przez IMP.

mu, baru i tytanu; tlenki krzemu, magnezu, tytanu, cyrkonu i glinu; siarczki cynku, kadmu i żelaza oraz siarczany baru, glinu i wapnia.

W niektórych przypadkach do kąpeli niklowej dodawane są substancje organiczne rozpuszczalne w kąpeli w temperaturze otoczenia, tworzące fazę dyspersyjną w temperaturach podwyższonych (45—60°C). Podczas elektrolizy kropelki zdyspergowanej substancji blokują wydzielanie niklu, wywołując w powłoce drobne odciski w postaci odcisków kul o średnicy 2—20 μm.

Kąpiel do osadzania powłok satynowych, jaką dysponuje IMP, nie jest jednak uniwersalna i wymaga adaptacji osobno dla każdego zastosowania.

d. Dodatki stosowane w nowoczesnych kąpielach

W nowoczesnych kąpielach do niklowania stosuje się następujące grupy dodatków:

- 1) blaskotwórcze wywołujące lub zwiększające połysk powłok niklowych,
- 2) zwilżające zapobiegające powstawaniu pittingu i innych nieciągłości powłok,
- 3) przeciwnapreżeniowe, umożliwiające zmniejszenie naprężeń własnych w powłokach,
- 4) wyrównujące, których obecność w kąpeli umożliwi nakładanie powłok o większej gładkości niż gładkość podłoża,
- 5) kompleksujące, które wiążą szkodliwe zanieczyszczenia metaliczne,
- 6) wywołujące mikronieciągłości lub efekt satynowania.

W stosowanych w przemyśle kąpielach niklowych nie występują prawie nigdy równocześnie wszystkie rodzaje dodatków, gdyż najczęściej poszczególne substancje organiczne ze względu na swą budowę spełniają, osobno lub wspólnie z innymi związkami w roztworze, równoległe kilka funkcji.

Dodatki blaskotwórcze. W związku z bardzo szybkim rozwojem niklowania z połyskiem i z olbrzymią liczbą opatentowanych związków stosowanych jako dodatki blaskotwórcze podzielono je na dwie zasadnicze grupy. Nowoczesne dodatki blaskotwórcze pierwszej grupy obejmują ustalone rodzaje związków organicznych. Wspólną cechą tych związków jest obecność wiązań nienasyconych. W praktyce najpopularniejsze są związki zawierające ugrupowanie —C=C— . Dodatki drugiej grupy zawierające wiązania podwójne (=C=S=O) nie nadają wysokiego po-

łysku powłokom. Dopiero w obecności dodatków pierwszej grupy uzyskuje się powłoki o bardzo wysokim połysku. Dodatki stosuje się najczęściej w bardzo małym stężeniu. Nie można uzyskać powłok błyszczących wysokiej jakości bez jednoczesnego stosowania dodatków obu rodzajów.

Nowoczesne zestawy dodatków blaskotwórczych umożliwiają uzyskanie powłok o bardzo wysokim lustrzanym połysku. Mechanizm procesów elektrodowych przy otrzymywaniu powłok błyszczących nie jest dokładnie wyjaśniony. Zjawisko to tłumaczy się m.in. tym, że w procesie niklowania z połyskiem uzyskuje się powłoki o drobnym ziarnie niklu, ok. 0,8 μm. Dla uzyskania wysokiego połysku nie wystarczy jednak tylko drobnoziarnistość powłoki, lecz niezbędna jest jeszcze odpowiednia orientacja kryształów. Wielu autorów uważa, że powstanie połysku związane jest z wbudowywaniem się w powłokę węgla, siarki lub niektórych grup dodatków blaskotwórczych, albo też wskutek adsorpcji dodatków na powierzchni katody.

Dodatki zwilżające. Zadaniem dodatków zwilżających w kąpielach do niklowania jest obniżanie napięcia powierzchniowego do takiej wartości, aby zapobiec powstawaniu pittingu. Poza tym substancje zwilżające wpływają na zwiększenie plastyczności i zmniejszenie twardości powłok. Stosowanie substancji zwilżających ma również ujemny wpływ na pracę kąpeli, gdyż emulgują one tłuszcze i oleje. Emulsje gromadzą się w kąpeli i pogarszają jakość powłok niklowych.

Jako środki zwilżające stosowane są obecnie siarczany pierwszorzędowych alkoholi o łańcuchu zawierającym 8—18 atomów węgla. Z tego rodzaju zwilżaczy najczęściej stosowany jest laurylosulfonian sodowy. Według zdania wielu autorów pitting nie powstaje w kąpielach, w których jako dodatki blaskotwórcze stosuje się aldehydy.

Dodatki przeciwnapreżeniowe. W wielu przypadkach z kąpeli do niklowania z połyskiem otrzymuje się powłoki o dużych naprężeniach własnych. Mechanizm powstawania tych naprężeń nie jest jeszcze dokładnie wyjaśniony. Istnieje wiele teorii tłumaczących powstawanie naprężeń. Duże naprężenia własne, szczególnie rozciągające, powodują pękanie powłok, zmniejszają przyczepność, odporność korozyjną i plastyczność powłok. Niektóre dodatki blaskotwórcze drugiej grupy, zawierające grupę =C=S=O , zmniejszają również naprężenia własne powłok.

W warunkach eksploatacyjnych najbardziej

korzystne jest uzyskanie słabych naprężeń ściskających. Większość nowoczesnych kąpiel do niklowania z połykiem ma tak dobrany zestaw substancji blaskotwórczych, że z czystych kąpeli zawierających dodatki blaskotwórcze w stężeniach przewidzianych recepturą uzyskuje się powłoki o niewielkich naprężeniach własnych. Wzrost naprężeń następuje wskutek zmiany pH (szczególnie przy podwyższeniu wartości) przy wprowadzeniu do kąpeli zanieczyszczeń i to zarówno organicznych, jak i nieorganicznych.

Dodatki wygładzające. Dodatki wygładzające mają za zadanie stworzenie takich warunków elektrolizy, w których uzyskuje się powłoki niklowe o gładkości większej od gładkości podłoża. Osiągnąć to można przez podwyższenie polaryzacji katodowej. W obecności dobrych dodatków uzyskuje się podwyższenie potencjału katody o ok. 100 mV [25]. W wielu przypadkach dobre wygładzanie uzyskuje się w wyniku sumarycznego działania całego zestawu substancji blaskotwórczych.

Bardzo dobre wygładzanie powoduje obecność w kąpeli takich związków, jak kumaryna, tiomocznik i pochodne acetyleny, szczególnie alkohole i glikole, np. alkohol propargilowy, etyryloheksanole, heterocykliczne związki azotu, np. pirydyna, chinolina oraz czwartorzędowe pochodne amoniaku.

e. Analiza kąpeli do niklowania

Metody oznaczania składników podstawowych we wszystkich typach kąpeli niklowych podane są w książkach specjalistycznych, m.in. w książce Langforda [26].

Oznaczanie dodatków blaskotwórczych w poszczególnych kąpielach do niklowania z połykiem opracowywane jest łącznie z poszczególnymi technologiami. Na ogół nie podaje się szczegółowych metod oznaczania poszczególnych składników dodatków blaskotwórczych, a informacje o stężeniu i wpływie dodatków uzyskuje się m.in. przez badanie niektórych własności zarówno powłok, jak i kąpeli opisanych w rozdz. 28 i 29.

Twórcy technologii osadzania powłok niklowych często podają specyficzne metody analizy dodatków blaskotwórczych w zakresie umożliwiającym poprawę konserwacji kąpeli.

f. Koszty osadzania powłok niklowych

W zależności od rodzaju pokrywanego materiału i od warunków eksploatacji wyrobu zmieniają się grubości powłok niklowych. Do-

bór grubości powłok regulowany jest normami państwowymi i branżowymi. Za najważniejsze należy uważać PN-72/H-97006, PN-73/H-97009 i PN-73/H-97017. Dotyczą one grubości powłok na wyrobach ze stali, z miedzi i jej stopów oraz ze zni. W celu przeanalizowania kosztów dotyczących niklowania z połykiem rozpatrzono przykładowo najbardziej popularne grubości powłok niklowych osadzanych na wyrobach stalowych zgodnie z PN-73/H-97009.

Na obniżenie kosztów niklowania wpływa

- 1) poprawa jakości anod tak, by zmniejszyć szlamowanie i kruszenie;
- 2) stosowanie koszy tytanowych;
- 3) stosowanie płuczek odzyskowych w celu zmniejszenia wynoszenia kąpeli;
- 4) stosowanie zawieszek o właściwej konstrukcji;
- 5) izolacja zawieszek;
- 6) dobra konserwacja kąpeli, ograniczająca częstość regeneracji, co jest związane ze stratą ok. 5—10% jonów niklawych; szybko zmieniające się ceny materiałów oraz koszty robocizny, zarówno w kraju jak i w skali światowej, uniemożliwiają przedstawienie kosztów osadzania powłok niklowych w wartościach bezwzględnych; w tabl. 12-7 poda-

Tablica 12-7. Struktura jednostkowego kosztu technologicznego nakładania błyszczącej powłoki niklowej o grubości 20 μm na stali

Struktura kosztów	Udział kosztów %
Robocizna obsługi procesu	6
Anody	55
Chemikalia podstawowe do uzupełniania kąpeli	8
Chemikalia do procesów pomocniczych	8
Dodatki blaskotwórcze	4
Energia	3
Amortyzacja środków trwałych	8
Oprządowanie	3
Obróbka ścieków	8

no więc tylko strukturę kosztu technologicznego osadzania błyszczącej powłoki niklowej o grubości 20 μm na stali przy założeniu, że 95% kosztów przypada na obróbkę galwaniczną i 5% — na obróbkę ścieków;

7) dobre przygotowanie materiału podłoża i właściwe prowadzenie procesów przygotowawczych.

Oczywiste jest, że dane w tabl. 12-7 są orientacyjne i w konkretnych przypadkach zależą m.in. od grubości powłoki niklowej

Tablica 11-8. Skład anod niklowych (%) (wg norm zagranicznych)

Skład	GOST (radziecka)	DIN (RFN)	BS i ASTM (angielska i amerykańska)
Nikiel	nie mniej niż 99,5, w tym Co nie więcej niż 0,6	co najmniej 99	co najmniej 99, w tym niklu nie mniej niż 98,5
Nikiel + kobalt	nie więcej niż 0,25	najwyżej 0,05	nie więcej niż 0,75
Żelazo	nie więcej niż 0,10	najwyżej 0,25	nie więcej niż 0,25
Miedź	ślady		nie więcej niż 0,1 jw.
Krzem		najwyżej 0,01	
Mangan		najwyżej 0,05	
Magnez		najwyżej 0,01	nie więcej niż 0,01
Cynk	nie więcej niż 0,02	jw.	jw.
Siarka			

Tablica 12-9. Gatunki niklu dla galwanotechniki (wg PN-79/H-82180)

Znak	Cecha	Skład chemiczny, %											Zastosowanie główne		
		składniki stopowe						dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń							
		Ni+Co min.	Co maks.	Cu	S	O ₂	Fe	Si	Mg	Mn	Cu	C		S	
Ni99,7A	N4A	99,7	0,15	—	—	—	0,10	0,03	0,10	0,10	0,10	0,10	0,02	0,005	na anody w galwanotechnice
Ni99,4A	N5A	99,4	0,50	0,01— —0,10	0,002— —0,01	0,03— —0,3	0,10	0,03	—	0,05	—	—	—	—	jako nikiel depolaryzowany w galwanotechnice
Ni99A	N6A	99,0	0,70	—	—	—	0,30	0,15	0,10	0,15	0,20	0,10	0,005	0,005	na anody w galwanotechnice

stopnia zmechanizowania czy zautomatyzowania procesu i sposobu płukania oraz od stosowanych odzysków materiałów technologicznych w procesie niklowania.

g. Anody

Jakość anod niklowych, stan ich powierzchni oraz anodowa gęstość prądu mają istotny wpływ na pracę kąpiel i jakość uzyskiwanych powłok. Dobre anody niklowe powinny być wykonane z równomiernie ukształtowanych kryształów czystego niklu i bardzo dobrze rozpuszczalne. Nikiel najwyższej czystości ulega pasywacji, a więc jest trudno rozpuszczalny, dlatego dodaje się do niego składniki zwiększające rozpuszczalność w kąpielach do niklowania. Ilość dodatków musi być mała, aby nie wpływały one na jakość powłok. Anody złej jakości mogą być m.in. zanieczyszczone

1) krzemem w postaci SiO_2 , co powoduje wprawdzie bardziej równomierne rozpuszczanie się anod, lecz jednocześnie może być przyczyną otrzymania złych powłok, a przede wszystkim powłok chropowatych; obecność krzemu w anodach jest nieszkodliwa w przypadku ciągłego filtrowania kąpeli;

2) glinem, który powoduje powstawanie pitingu w powłokach niklowych;

3) manganem, który w obecności siarki tworzy nierozpuszczalny siarczek manganowy, a ten z kolei nie odfiltrowany może powodować szorstkość powłok.

Poza tym w anodach może się znajdować miedź, cynk i żelazo. Najlepiej pracujące anody zawierają ok. 99% czystego niklu, a jako resztę — tlenek lub karbonyłek niklu.

W tablicy 12-8 zestawiono dane dotyczące dopuszczalnych dla anod niklowych ilości zanieczyszczeń według norm radzieckich, niemieckich oraz angielskich i amerykańskich, a w tabl. 12-9 skład chemiczny nuklu wg PN-79/H-82180.

W handlu znajduje się wiele gatunków anod różniących się m.in. sposobem produkcji. Do najczęściej spotykanych należą anody walcowe, kute, elektrolityczne, odlewane, depolaryzowane itd.

O wartości anod decyduje również sposób ich produkcji oraz obróbka wykończeniowa. Anody walcowane lub kute rozpuszczają się równomiernie i dają mniej szlamu; mają drobne ziarno. Bardzo dobre własności wykazują anody depolaryzowane i zawierające niewielkie ilości NiS. Stosowanie nawet najlepszych anod stwarza jednak duże trudności

związane z ograniczoną ich powierzchnią, co ma dość ujemny wpływ w przypadku intensywnego wykorzystywania kąpeli przy stosowaniu większych gęstości prądu, a to z kolei prowadzi albo do konieczności znacznego podwyższenia napięcia na szynach, albo do ograniczenia całkowitego natężenia prądu płynącego przez kąpiel.

Obecnie najczęściej stosuje się jako anody różnego kształtu kawałki niklu umieszczone w koszach tytanowych. Nikiel w ten sposób stosowany umożliwia wielokrotne zwiększenie efektywnej powierzchni anod oraz całkowite wykorzystywanie niklu na powłoki galwaniczne. W przypadku stosowania koszy tytanowych odpada konieczność używania drogiej anod, a koszt koszy tytanowych szybko amortyzuje się oszczędnościami nie tylko wynikającymi z ceny, ale też i z ilości używanego niklu.

W celu uniknięcia przedostawania się szlamu z koszy tytanowych stosuje się worki z bawełny lub włókien sztucznych o odpowiednio drobnych oczkach.

h. Usuwanie wadliwych powłok niklowych

Sposób usuwania błyszczących powłok niklowych nie różni się niczym od sposobu usuwania powłok osadzonych z kąpeli konwencjonalnych. Powłoki te zdejmuje się elektrolitycznie, zawieszając przedmioty jako anody w roztworze kwasu siarkowego o gęstości 1,74. Podczas procesu anodowa gęstość prądu wynosi 7—8 A/dm². Jako katody stosuje się elektrody ołowiane.

W celu ochrony stali przed nadtrawieniem do kwasu siarkowego dodaje się glicerynę w ilości 8—10 g/l.

i. Nieprawidłowa praca kąpeli, wady powłok, przyczyny ich powstawania oraz usuwanie

W praktyce galwanizerskiej spotkać się można często ze złą pracą kąpeli, powodującą złą jakość powłok, zawężenie zakresu polysku, spadek wydajności, wydzielanie się dużych ilości gazów.

Przyczyn nieprawidłowej pracy kąpeli i wadliwych powłok jest bardzo wiele. Galwanizer powinien umieć na podstawie obserwowanych objawów określić przyczynę powstawania wad oraz powinien umieć zastosować odpowiednie środki, które usuwałyby wystę-

Tablica 12-10. Wady powłok, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Zła przyczepność powłok; nałożona warstwa łuszczy się lub daje się łatwo odłupać	<ol style="list-style-type: none"> 1) przedmiot był źle przygotowany do niklowania; najczęściej źle odtłuszczony 2) przedmiot nie był aktywowany 3) w kąpeli znajdują się nadmierne ilości żelaza lub ślady chromu sześciowartościowego 4) podczas procesu niklowania następowywały przerwy w przepływie prądu 5) źle usunięto poprzednio nałożoną powłokę (zdarza się to przy niklowaniu przedmiotów reperowanych) 6) naprężenia własne powłok 	<ol style="list-style-type: none"> 1) skontrolować proces odtłuszczania i wprowadzić ewentualne korekty; zmienić zbyt zatuszczoną kąpiel odtłuszczającą lub trójchloroetylen; zbadać i wprowadzić odpowiednie poprawki do procesu płukania; płukać intensywniej 2) wprowadzić do obróbki wstępnej wytrawienie w kwasach oraz dotrawianie elektrolityczne 3) żelazo usunąć elektrolitycznie prądem o małej gęstości lub wytrącić przy zwiększonym pH; w przypadku obecności soli chromu sześciowartościowego, zredukować go stosując np. nadmanganian potasowy i usunąć w postaci wodorotlenku przy podwyższonym pH 4) skontrolować wszystkie kontakty; oczyścić szyny, całą armaturę, uchwyty itd. sprawdzić wszystkie kontakty przy źródle prądu stałego, prądnicy, prostowniku 5) dokładnie usunąć poprzednią warstwę niklu 6) oczyścić kąpiel na węglu lub uzupełnić dodatek przeciwnaprzężeniowy do właściwego stężenia
Powłoki chropowate	<ol style="list-style-type: none"> 1) zbyt duża gęstość prądu 2) za małe stężenie kąpeli 3) za niska temperatura kąpeli 4) za duże pH kąpeli 5) kąpiel jest zanieczyszczona glinem i żelazem lub jednym z tych składników 6) w kąpeli znajduje się zawiesina nierozpuszczalna 7) w kąpeli znajduje się nierozpuszczony kwas borowy (uwaga — w zimnej kąpeli kwas borowy często krystalizuje) 8) przedmioty źle opłukane 9) w kąpeli obecne fosforany 	<ol style="list-style-type: none"> 1) gęstość prądu zmniejszać stopniowo 2) wykonać pełną analizę kąpeli; uzupełnić kąpiel odpowiednimi składnikami 3) podnieść temperaturę i sprawdzić czy wszystkie składniki są rozpuszczone 4) sprawdzić za pomocą pehametru (najlepiej z elektrodą szklaną) pH roztworu i odpowiednio je skorygować 5) żelazo usunąć przez zwiększenie pH lub utlenienie i przesączenie kąpeli; oba składniki usunąć można także przez elektrolizę przy małych gęstościach prądu 6) zanieczyszczenia nierozpuszczalne można usunąć tylko przez filtrowanie kąpeli 7) podgrzać kąpiel 8) poprawić opłukiwanie, stosować natrysk 9) fosforany usuwać można przez dodawanie równoważnych ilości nadchloranu żelazowego, pH 5,0—5,5; zabieg trudny, wymaga ślepej próby
Powłoki ciemne i pokryte plamami	<ol style="list-style-type: none"> 1) kąpiel do niklowania ma zbyt duże pH 2) kąpiel jest zbyt stężona, najczęściej wskutek wyparowania części wody 3) kąpiel źle przewodzi prąd i ma zbyt małe stężenie soli niklawych 4) kąpiel zanieczyszczona jest miedzią lub żelazem 5) obecność resztek nierozłożonej wody utlenionej 6) kąpiel jest zanieczyszczona ołowiem, gdy przy małych gęstościach prądu powstają powłoki czerwono-brunatne lub czarno-brunatne 	<ol style="list-style-type: none"> 1) zbadać pH roztworu, dodać kwasu siarkowego i doprowadzić pH do odpowiedniej wartości 2) wykonać analizę kąpeli i odpowiednio rozcieńczyć kąpiel wodą destylowaną 3) wykonać analizę roztworu uzupełnić odpowiednio stężenie soli przewodzących i soli niklawych 4) miedź usunąć, stosując elektrolizę przy małej gęstości prądu, napięciu ok. 0,9 V i pH ok. 2; żelazo usuwać w postaci wodorotlenku po utlenieniu go do Fe(II) i zwiększeniu pH do ok. 6,3 5) kąpiel dobrze wymieszać lub podgrzać; H₂O₂ utrzymuje się w kąpeli do 20 h 6) ołów usuwać, stosując elektrolizę przy gęstości prądu ok. 0,3 A/dm²

tabl. 12-10 cd.

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Po wysuszeniu na przedmiotach pojawiają się żółte lub zielone plamy	<ol style="list-style-type: none"> 1) nałożona powłoka jest zbyt cienka 2) kąpiel jest zbyt alkaliczna 3) kąpiel zanieczyszczona jest żelazem w postaci koloidalnej (najczęściej wodorotlenkami żelaza) lub też przedmioty po niklowaniu były niestarannie oplukane 	<ol style="list-style-type: none"> 1) przedłużyć czas nakładania powłok lub zwiększyć gęstości prądu, podwyższając jednocześnie temperaturę kąpeli 2) zmierzyć pH kąpeli, dodać kwasu siarkowego aż do osiągnięcia odpowiedniego pH 3) usunąć żelazo, stosując elektrolizę przy małej gęstości prądu lub przez podwyższenie pH roztworu; można także do kąpeli dodać fluorku; przedmioty płukać starannie gorącą i zimną wodą
W czasie elektrolizy powstają powłoki porowate	<ol style="list-style-type: none"> 1) kąpiel jest bardzo kwaśna 2) roztwór ma za niską temperaturę 3) kąpiel jest zbyt rozcieńczona 4) w kąpeli jest za małe stężenie niklu 5) roztwór jest bardzo zanieczyszczony 6) w kąpeli znajdują się minimalne ilości krzemianów 7) czasami przyczyny powstawania powłok porowatych nie dają się bliżej określić 	<ol style="list-style-type: none"> 1) zmierzyć pH i doprowadzić do odpowiedniej wartości za pomocą węgla niklawego 2) zmierzyć temperaturę roztworu i podgrzać kąpiel 3) wykonać analizę i odpowiednio uzupełnić brakujące w kąpeli składniki 4) na podstawie analizy skorygować zawartość niklu w kąpeli 5) oczyścić kąpiel przez gotowanie jej lub przez zwiększenie pH i strącenie zanieczyszczeń po ich utlenieniu nadmanganianem potasowym lub nadlenkiem wodoru; usprawnić filtrowanie 6) brak szybkich metod usuwania krzemianów; w przypadku obecności krzemianów w postaci koloidalnej usuwać je można przy pomocy intensywnej filtracji 7) dodać 30-proc. perhydrołu w ilości 30—50 ml na każde 100 l kąpeli; przesączyć kąpiel przez filtr zawierający węgiel aktywny
Zła przewodność	<ol style="list-style-type: none"> 1) kąpiel ma nieodpowiednie pH 2) stężenie kwasu borowego jest zbyt małe 3) zbyt duże stężenie zanieczyszczeń organicznych lub substancji blaskotwórczych 	<ol style="list-style-type: none"> 1) skontrolować i ewentualnie skorygować pH kąpeli 2) skontrolować stężenie kwasu borowego i uzupełnić nim roztwór 3) oczyścić kąpiel za pomocą węgla aktywnego, po czym można jeszcze stosować utlenianie nadmanganianem potasowym; w celu usunięcia dodatków blaskotwórczych należy stosować zabiegi podane przez producenta lub też opracować taki sposób indywidualnie; kąpiel sączyć przez węgiel aktywny
Zbyt długi czas osadzania powłok szczególnie w przypadku kąpeli do niklowania z polyskiem	<ol style="list-style-type: none"> 1) nieodpowiednia wartość pH 2) zbyt małe stężenie dodatków blaskotwórczych 3) kąpiel w czasie pracy ma za niską temperaturę 4) w kąpeli jest zbyt duże stężenie zanieczyszczeń nieorganicznych 5) w kąpeli jest zbyt duże stężenie substancji organicznych 	<ol style="list-style-type: none"> 1) zbadać pH kąpeli i odpowiednio je skorygować 2) oznaczyć stężenie dodatków blaskotwórczych i skorygować je; gdyby nie odniosło to skutku przeprowadzić dodatkowe badania działania dodatku blaskotwórczego lub porozumieć się z producentem 3) skontrolować temperaturę za pomocą dokładnego termometru i skorygować ją; w przypadku automatycznej regulacji temperatury należy sprawdzić działanie termoregulatora 4) usunąć zanieczyszczenia nieorganiczne przede wszystkim miedź, cynk, ołów i kadm przy pomocy elektrolizy przy małej gęstości prądu 5) oczyścić za pomocą węgla aktywnego po uprzednim utlenieniu zanieczyszczeń nadmanganianem potasowym
Zła zdolność krycia i zła węglność	<ol style="list-style-type: none"> 1) zbyt małe stężenie niklu w roztworze 	<ol style="list-style-type: none"> 1) w kąpeli oznaczyć stężenie niklu; sprawdzić, czy w solach, z których sporządzono kąpiel znajduje się przewidywana ilość niklu; brakującą ilość niklu uzupełnić

tabl. 12-10 cd.

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
	2) zła przewodność kąpeli 3) za mała gęstość prądu 4) w kąpeli znajdują się zanieczyszczenia organiczne lub nieorganiczne 5) złe kontakty elektryczne 6) zbyt mała powierzchnia anod	2) sprawdzić stężenie chlorków w roztworze; gdy jest ono zbyt małe — uzupełnić je do przepisowego stężenia 3) zastosować największą z możliwych gęstości prądu, zwracając uwagę, aby przedmioty niklowane „nie przypalały się” 4) zanieczyszczenia nieorganiczne usunąć za pomocą odpowiedniego węgla aktywnego lub też przez utlenienie nadmanganianem potasowym 5) w całym obwodzie sprawdzić kolejno kontakty 6) sprawdzić wielkość powierzchni anod w stosunku do powierzchni przedmiotów niklowanych; gdy powierzchnia anod jest zbyt mała wymienić anody na większe
Przypalone krawędzie przedmiotów	1) zbyt duża gęstość prądu 2) za małe stężenie soli niklawej w kąpeli 3) w przypadku kąpeli do niklowania z polyskiem lub kąpeli szybkoosprawnych typu Watta „przypalenie” krawędzi może być spowodowane obecnością soli amonowych 4) zbyt duże stężenie dodatków blaskotwórczych 5) obecność w kąpeli żelaza, chromu lub glinu 6) zbyt duże stężenie zanieczyszczeń organicznych 7) zła konstrukcja wieszaków	1) zmniejszyć gęstość prądu lub zwiększyć temperaturę kąpeli i szybkość jej mieszania 2) wykonać analizę kąpeli i uzupełnić stężenie niklu w kąpeli przez dodanie odpowiedniej ilości soli niklawej 3) nie wolno wprowadzać soli amonowych do kąpeli szybkoosprawnych i do kąpeli do niklowania błyszczącego 4) analitycznie zbadać stężenie dodatków blaskotwórczych, a po ewentualnym stwierdzeniu nadmiaru usunąć węglem aktywnym lub przez utlenianie nadmanganianem potasowym 5) żelazo, chrom i glin usunąć przez zwiększenie pH roztworu do niklowania 6) oczyścić kąpiel za pomocą węgla aktywnego i roztworu nadmanganianu potasowego 7) przeanalizować sposób zawieszania przedmiotów
<p><i>Uwaga.</i> Przypalenie krawędzi przedmiotów następuje często wskutek obecności azotanów w roztworze. Z kąpeli do matowego niklowania azotany można usunąć, stosując elektrolizę przy pH 2—3 i przy gęstości prądu 5—6 A/dm². W tym zabiegu maleje zawartość niklu w kąpeli, gdyż podczas elektrolizy osadza się on na katodzie. Z tego względu po wykonaniu oczyszczania należy wykonać analizę kąpeli w celu zbadania czy azotany całkowicie usunięte oraz w celu stwierdzenia konieczności korekty kąpeli. Nie znana jest metoda usuwania azotanów z kąpeli do nakładania błyszczących powłok niklowych dlatego kąpiele te należy chronić przed zanieczyszczeniem azotanami.</p>		
Pitting	1) w kąpeli znajdują się zanieczyszczenia organiczne 2) zbyt duża gęstość prądu 3) w kąpeli brak czynników zwilżających lub wody utlenionej 4) w kąpeli znajdują się liczne pęcherzyki powietrza (np. zasysanego przez filtr) 5) kąpiel ma zbyt niską temperaturę 6) w kąpeli jest za mało kwasu borowego	1) kąpiel należy oczyścić przy pomocy filtrowania przez węgiel aktywny lub zanieczyszczenia organiczne utlenić nadmanganianem potasowym 2) stopniowo zmniejszać gęstość prądu 3) dodać do roztworu środka zwilżającego; odpędzić powietrze przez długie mieszanie przy jednoczesnym podgrzewaniu kąpeli 4) po uzupełnieniu kąpeli wodą należy ją dobrze wymieszać, zaczekać aż powietrze zostanie całkowicie usunięte; kąpiel najlepiej uzupełniać w końcu dnia pracy i pozostawić ją w spokoju przez noc; gdy kąpiel jest sączona w sposób ciągły, należy sprawdzić czy pompa jest dokładnie uszczelniona i czy dokręcone są jej kołnierze przy wlocie i wylocie 5) temperaturę zmierzyć, a gdy jest ona zbyt niska skorygować ją 6) oznaczyć stężenie kwasu borowego, a gdy okaże się ono zbyt małe zwiększyć do wymaganego poziomu

tabl. 12-10 cd.

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
	7) w kąpeli znajduje się źle dobrany związek antypittingowy 8) wydzielanie gazu (najczęściej wodoru) na katodzie 9) zbyt małe pH kąpeli 10) podłoże porowate 11) pitting na podwarstwie miedzi lub duża porowatość podwarstwy 12) w kąpielach do niklowania z połykiem zbyt wysokie stężenie produktów reakcji elektrodowych dodatków organicznych	7) przypadek dość rzadki, należy porozumieć się z instytucją, która opracowała skład kąpeli 8) w przypadku niklowania przedmiotów cynkowych źle pokrycie przedmiotu miedzią; w innych przypadkach kąpiel zanieczyszczona 9) skorygować pH; w przypadku pokrywania przedmiotów cynkowych sprawdzić grubość powłoki miedziowej 10) sprawdzić porowatość podwarstwy; gdy są lepiej polerować wyroby przed pokrywaniem lub zmienić materiał 11) sprawdzić porowatość podwarstwy; skorygować pracę kąpeli do miedziowania 12) oczyścić kąpiel węglem aktywnym; wymienić węgiel w filtrze; w ostateczności przeprowadzić całkowitą regenerację kąpeli
	<p><i>Uwaga.</i> Pitting może wystąpić w przypadku, gdy kąpiel długo nie pracowała. Zjawisko to występuje wskutek zaabsorbowania przez roztwór znacznych ilości powietrza. Powietrze to można usunąć przez podgrzanie kąpeli. W czasie dodawania do kąpeli węglanu nikielowego lub węglanu wapniowego powstają znaczne ilości dwutlenku węgla. Przed rozpoczęciem pracy kąpeli należy usunąć znajdujący się w niej dwutlenek węgla przez ogrzanie kąpeli.</p> <p>Pitting dość często powstaje przy wydzielaniu się wodoru na katodzie. Widoczne są wtedy błyszczące plamki o kształcie przecinków ustawionych pionowo w tych przypadkach, gdy elektroda poruszana jest poziomo.</p> <p>Pitting powstający wskutek obecności w kąpeli powietrza lub dwutlenku węgla, ewentualnie wskutek obecności powietrza i dwutlenku węgla jest drobny i w kąpielach nie mieszanych ma kształt kropek. Środki zwilżające znajdujące się w kąpielach, często nawet w dużym rozcieńczeniu, powodują obfite pienienie się roztworu. Na to należy zwrócić szczególną uwagę przy kąpielach mieszanych sprężonym powietrzem. Poza tym środki zwilżające wpływają na pracę katody, tworząc emulsję i mogą spowodować kruchość powłok. Pitting można usunąć całkowicie, stosując ciągłe sączenie kąpeli do niklowania przy jednoczesnym poruszaniu przedmiotów w czasie procesu niklowania i odpowiednim uzupełnieniu substancji antypittingowych. Należy zwrócić uwagę, aby do kąpeli do niklowania na matowo nie dodawać zbyt dużych ilości wody utlenionej, która w nadmiarze powoduje powstawanie kruchych powłok. Dopuszczalne jest dodawanie nie więcej jak 2 ml 6-proc. wody utlenionej na 1 l kąpeli. Wode utlenioną należy dodawać po zakończeniu pracy kąpeli.</p>	
Powłoka nie osadza się	1) zafuszczone lub spasywowana powierzchnia przedmiotów 2) stężenie chromu sześciowartościowego większe od 1,75 g/l	1) odtłuścić lub zaktywować powierzchnię 2) redukować Cr(VI) do Cr(III) wodorosiarczynem sodowym przy pH 4,2 i strącać Cr(OH) ₃
Czernienie powłok przy małych gęstościach prądu. Przy gęstościach prądu większych powłoki spękane i kruche	kąpiel zanieczyszczona cynkiem lub kadmem	cynk usuwać przy pomocy elektrolizy przy małych gęstościach prądu (0,2—0,4 A/dm ²); kadm usuwać w taki sam sposób jak cynk
Kąpiel w czasie pracy zakwasza się	1) kwas dostaje się do roztworu przy niedostatecznym opłukiwaniu po obróbce wstępnej w kwasach 2) kąpiel zawiera za mało chlorków 3) anody są za mało rozpuszczalne 4) powierzchnia anod jest za mała w stosunku do niklowanych przedmiotów 5) kąpiel ma zbyt niską temperaturę	1) przedmioty trawione dokładnie płukać po trawieniu w zimnej i gorącej wodzie; operację tę przeprowadzać szczególnie dokładnie w przypadku przedmiotów o skomplikowanych kształtach, mających zagłębienia; stosować płukanie z natryskiem 2) dodać chlorków do roztworu zgodnie z recepturą kąpeli 3) wygrzać anody w temp. 750°C 4) zwiększyć powierzchnię anod przez zawieszenie dodatkowych anod 5) podgrzać kąpiel

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Kąpiel w czasie pracy alkalizuje się	<ol style="list-style-type: none"> 1) niedostateczne opłukiwanie przedmiotów po procesie odtuszczenia, miedziowania lub mosiądzowania 2) kąpiel ma zbyt duże stężenie chlorków w roztworze 3) w kąpeli jest za małe stężenie kwasu borowego 	<ol style="list-style-type: none"> 1) usprawnić i polepszyć opłukiwanie przedmiotów po odtuszczeniu, miedziowaniu itd., oraz wprowadzić aktywację w kwasach, płukać w płuczkach z natryskiem 2) rozcieńczyć kąpiel i dodać siarczanu nikłowego 3) dodać odpowiednią ilość kwasu borowego zgodnie ze wskazaniami analizy
Z kąpeli wydzielają się kryształy	<ol style="list-style-type: none"> 1) w kąpeli jest za duże stężenie soli nikłowych 2) w kąpeli znajduje się wapń, który krystalizuje w postaci CaSO_4 i często powoduje również krystalizację kwasu borowego 	<ol style="list-style-type: none"> 1) z kąpeli usunąć kryształy, np. przez filtrowanie roztworu; rozcieńczyć kąpiel o co najmniej 10%, rozpuścić kryształy i dodać otrzymany roztwór do kąpeli; sprawdzić czy kryształy nie wytrącają się ponownie; w przypadku zakwaszania się kąpeli zwiększyć jej pH nie amoniakiem, lecz sodą lub węglanem nikłowym 2) energiczne filtrowanie kąpeli w możliwie wysokiej temp., ograniczonej jedynie wytrzymałością filtru; ze względu na to, że wapń dostaje się do kąpeli prawie zawsze z nie oczyszczonej wody, lepiej jest do przyrządzania i uzupełniania kąpeli stosować wodę demineralizowaną
Kąpiel jest mętna i ma zmienione zabarwienie	<ol style="list-style-type: none"> 1) kąpiel ma zbyt duże pH 2) roztwór zbyt dawno nie był sączony 3) na anodach wytwarza się szlam 	<ol style="list-style-type: none"> 1) sprawdzić pH roztworu; dodać kwasu siarkowego w celu uzyskania odpowiedniego pH 2) kąpiel należy przesączyć 3) oczyścić ze szlamu worki anodowe; z powierzchni anod usunąć szlam
Powłoki matowe otrzymane z kąpeli do nikłowania z polyskiem	<ol style="list-style-type: none"> 1) niewłaściwe pH kąpeli 	<ol style="list-style-type: none"> 1) dokładnie zbadać pH i skorygować do wartości właściwej; najczęściej kąpiel ma zbyt wysokie pH i dlatego elektrolit należy zakwasić
<i>Uwaga.</i> Kąpiel lepiej zakwaszać rozcieńczonym kwasem, aby zbytnio nie zmniejszyć pH		
	<ol style="list-style-type: none"> 2) zbyt małe stężenie dodatku lub dodatków blaskotwórczych 	<ol style="list-style-type: none"> 2) oznaczyć stężenie dodatków blaskotwórczych i dodać odpowiednią ich ilość zgodnie ze wskazaniami analizy
<i>Uwaga.</i> W przypadku braku bezpośrednich metod oznaczania stężenia dodatków blaskotwórczych należy przeprowadzić korektę tylko w części kąpeli i sprawdzić na próbce czy otrzymuje się pokrycia błyszczące		
	<ol style="list-style-type: none"> 3) niewłaściwa temperatura kąpeli 4) kąpiel jest zanieczyszczona substancjami organicznymi 	<ol style="list-style-type: none"> 3) skorygować temperaturę; sprawdzić działanie urządzeń termostatujących 4) zbadać przy pomocy komórki Hulla lub innych metod stopień zanieczyszczenia kąpeli substancjami organicznymi i oczyścić ją węglem, stosując ewentualnie uprzednie utlenienie substancji organicznych
<i>Uwaga.</i> Kąpiel do nikłowania z polyskiem musi być okresowo oczyszczana i zakład powinien mieć opracowane metody regeneracji		
	<ol style="list-style-type: none"> 5) kąpiel zanieczyszczona jest substancjami nieorganicznymi 	<ol style="list-style-type: none"> 5) oznaczyć w kąpeli stężenie zanieczyszczeń nieorganicznych, a przede wszystkim miedzi, cynku i ołowiu; zanieczyszczenia jonami metalicznymi usuwać, np. przez elektrolizę przy małych gęstościach prądu
<i>Uwaga.</i> Zanieczyszczenia nieorganiczne, niemetaliczne, jak krzemiany, siarczany itp., mogą się dostawać do kąpeli, np. wskutek stosowania niedostatecznie czystej wody do płukania itp., przed tego rodzaju zanieczyszczeniami trzeba starannie strzec kąpeli, gdyż ich usunięcie jest czasem bardzo trudne		

tabl. 12-10 cd.

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Zakres połyску w kąpielach do niklowania z polyskiem zawęża się	<ol style="list-style-type: none"> 1) zbyt duże stężenie zanieczyszczeń organicznych 2) za małe stężenie dodatków blaskotwórczych w kąpeli 3) kąpiel zanieczyszczona jonami metali ciężkich, takimi jak Cu, Zn, Cd 	<ol style="list-style-type: none"> 1) wymienić węgiel w filtrze i filtrować przez kilka godzin kąpiel w zamkniętym obiegu 2) uzupełnić kąpiel dodatkami blaskotwórczymi 3) oczyścić kąpiel przy pomocy elektrolizy przy małych gęstościach prądu, stosując jako katodę blachę falistą
Zbyt duże naprężenia w powłokach błyszczących	<ol style="list-style-type: none"> 1) w kąpeli duże stężenie zanieczyszczeń organicznych 2) zbyt duże stężenie dodatków blaskotwórczych 3) niewłaściwy stosunek stężeń poszczególnych składników dodatku blaskotwórczego 4) kąpiel zanieczyszczona jonami metali ciężkich 5) kąpiel ma zbyt duże nagromadzenie produktów rozkładu dodatków blaskotwórczych oraz innych zanieczyszczeń 	<ol style="list-style-type: none"> 1) wymienić węgiel w filtrze i filtrować kąpiel w zamkniętym obiegu przez kilka godzin 2) przeprowadzić elektrolizę kąpeli, stosując jako katody blachę stalową oczyszczoną, odtuszczoną i wytrawioną 3) określić stężenia poszczególnych dodatków blaskotwórczych i skorygować do stężeń przewidzianych recepturą 4) prowadzić elektrolizę przy małych gęstościach prądu, stosując jako katody blachy stalowe 5) przeprowadzić pełną regenerację kąpeli zgodnie z zaleceniami twórców technologii

pujące wady. W tabl. 12-10 podano nieprawidłowości w pracy kąpeli, wady powłok, przyczyny ich powstawania i sposoby usuwania tych wad.

Literatura

1. Dennis J. K., Such T. E.: Nickel and chromium plating. London. Newnes-Butterworths 1972.
2. Korozja. T. 1. Korozja metali i stopów (tł. z ang.). Red. L. L. Shreir. Warszawa. WNT 1966.
3. Watts C. P.: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1916, 29, 195.
4. Proctor G. H.: *Metal Ind.* 1915, 13, 57.
5. Patent 1818229 (1931), US.
6. Guide to nickel plating. Praca zbiorowa. Leicester. International Nickel 1973.
7. Tostmann K. H.: *Galvanotechnik* 1978, 69 (9) 877.
8. Metzger W., Sasse H. P.: *Galvanotechnik* 1977, 68 (1) 23.
9. Dettner H. W., Else J.: *Handbuch der Galvanotechnik*. München. Carl Hanser Verlag 1966.
10. Graham A. K., Pinkston H. Z.: *Electroplating engineering handbook*. New York. Reinhold Publishing Corporation 1971.
11. Krokosz A., Prusak J., Szmidi K.: *Powłoki Ochronne* 1976, 4 (6) 2.
12. Krokosz A., Prusak J., Szmidi K.: *Powłoki Ochronne* 1980, 8 (1) 6.
13. Szmidi K., Zak T.: *Konserwacja i regeneracja ważniejszych kąpeli galwanicznych*. Wyd. 3. Warszawa. WNT 1968.
14. Kwiatkowski Z., Szmidi K., Zak T.: *Instrukcja nr 45-67*. Warszawa. IMP 1967.
15. Patent 53154(1967), PL.
16. Patent 65574(1972), PL.
17. Patent 66143(1972), PL.
18. Patent 88189(1978), PL.
19. Patent 93709(1978), PL.
20. *Elektrolitisches Abscheiden von Nickel and Sulfamatlösungen*. Seelze-Stannover. Riedel-de Haën.
21. Patent 94415(1978), PL.
22. Wąż W., Kwiatkowski Z.: *Powłoki Ochronne* 1980, 8 (4/5) 65.
23. Szmidi K., Kwiatkowski Z.: *Powłoki Ochronne* 1976, 8 (2) 23.
24. Kwiatkowski Z., Szmidi K.: *Powłoki Ochronne* 1978, 6 (4/5) 9.
25. Zak T.: *Mikrowygładzanie przy osadzaniu powłok galwanicznych*. Warszawa. WKiC 1969.
26. Langford K.: *Analiza kąpeli galwanicznych*. Warszawa. PWT 1961.

Rozdział 13

Ołowiowanie

inż. Kazimierz Czajka

a. Własności i zastosowanie powłok ołowianych	260
b. Technologia ołowiowania	261
c. Przygotowywanie i regeneracja kąpieli	262
d. Urządzenia	263
e. Uwagi dotyczące techniki ołowiowania	263
f. Anody	263
g. Wady powłok i ich usuwanie	264
Literatura	264

a. Własności i zastosowanie powłok ołowianych

Ołów jest metalem barwy ciemnoszarej, miękkim, plastycznym o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia. W związkach chemicznych występuje przeważnie jako dwu- i czterowartościowy. Należy do metalicznych pierwiastków dających z chlorowcami stosunkowo trudno rozpuszczalne sole (w temp. 20°C). Podobne własności wykazują także związki ołowiu, jak siarczki i siarczany, tlenki, wodorotlenki i węglany. Dzięki temu ołów jako materiał antykorozyjny ma wszechstron-

ne zastosowanie szczególnie w tych gałęziach przemysłu, gdzie występują agresywne czynniki w postaci par lub roztworów kwasów siarkowego, solnego i fluorowodorowego. Ponadto ołów wykazuje dostateczną odporność na czynniki korozyjne występujące w ośrodkach miejskich, przemysłowych oraz w klimacie morskim.

Ołów jest mało odporny na działanie takich związków chemicznych, jak kwasy organiczne, kwas azotowy oraz silne zasady.

W stosunku do żelaza ołów jest katodą, a zatem skuteczną ochronę żelaza osiąga się pod warunkiem uzyskania powłok ołowia-

Tablica 13-1. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne ołowiu

Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartościowość	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg·°C)	Przewodność elektryczna właściwa w temp. 20°C μS/m	Równoważnik elektrochemiczny g/(A·h)	Twardość HB		Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
								metal	powłoki elektrolitycznej		
82	207,19	II, IV	11,34	327,5	0,130	4,482	Pb ²⁺ 3,8654 Pb ⁴⁺ 1,9325	4	4	20	Pb ⇌ Pb ²⁺ + 2e -0,126

nych szczelnych, bez spękań, rozwarstwień oraz w miarę grubych. Grubości powłok są zawarte w szerokich granicach i wynoszą 10–400 μm ; dane literaturowe podają dla szczególnie warunków eksploatacji grubość 2000 μm i powyżej.

Masa powłoki o grubości 1 μm osadzonej na powierzchni 1 m^2 wynosi 11,34 g. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne ołowiu podano w tabl. 13-1.

Z punktu widzenia klasyfikacji użytkowej ołowiu jako materiału na powłoki galwaniczne należy podkreślić jego wyłączną przydatność dla celów technicznych, gdyż wysoka toksyczność tego metalu (jak również jego związków) eliminuje go z wielu zastosowań, np. ochrony przed korozją przedmiotów codziennego użytku.

Przykładem technicznego zastosowania ołowiu jako powłoki jest ochrona elementów stalowych narażonych na oddziaływanie par lub roztworów kwasów mineralnych (np. akcesoria akumulatorów). W tym przypadku odpowiednią ochronę można uzyskać stosując powłoki o grubości 40 μm . Dla bardziej agresywnych środowisk, np. dla elementów aparatury chemicznej pracującej w podwyższonej temperaturze, grubości powłok ołowianych powinny być większe ($\geq 200 \mu\text{m}$). Z innych zastosowań powłok ołowianych należy wymienić:

1) pokrywanie anod pomocniczych do chromowania twardego;

2) uzyskiwanie powłok stopowych ołowiu z cyną lub indem przez ołowiowanie tych metali, a następnie wygrzewanie (dyfuzję);

3) wykorzystywanie powłok ołowianych jako swoistego rodzaju „smaru” (np. przy przeciąganiu prętów).

b. Technologia ołowiowania

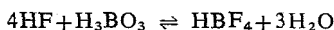
Istnieje wiele opisów dotyczących zestawów kąpielowych do osadzania powłok ołowianych [1]. Najczęściej stosowanymi obecnie są kąpiele fluoroborane i fluorokrzmianowe. Wprawdzie w latach następnych pojawiły się nowe opracowania — kąpiele octanowe [2], nadchloranowe [3], benzenosulfonowe [4] — jednak nie wzbudziły one większego zainteresowania, podobnie jak kąpiele zasadowe [5] otrzymywane z ołowinu sodowego i gliceryny oraz trudne do chemicznego rozkładu w procesie neutralizacji ścieków galwanicznych zestawy kąpielowe, w których ołów występuje w postaci kompleksu z winianem sodowo-pota-

sowym oraz z solą kwasu etylenodwuaminocterooctowego — EDTA [6].

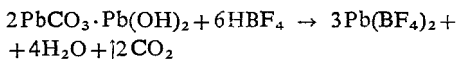
Poniżej podano technologię ołowiowania w kąpielach otrzymywanych ze związków fluoroboranych. Kąpiel ta jest najbardziej rozpowszechniona, dzięki takim zaletom, jak możliwość stosowania dużych katodowych gęstości prądu z uwagi na doskonałą rozpuszczalność soli metalonośnej — $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ — prawie teoretyczna wydajność prądowa katodowa i anodowa, dobra zdolność krycia, stałość składu w eksploatacji, niewrażliwość na czynniki zewnętrzne, prosty skład i łatwość regeneracji.

Wadą kąpeli jest stosunkowo wysoka cena podstawowych jej składników oraz ich agresywne działanie na wykładziny posadzkowe (ceramiczne), kamionkowe ciągi ściękowe itp.

Materiałem wyjściowym do sporządzenia kąpeli do ołowiowania jest kwas fluoroborowy, który otrzymuje się w wyniku działania stężonego kwasu fluorowodorowego na kwas borowy



Reakcja ta jest odwracalna; dla uzyskania prawidłowego produktu niezbędny jest pewien nadmiar kwasu borowego oraz minimalna zawartość wody. Mechanizm tworzenia się kwasu fluoroborowego, który jest podstawowym surowcem do otrzymywania soli ołowianej, wyczerpująco opisał Wamser [7]



Jak wspomniano, rozpuszczalność fluoroboranu ołowianego w wodzie jest doskonała, w związku z czym w zależności od jego stężenia w kąpeli można stosować odpowiednio dużą katodową gęstość prądu bez niebezpieczeństwa uzyskania wadliwych powłok. W kąpielach tych bardzo istotną rolę odgrywa określony nadmiar kwasu borowego. Warunkuje on stabilność HBF_4 , który ma tendencję do hydrolizy. Brak nadmiaru H_3BO_3 może spowodować wytrącanie się fluorku ołowianego.

Konieczny jest również pewien nadmiar wolnego kwasu fluoroborowego w kąpeli. Nie związany z ołowiem kwas, analogicznie jak wolne cyjanki w kąpielach do srebrzenia, kadmowania itp., ma zasadniczy wpływ na stabilność kąpeli, prawidłową rozpuszczalność anod, przewodność i wgłębność kąpeli oraz na strukturę powłok.

W celu zapobiegania powstawaniu gruboziarnistych powłok, dendrytów na krawędziach, przypaleń itp. wad w omawianej ką-

pieli stosuje się różnego rodzaju dodatki. Są to przeważnie związki organiczne, najczęściej typu koloidalnego, jak klej lub żelatyna. Istnieje również możliwość stosowania innych substancji, np. pochodnych fenolu. Ich oddziaływanie na jakość powłok ołowianych nie różni się od oddziaływania substancji koloidalnych. Nadmiar kleju lub żelatyny jest szkodliwy; ilość tych dodatków nie powinna przekraczać 0,5 g/l.

Uzyskane w takich warunkach powłoki są drobnoziarniste, gładkie i matowe. Do chwili obecnej brak jest danych o możliwościach otrzymywania powłok błyszczących.

Wydaźność prądowa kąpeli fluoroborowych jest duża. Przy zawartości Pb^{2+} równej 100 g/l graniczna wartość gęstości prądu wynosi 3 A/dm². Przy stężeniu dwukrotnie większym gęstość może odpowiednio wynosić 5 A/dm² lub więcej, jeżeli stosuje się mieszanie kąpeli (ruchomy drążek katodowy). Mieszanie kąpeli jest bardzo istotne w przypadku przedmiotów o bardziej skomplikowanych kształtach.

Ołowiowanie prowadzi się w temperaturze otoczenia względnie nieco podwyższonej. Z uwagi na bardzo dobrą przewodność kąpeli oraz rozpuszczalność anod podwyższanie temperatury powyżej 30°C jest niecelowe, a nawet szkodliwe dla jakości powłok.

Składy typowych kąpeli oraz parametry ich pracy podano w tabl. 13-2.

Tablica 13-2. Kąpeli fluoroborowe do ołowiowania

	Kąpeli	
	1	2
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>		
fluoroboran ołowiawy	220	440
kwas fluoroborowy (wolny)	30—40	50—60
kwas borowy (wolny)	10—20	20—30
klej lub żelatyna	0,2—0,5	0,2—0,5
<i>Parametry pracy</i>		
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	1—3	1—5
temperatura, °C	20—30	20—30
mieszanie kąpeli	zalecane	konieczne

c. Przygotowywanie i regeneracja kąpeli

Kąpeli fluoroborowe najczęściej sporządza się z gotowych preparatów, tzn. z roztworu fluoroboranu ołowiawego oraz kwasu fluoroborowego przez odpowiednie rozcieńczenie składników kąpeli oraz dodanie kleju lub żelatyny.

W przypadku trudności w uzyskaniu gotowych preparatów kąpiel przygotowuje się z następujących składników:

- 1) kwasu fluorowodorowego stężonego, wolnego od siarczków i chlorków,
- 2) kwasu borowego technicznego,
- 3) zasadowego węglań ołowiawego,
- 4) wody destylowanej.

Sporządzenie kąpeli przebiega w dwóch etapach

etap I — sporządzenie koncentratu kwasu fluoroborowego,

etap II — synteza fluoroboranu ołowiawego, rozcieńczenie kąpeli, wprowadzenie dodatków koloidalnych.

Koncentrat $HB\bar{F}_4$ przygotowuje się w wannie zapasowej wyłożonej ołowiem, zaopatrzonej w sprawnie działającą instalację wyciągową oraz w węzownicę (chłodzenie bieżącą wodą). Obliczoną ilość kwasu fluorowodorowego wprowadza się do wanny z zachowaniem należytych środków ostrożności, a następnie małymi dawkami wprowadza się kwas borowy¹⁾ przy ciągłym mieszaniu. Ponieważ proces jest egzotermiczny, częstość dodawania H_3BO_3 należy tak regulować, aby nie doprowadzić (pomimo chłodzenia) do przegrzania roztworu. Dodawanie wody do wanny jako czynnika chłodzącego jest niewskazane z uwagi na niebezpieczeństwo hydrolizy tworzącego się $HB\bar{F}_4$. Po zakończeniu dodawania kwasu borowego roztwór pozostawia się na jakiś czas, np. na 1 dobę, w celu ostudzenia oraz doprowadzenia reakcji syntezy $HB\bar{F}_4$ do końca.

Fluoroboran ołowiawy uzyskuje się przez wprowadzenie zasadowego węglań ołowiawego do koncentratu $HB\bar{F}_4$. Węglan ołowiawy wprowadza się do kąpeli w stanie wilgotnym przy ciągłym mieszaniu. Wskazana jest daleko idąca ostrożność ze względu na wydobywający się z roztworu dwutlenek węgla (rozpryskiwanie cieczy). Po zakończeniu dodawania zasadowego węglań ołowiawego kąpiel należy rozcieńczyć wodą destylowaną, uzupełnić uprzednio rozpuszczonym klejem lub żelatyną i pozostawić do odstania. Klowny roztwór wprowadza się do wanny roboczej; jeżeli zachodzi potrzeba, należy kąpiel przepracować na blachach stalowych prądem o gęstości 0,3—0,4 A/dm².

Kąpeli fluoroborowe są bardzo stabilne w eksploatacji z uwagi na zbliżone do teoretycznych wydajności prądowe — katodową i

¹⁾ Obliczona ilość H_3BO_3 powinna obejmować ilość niezbędną do całkowitego związania fluorowodoru oraz niezbędny nadmiar, jako tzw. wolny kwas borowy.

anodową — oraz na brak wrażliwości chemicznej składników kąpeli na czynniki zewnętrzne. Straty poszczególnych składników są powodowane głównie wynoszeniem kąpeli.

Z tego też względu oznaczenie zawartości Pb^{2+} oraz wolnego kwasu fluoroborowego wykonuje się raz na miesiąc [8]. Kąpiel uzupełnia się wprowadzając obliczone ilości $Pb(BF_4)_2$, HBF_4 i H_3BO_3 .

Szkodliwe zanieczyszczenia (miedź, srebro, antymon) usuwa się przez przeprocowanie kąpeli przy gęstości prądu 0,2—0,4 A/dm², stosując blachy stalowe jako katody. Zawiesinę pochodzącą z dodatków koloidalnych lub z anod usuwa się przez dodanie do kąpeli węgla aktywnego w ilości 1—2 g/l i następną filtrację. Należy pamiętać, że węgiel aktywny wprowadza się do kąpeli uprzednio przelanej do zbiornika zapasowego.

d. Urządzenia

Wanny robocze lub pomocnicze powinny być wykonane z blachy stalowej wyłożonej ołowiem lub twardą gumą (ebonitem). W przypadku zastosowania wykładzin ołowianych należy zabezpieczyć ścianki wanny przed przypadkowym zwarcieniem, najlepiej płytami z winiduru.

e. Uwagi dotyczące techniki ołwiowania

Osadzanie powłok ołowianych związane jest z pewnymi trudnościami wynikającymi z bardzo małej wartości pH kąpeli (1,0—1,5), z du-

żej wrażliwości powłok ołowianych na zaabsorbowany wodór w metalu podłoża (stali).

Bezpośrednie osadzanie powłok ołowianych na przedmioty wykonane z cynku, aluminium lub ich stopów jest więc niemożliwe z uwagi na dużą kwasowość kąpeli oraz niekorzystny układ wymienionych metali w szeregu napięciowym w stosunku do ołowiu. Ołwiowanie ich jest możliwe, jeżeli zostaną one uprzednio zabezpieczone cienką (4—6 μm) warstewką miedzi. Również i elementy wykonane z mosiądzu i stali trzeba wstępnie zamiedziować lub zaniklować z wyżej podanych względów.

Szczególną uwagę należy zwrócić na procesy przygotowywania elementów stalowych do ołwiowania. Zaabsorbowany w stali wodór powoduje natychmiast, lub po pewnym upływie czasu, odstawanie powłoki ołowianej od podłoża (pęcherze). Z tego względu należy z procesów przygotowawczych wykluczyć źródło nawodorowania stali — chemiczne trawienie oraz elektrochemiczne katodowe odrdzewianie i odtłuszczanie. Natomiast wskazane jest mechaniczne czyszczenie powierzchni, jak śrutowanie, bębnowanie itp. Elektrolityczne czyszczenie przedmiotów należy wykonywać wyłącznie na anodzie.

f. Anody

Anody ołowiane wykonuje się z blachy o dużej czystości. Sumaryczna ilość zanieczyszczeń nie powinna przekraczać 0,01%. Z uwagi na możliwość tworzenia się szlamu, stosuje się woreczki anodowe z tkaniny PCW.

Tablica 13-3. Wady powłok ołowianych, przyczyny ich powstawania oraz sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób usuwania wad
W kąpeli wytrąca się biały osad	hydroliza HBF_4 wskutek za małej ilości H_3BO_3 w kąpeli	dodać H_3BO_3 w ilości 10—15 g/l i przefiltrować kąpiel
Powłoka jest gruboziarnista	1) brak dodatków koloidalnych 2) za wysoka temperatura 3) za mało wolnych kwasów	1) dodać kleju lub żelatyny 2) obniżyć temperaturę 3) oznaczyć analitycznie i uzupełnić
Narosty na krawędziach przedmiotów pokrywanych, wydzielanie wodoru na katodzie	1) za duża katodowa gęstość prądu 2) za duża zawartość wolnych kwasów 3) za małe stężenie ołowiu	1) zmniejszyć gęstość prądu 2) dodać koncentratu soli 3) jw.
Wadliwa przyczepność powłoki do podłoża (pęcherze)	1) wadliwe przygotowanie powierzchni 2) nawodorowanie metalu podłoża	1) sprawdzić jakość odtłuszczania i odrdzewiania 2) wyeliminować trawienie chemiczne i katodowe odtłuszczanie; zastosować odtłuszczanie anodowe i odrdzewianie; przed ołwiowaniem przedmioty pomiedziować i poniklować

Anodowa gęstość prądu nie powinna przekraczać 3 A/dm², stosunek powierzchni anody do katody wynosi 1:1.

g. Wady powłok i ich usuwanie

Wadliwie osadzone powłoki można usunąć chemicznie lub elektrolitycznie. Powłoki ołowiane sposobem chemicznym usuwa się przez

- działanie 20-proc. HNO₃ w temp. 65°C,
- rozpuszczanie w mieszaninie składającej się z 10 cz. obj. kwasu octowego i 10—20 cz. obj. 3-proc. wody utlenionej.

Ołów usuwany jest elektrolitycznie w kąpeli zawierającej 10—15% wodorotlenku sodowego w temp. 60—70°C, przy stosowaniu

anodowej gęstości prądu 1—3 A/dm²; katodami są blachy stalowe.

Najczęściej powstające wady powłok ołowianych, przyczyny ich powstawania i sposoby usuwania podano w tabl. 13-3.

Literatura

- Patent 38193 (1886), DRP.
- Glaser J.: *Z. Elektrochem* 1900, 7 (24) 365; 7 (26) 381.
- Patent 931944 (1909), US.
- DRP 527739 (1928).
- Кудрявцев Н. Т., Солохина В. Г., Матлис И. В.: *Жур. Прикл. Хим.* 1956, 28, 236 241.
- Patent 21570 (1953), AU.
- Wamser C.: *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 1209.
- Langford K. E.: *Analiza kąpeli galwanicznych.* Warszawa. PWT 1961 s. 90.

Rozdział 14

Srebrzenie

doc. dr inż. Teresa Biestek

a. Własności srebra i powłok srebrnych	265
b. Zastosowanie powłok srebrnych	266
c. Dodatkowe procesy związane z przygotowaniem powierzchni przed srebrzeniem	266
d. Typy kąpiei i technologie srebrzenia	267
Kąpiele bezcyjankowe	267
Kąpiele nie zawierające wolnych cyjanków	268
Kąpiele cyjankowe	268
e. Sole stosowane do sporządzania kąpiei cyjankowych	275
f. Anody	275
g. Ochrona przed tworzeniem się nalotu	277
h. Barwienie (czernienie) powłok srebrnych i srebra	278
i. Usuwanie wadliwych powłok srebrnych	278
j. Wady powłok, przyczyny powstawania i sposób ich usuwania	278
Literatura	278

a. Własności srebra i powłok srebrnych

Srebro jest metalem o barwie srebrzystobiałej, krystalizuje w układzie regularnym. Niektóre własności fizyczne, chemiczne i mechaniczne srebra podano w tabl. 14-1.

niu substancji. Zdolność odbicia świeżo wypolerowanego srebra jest najwyższa spośród wszystkich metali i dla światła widzialnego wynosi ok. 99%.

Srebro jest metalem stosunkowo szlachetnym i wykazuje dobrą odporność na działanie

Tablica 14-1. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne srebra

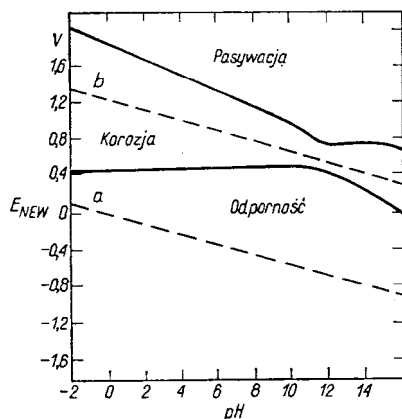
Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartośćowość	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 0°C kJ/(kg·°C)	Przewodność elektryczna właściwa w temp. 25°C S/m	Równoważnik elektrochemiczny*) g/(A·h)	Twardość HB srebra elektrolitycznego kG/mm ²	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
47	107,87	I	10,5	960,5	0,2345	63,3 · 10 ⁻⁶	4,025	60—180	166,1	Ag ⇌ Ag ⁺ + e + 0,79 – 0,81

*) Patrz Tablice pomocnicze, str. 685

Srebro odznacza się bardzo dobrą przewodnością elektryczną i cieplną (najlepszą ze wszystkich metali). Przewodność warstw srebra otrzymywanych elektrolitycznie zależy od ilości i rodzaju wbudowywanych przy osadza-

korozji w roztworach nie zawierających substancji utleniających i kompleksotwórczych. Teoretyczne obszary korozji, odporności i pasywacji srebra w temp. 25°C, określone na podstawie wykresu równowagowego poten-

cjał-pH dla układu Ag-H₂O [1] przedstawiono na rys. 14-1. Przy sporządzaniu wykresu przyjęto, że korozja zachodzi wówczas, gdy



Rys. 14-1. Teoretyczne obszary korozji, odporności i pasywacji srebra w temp. 25°C, wg Pourbaix [1] a, b — linie określające równowagę kolejno H⁺/H₂ i H₂O/O₂ pod ciśnieniem 1013 hPa

stężenie metalu w roztworze przekracza 10⁻⁶ M. Jak wynika z wykresu, rozpuszczanie srebra (korozja) może zachodzić w obszarze wysokich potencjałów, a więc także w obecności silnych utleniaczy.

Również położenie srebra w szeregu napięciowym wskazuje, że nie rozpuszcza się ono w kwasach nie utleniających. Srebro rozpuszcza się w kwasie azotowym z równoczesnym wydzielaniem tlenków azotu. Jest atakowane przez gorący stężony kwas siarkowy. Efekt działania kwasu solnego na srebro jest niewielki i zależy od obecności utleniaczy i temperatury. W obecności tlenu srebro rozpuszcza się słabo w roztworach cyjanków i amoniaku. W obecności związków siarki oraz wilgoci łatwo pokrywa się ciemnym nalotem siarczku srebra.

W roztworach wodnych występuje w postaci jonów jednowartościowych. Sole srebra pod wpływem światła łatwo rozkładają się z utworzeniem ciemnej warstewki metalicznego srebra.

Powłoka srebrna praktycznie na wszystkich metalach stanowi warstwę katodową, a więc chroni podłoże tylko w sposób mechaniczny, a nie elektrochemiczny.

b. Zastosowanie powłok srebrnych

Powłoki srebrne znalazły szerokie zastosowanie jako powłoki dekoracyjno-ochronne, głównie dla wyrobów jubilerskich i nakryć stoło-

wych oraz jako powłoki ochronne i techniczne w elektrotechnice i elektronice.

Zastosowanie powłok srebrnych, zamiast srebra w produkcji kontaktów elektrycznych i przewodów prądu wielkiej częstotliwości, znacznie zmniejszyło zużycie srebra.

Dużą zdolność odbijania promieni świetlnych od powierzchni srebra wykorzystano przy pokrywaniu reflektorów i lusterek, a odporność chemiczną i korozyjną — w budowie aparatury chemicznej.

Poza tym srebro stosowane jest do celów technicznych, np. do nakładania bardzo grubych powłok na specjalne rodzaje łożysk.

c. Dodatkowe procesy związane z przygotowaniem powierzchni przed srebrzeniem

Ze względu na wysoki potencjał normalny srebra w większości kąpeli do srebrzenia zachodzi obawa chemicznego wydzielania się tego metalu na pokrywanym wyrobie i związanej z tym niewystarczającej przyczepności powłoki. Dla zapewnienia odpowiedniej przyczepności, niezależnie od stosowanej zwykle obróbki wstępnej, bezpośrednio przed srebrzeniem przeprowadza się dodatkowe procesy przygotowawcze. Rodzaj procesu zależy od rodzaju metalu podłoża i grubości nakładanej powłoki.

Najczęściej wskazane jest stosowanie dwóch dodatkowych procesów, tj. np. amalgamowania i srebrzenia wstępnego, dwukrotnego srebrzenia wstępnego, miedziowania wstępnego i srebrzenia wstępnego, względnie niklowania wstępnego i srebrzenia wstępnego. W nielicznych przypadkach dopuszczalne jest pominięcie jednego z dwóch wymienionych procesów dodatkowych.

Przy osadzaniu dla celów technicznych bardzo grubych powłok srebrnych na stali, gdy chodzi o zapewnienie specjalnie dobrej przyczepności, stosuje się wstępne niklowanie i dwukrotne srebrzenie wstępne.

Amalgamowanie. Dla miedzi i jej stopów nie zawierających dużych ilości niklu stosuje się następującą kąpiel cyjankową (g/l):

cyjanek potasowo-rtęciawy	
K[Hg(CN) ₂]	5—10
cyjanek potasowy KCN	10—35

Dla stopów zawierających dużo niklu stosuje się roztwór kwaśny o składzie (g/l)

azotan rtęciawy Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	2,5
kwas azotowy HNO ₃ (7-proc.)	1,1

Części przeznaczone do amalgamowania zanurza się na kilka sekund w roztworze soli rtecianowej. Po wyjęciu powierzchnia przedmiotów powinna być równomiernie błyszcząca. Obecność plam świadczy o złym odtłuszczeniu lub wytrawieniu powierzchni. Amalgamowaniu poddaje się części grubsze od 0,2 mm, bowiem amalgamowanie części cieńszych może prowadzić do pogorszenia ich własności mechanicznych. Istnieją również inne przeciwwskazania stosowania amalgamowania, wynikające z rodzaju materiału wyrobów i stosowanej następnie metody srebrzenia oraz z przepisów bhp.

Niklowanie wstępne. Przy osadzaniu grubych powłok srebrnych na przedmiotach stalowych, gdy chodzi o zapewnienie specjalnie dobrej przyczepności, stosuje się niklowanie wstępne w kwaśnej kąpeli chlorkowej

<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
chlórek nikławy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240
kwasy solny HCl ($d = 1,18$)	75

<i>Parametry pracy</i>	
gęstość prądu, A/dm^2	15
napięcie, V	6
czas, min	1—2

Niklowanie wstępne w wyżej podanych warunkach stosuje się również w przypadku pokrywania wyrobów ze stali nierdzewnej.

Miedziowanie wstępne prowadzi się w zwykłych kąpielach cyjankowych stosowanych do osadzania cienkich powłok miedzianych.

Srebrzenie wstępne omówiono na str. 268.

d. Typy kąpeli i technologie srebrzenia

Jedynymi kąpielami do srebrzenia, które znalazły powszechne zastosowanie przemysłowe, są kąpiele cyjankowe. Odkrycie ich przypisuje się Elkingtowi [2] w 1840 r. Pomimo, że od tego czasu minęło już ponad sto lat, kąpiele te są stale w użyciu o rozmaicie zmodyfikowanych składach i żadne inne z dotychczas opracowanych nie mogą z nimi konkurować.

Próby usprawnienia metod elektrolitycznego osadzania srebra były prowadzone zarówno w kierunku znalezienia nowych niecyjankowych kąpeli do srebrzenia, zmniejszenia stężenia wolnego cyjanku i częściowego zastąpienia go innymi związkami kompleksującymi srebro, jak też uzyskania lepszej jakości powłok srebrnych osadzanych z kąpeli cyjankowych.

Najwięcej badań wykorzystanych następnie dla zastosowań przemysłowych poświęcono kąpielom cyjankowym. Badania te miały na celu przede wszystkim otrzymywanie powłok błyszczących oraz półbłyszczących przy równoczesnym zwiększeniu szybkości osadzania oraz powłok o zwiększonej twardości i odporności na ścieranie, przeznaczonych głównie do celów elektrotechnicznych i na nakrycia stołowe. Wyniki wielu prac z tej dziedziny wskazują jednak na to, że wzrostowi twardości powłoki srebrnej nie zawsze towarzyszy proporcjonalny wzrost jej odporności na ścieranie, oraz że często twardość osadzonego elektrolitycznie srebra zmienia się — maleje w warunkach użytkowania [3—5]. Na podstawie tych danych można przypuszczać, że wbrew ogólnym tendencjom uzyskiwanie powłok srebrnych o specjalnie dużych twardościach nie zawsze jest potrzebne i celowe.

Pośród kąpeli do srebrzenia można wyodrębnić następujące ich typy: kąpiele bezcyjankowe, kąpiele nie zawierające wolnego cyjanku i kąpiele cyjankowe o różnym przeznaczeniu.

Oprócz wymienionych wspomnieć należy, że przedmiotem badań w zakresie srebrzenia były również stosunkowo nowsze znane techniki elektrolitycznego osadzania powłok metalowych z wbudowanymi wtrąceniami substancji nie przewodzących (osadzanie powłok kompozytowych). Celem ich było uzyskanie poprawy takich własności jak twardość, odporność na ścieranie, odporność korozyjna i własności smarujące. Obszerniejsze dane na ten temat znajdują się między innymi w monografii Sajfulina [7].

Kąpiele bezcyjankowe

Powłoki srebrne można uzyskać z roztworów kompleksowych związków srebra z innymi (pozacyjankowymi) ligandami, takimi jak rodanki [8, 9], tiosiarczany [10], siarczyny [11], halogenki — głównie jodki [11, 12], aminy, amoniak, pirofosforany, tiomocznik, kwasy i aminokwasy organiczne i inne [13—16].

Kąpiele te niekiedy sporządza się z prostych soli srebra, np. azotanu, i jednego lub więcej związków kompleksujących. Niektóre roztwory zawierające co najmniej dwa związki kompleksujące, zdolne do utworzenia kompleksów mieszanych, stanowią tzw. kąpiele poliligandowe (np. pirofosforanowo-amoniakalne).

Chociaż kąpiele bezcyjankowe zawierające kompleksowe związki srebra umożliwiają wy-

dzielanie powłok droбноziarnistych, jednak ze względu na wyższą cenę, mniejszą trwałość lub mniejszą dopuszczalną gęstość prądu, trudniejszą konserwację itp. nie są stosowane w przemyśle. Wprawdzie pojawiają się ostatnio informacje o zastosowaniach niektórych z wymienionych typów kąpiele, a przede wszystkim kąpiele tiosiarczanych o własnościach konkurencyjnych dla kąpiele cyjanowych [9], ale informacje te nie znalazły jeszcze potwierdzenia w przemyśle.

Roztwory prostych soli srebra, np. azotanów, nie są stosowane do osadzania powłok, gdyż wydzielanie z nich srebra zachodzi przy małej polaryzacji i wykazuje tendencje do tworzenia dużych kryształitów i osadów dendrytycznych.

Kąpiele nie zawierające wolnych cyjanów

Kąpiele nie zawierające wolnego cyjanku są to kąpiele cyjanowe, w których srebro znajduje się w postaci kompleksu cyjanowego, natomiast zwykle obecny w kąpielach cyjanowych nadmiar cyjanku, tzw. *cyjanek wolny*, zastąpiony jest innym związkem, również kompleksującym srebro, np. rodankiem, pirofosforanem, żelazocyjankiem. Z kąpiele tych należy przede wszystkim wymienić kąpiele cyjanowo-rodankowe [17] i żelazocyjanowe [18, 19]. Kąpiele żelazocyjanowe zawierające obok kompleksów cyjanowych żelazocyjanki, często opisywane są w literaturze jako kąpiele bezcyjanowe ze względu na to, że sporządzić je można, nie używając soli cyjanowych, co jest jednak dużą nieścisłością. W czasie przygotowywania kąpiele usuwa się część wprowadzanych soli żelaza wskutek odśadczenia wytrąconych wodorotlenków żelaza, w roztworze zaś pozostaje srebro związane również w kompleksy cyjanowe oraz nadmiar żelazocyjanku. Preparatyka taka jest dość skomplikowana, dlatego też rzadko się ją stosuje w praktyce.

Kąpiele cyjanowe

Kąpiele cyjanowe mają wiele zalet. Możliwe jest otrzymywanie z nich warstw srebra o zadowalającej jakości, nawet w przypadkach gdy zawierają one tylko srebro, cyjanek i węglany. Kąpiele cyjanowe są łatwe w przygotowaniu i odporne na zanieczyszczenia. Można w nich stosować rozpuszczalne anody srebrne, więc konserwacja kąpiele jest łatwa i możliwe jest utrzymanie w czasie długotrwałej eksploatacji założonego składu kąpiele. Trwałość kąpiele jest bardzo duża. Ką-

piele te (poza kąpielami do srebrzenia wstępnego o celowo dobrać składach) pracują z wydajnością ok. 100%.

Kąpiele cyjanowe mogą mieć różny skład uzależniony głównie od przeznaczenia powłok i wymaganych ich własności. Istotne różnice składu dotyczą przede wszystkim stężeń srebra i cyjanku oraz rodzajów wprowadzanych substancji dodatkowych.

Rodzaje kąpiele cyjanowych

Kąpiele do srebrzenia wstępnego. Kąpiele te stosuje się zamiast i oprócz amalgamowania w celu zapobiegania chemicznemu wytrącaniu się srebra i poprawienia przyczepności powłoki. Sporządza się więc kąpiele o dużym stężeniu wolnego cyjanku i małym stężeniu srebra, niekiedy z dodatkiem niewielkich ilości cyjanku miedziawego.

Są to jedyne kąpiele, w których nie należy stosować anod srebrnych, lecz nierozpuszczalne i jedyne kąpiele pracujące z małą wydajnością prądu.

Konwencjonalne kąpiele cyjanowe. Stosuje się je do osadzania matowych powłok srebrnych (o grubości ok. 20 μm). Kąpiele te charakteryzują się niezbyt dużym stężeniem srebra (15–25 g/l) i wolnego cyjanku (7–25 g/l), przy czym oprócz wymienionych składników zawierają często chlorki lub azotany i węglany. Pracują one w temperaturze otoczenia przy małych gęstościach prądu, 0,1–0,3 A/dm². W przypadku, gdy zachodzi potrzeba otrzymywania z tych kąpiele powłok grubych, niezbędne jest przerywanie srebrzenia i przeszcotkowywanie srebrzonych przedmiotów.

Kąpiele cyjanowe szybkością z połyskiem. Nowoczesne kąpiele szybkością są to zwykle równocześnie kąpiele, z których otrzymuje się powłoki z połyskiem. Stopień tego połysku bywa różny, przy czym często stosowane kąpiele nie dają powłok o połysku lustrzanym. Kąpiele te różnią się na ogół większym stężeniem wolnego cyjanku i niekiedy większym stężeniem srebra oraz obecnością soli przewodzących (węglanów, chlorków, azotanów, ewentualnie winianów), których zawartość w innych kąpielach do srebrzenia nie jest konieczna. Poza tym kąpiele te zawierają jedną lub więcej z substancji dodatkowych (blaskotwórczych i pomocniczych). Omawiane kąpiele pracują przy gęstościach prądu 0,8–1,5 A/dm², najczęściej jednak gęstość prądu wynosi 0,8–1,5 A/dm². Kąpiele te

wymagają zachowania dużej czystości, a więc okresowej lub ciągłej filtracji.

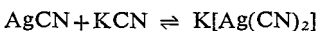
Kąpiele do otrzymywania powłok błyszczących przy zastosowaniu prądu o okresowo zmienianym kierunku. Skład tych kąpiele jest zbliżony do składów kąpiele konwencjonalnych, przy czym odznacza się zmniejszoną ilością wolnego cyjanku. Proces prowadzi się w ten sposób, że przedmiot srebrzony jest kolejno katodą i anodą. W okresie katodowym zachodzi osadzanie się srebra, a w okresie anodowym jego roztrawianie, co przy właściwym doborze parametrów prowadzi do otrzymywania powłok błyszczących i gładzszych niż podłoże. Osadzone powłoki charakteryzują się dużą czystością i dużą przewodnością.

Kąpiele do otrzymywania powłok o zwiększonej twardości. Składy tych kąpiele są zbliżone do składów kąpiele szybkoosprawnych, a różnią się od nich rodzajem stosowanych dodatków względnie zastosowaniem prądów modulowanych. Kąpiele te, podobnie jak kąpiele do srebrzenia z połyskiem, wymagają zawsze zachowania dużej czystości i w związku z tym — częstej filtracji.

Składniki cyjankowych kąpiele do srebrzenia oraz ich wpływ na pracę kąpiele i własności powłok

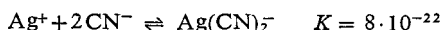
Optymalne, z punktu widzenia określonych własności kąpiele czy też powłoki, stężenie danego składnika cyjankowej kąpiele do srebrzenia może być różne dla różnych stężeń pozostałych składników. Zmiana stężeń składników wpływa na zmianę polaryzacji i przewodność kąpiele — warunkujących uzyskanie określonej głębokości kąpiele oraz jakości powłoki i wydajności elektrodowych.

Srebro. Srebro w kąpielach cyjankowych znajduje się w postaci kompleksowych anionów. Cyjanek srebrowy jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się natomiast w cyjankach alkaliów, tworząc dobrze rozpuszczalny cyjanosrebrzan potasowy (sodowy) zgodnie z reakcją



Poza tym kompleksem powstają również kompleksy $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$ i $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{CN})_4]$ w proporcjach zależnych od użytego nadmiaru KCN. Obok związków kompleksowych w roztworze mogą znajdować się również uwodnione jony srebra powstające w wyniku dysocjacji kompleksów. Stężenie tych jonów jest

znikomo małe i jest wyznaczane przez stałe nietrwałości kompleksów i skład roztworu

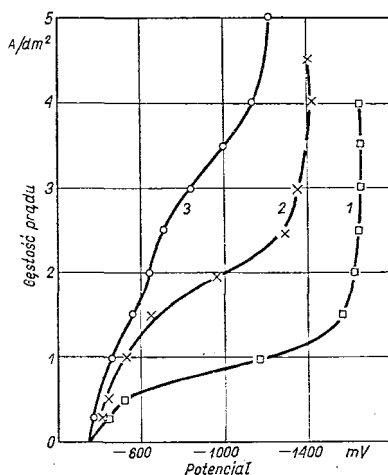


Zależności potencjału katody od gęstości prądu dla kąpiele o typowym składzie przedstawiono na rys. 14-2 i 14-3. Dla roztworów o dużym stężeniu srebra i małym stężeniu cyjanków wyraźnie zaznaczają się dwa zakresy prądów granicznych [20]. Badania polaryzacji procesów katodowych, określonych poszczególnymi odcinkami krzywych, doprowadziły do bliższego scharakteryzowania przebiegu reakcji elektrodowych i mechanizmów wydzielania srebra, które dla różnych zakresów potencjałów, składów kąpiele i parametrów osadzania na ogół różnią się znacznie.

Z danych eksperymentalnych wynika, że w dość szerokim zakresie potencjałów w procesie rozładowania uczestniczą jony $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

W wielu przypadkach stwierdzono, że osadzaniu srebra z roztworów cyjankowych towarzyszy adsorpcja cyjanków i współosadzanie nierozpuszczalnych soli srebra, co utrudnia wzrost kryształów i wpływa korzystnie na jakość powłoki.

Stężenia srebra stosowane w kąpielach cyjankowych do srebrzenia wahają się w szerokich granicach w zależności od przeznacze-



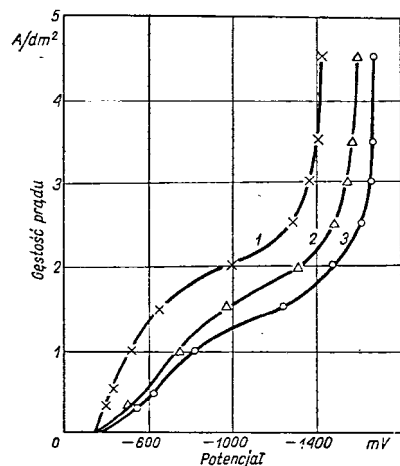
Rys. 14-2. Krzywe polaryzacji wyznaczone metodą potencjostatyczną w kąpielach o różnej zawartości srebra wartości potencjałów przeliczono na skalę wodnorodą, stężenie KCN (wolnego) 10 g/l: 1 — 15 g Ag/l, 2 — 25 g Ag/l, 3 — 50 g Ag/l

nia kąpieli. Najmniejsze stężenia w kąpielach do srebrzenia wstępnego wynoszą ok. 0,5 g/l, a w kąpielach szybkoosprawnych rzadko przekraczają 50 g/l. Przy zwiększaniu stężenia srebra do 25 g/l obserwuje się silny spadek polaryzacji katodowej i związane z nim zmniejszenie głębokości kąpeli. Dalsze zwiększanie stężenia do 50 g/l wpływa w mniejszym stopniu na te własności (rys. 14-2). Jednocześnie wzrostowi stężenia srebra towarzyszy wzrost przewodności elektrycznej i polaryzacji anodowej, co jednak w większym stopniu zależy od stężenia cyjanków i węglanów.

Wolny cyjanek sodowy lub potasowy. Wolnym cyjankiem nazywa się tę jego ilość w kąpeli, która przewyższa wartość niezbędną dla utworzenia kompleksu $K[Ag(CN)_2]$. Stężenie wolnego cyjanku w kąpielach do srebrzenia może się wahać w porównaniu z innymi kąpielami cyjankowymi w dość szerokich granicach.

Rola cyjanku w kąpeli do srebrzenia polega przede wszystkim na zmniejszeniu stopnia dysocjacji kompleksowego anionu $Ag(CN)_2^-$ i przesunięciu potencjału wydzielania w kierunku wartości ujemnych.

Podczas gdy polaryzacja katodowa ze wzrostem stężenia wolnego cyjanku wzrasta (rys. 14-3), polaryzacja anodowa maleje. Zmiany polaryzacji pod wpływem zmian stężenia cyjanku zachodzą w kierunkach przeciwnych niż pod wpływem zmian stężenia srebra.

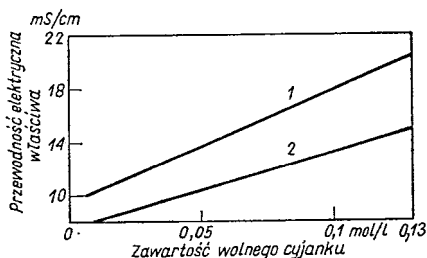


Rys. 14-3. Krzywe polaryzacji wyznaczone metodą potencjostatyczną w kąpielach o różnej zawartości cyjanku potasu
wartości potencjałów przeliczono na skalę wodorową, stężenie Ag 25 g/l
1 — 10 g KCN/l, 2 — 30 g KCN/l, — 50 g KCN/l

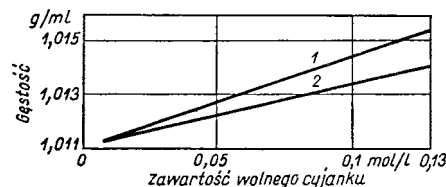
Wzrost stężenia wolnego cyjanku powoduje również wzrost przewodności kąpieli do srebrzenia. Przy zwiększeniu stężenia wolnego cyjanku wzrost przewodności jest znaczny, a wydajność prądowa może pozostać wysoka.

Zmniejszenie wydajności prądu ze wzrostem stężenia cyjanku obserwuje się tylko w przypadku bardzo małych stężeń srebra i bardzo dużych stężeń cyjanku.

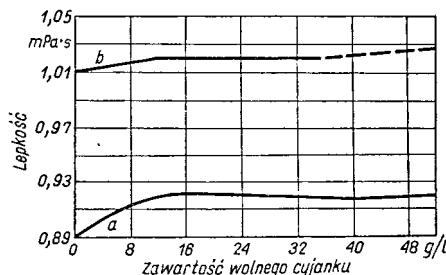
Należy podkreślić, że nie jest obojętne czy w kąpielach do srebrzenia stosuje się cyjanek sodowy czy potasowy. Przeważnie kąpiele zawierające wyłącznie sole potasowe uważa się za lepsze, głównie ze względu na to, że w przypadku ich użycia możliwe jest stosowanie większych gęstości prądu bez obawy



Rys. 14-4. Zależność przewodności elektrycznej właściwej 0,1 M roztworu kompleksowego cyjanku srebra od zawartości wolnego cyjanku [15]
1 — cyjanek potasowy, 2 — cyjanek sodowy



Rys. 14-5. Zależność gęstości 0,1 M roztworu kompleksowego cyjanku srebra od zawartości wolnego cyjanku [15]
1 — cyjanek potasowy, 2 — cyjanek sodowy



Rys. 14-6. Zależność lepkości 0,1 M roztworu kompleksowego cyjanku srebra od zawartości wolnego cyjanku [15]
1 — cyjanek potasowy, 2 — cyjanek sodowy

„przypalania”, a ponadto większa jest przewodność kąpieli niż w kąpielach sodowych. W przypadku użycia soli potasowych większa jest również dopuszczalna zawartość węglanów, ponieważ polaryzacja anodowa ze wzrostem stężenia węglanów w tym przypadku wzrasta wolniej niż w kąpielach zawierających sole sodowe. Zależność przewodności, gęstości i lepkości cyjankowych roztworów srebra od zawartości KCN i NaCN wg Krusenstjerna [21] przedstawiono na rys. 14-4—14-6. Sole potasowe są łatwiej rozpuszczalne niż sodowe. Niemniej w wielu zakładach stosowane są z powodzeniem oprócz kąpieli potasowych kąpiele sodowe i kąpiele mieszane sodowo-potasowe.

Węglany. Węglany w kąpielach cyjankowych zaliczane bywają do substancji szkodliwych, gdyż w czasie użytkowania gromadzą się w kąpeli w nadmiernych niepożądanych ilościach. Jednak ze względu na ich pozytywny wpływ na przewodność kąpieli najczęściej niezbędne jest wprowadzanie specjalnie do kąpieli pewnej ich ilości. Zbyt duże stężenie węglanów jest niekorzystne, gdyż może powodować otrzymanie powłok szorstkich i porowatych. Dopuszczalne stężenie węglanów w kąpielach sodowych wynosi ok. 50 g/l, a potasowych 110 g/l. Węglany wprowadza się do kąpieli głównie w przypadkach, gdy kąpiel sporządzona jest z cyjanku srebra i nie zawiera dodatkowo chlorków lub azotanów. Wpływ węglanów na polaryzację jest mniej istotny, gdyż przejawia się głównie w kąpielach o małych stężeniach cyjanków.

Chlorki i azotany. Kąpiele cyjankowe do srebrzenia zawierają często pewną ilość chlorków lub azotanów. Sole te wprowadza się przy przygotowywaniu kąpieli lub też są dodawane jako składniki uzupełniające. Dodatek chlorków i azotanów nie wywiera istotnego wpływu na proces katodowy, natomiast zwiększa przewodność, a w przypadku azotanów może mieć korzystny wpływ na roztworzenie anod.

Substancje dodatkowe. Do otrzymywania powłok srebrnych o określonych własnościach, a więc powłok błyszczących, półbłyszczących lub powłok o zwiększonej twardości, wprowadza się do kąpieli substancje dodatkowe, jak substancje blaskotwórcze zwiększające połysk, zwilżające oraz substancje zwiększające twardość powłoki.

Jednym z najstarszych, znanym od 1847 r. dodatkami blaskotwórczym do kąpieli do srebrzenia, jest dwusiarczek węgla.

Od tego czasu opracowano wiele mieszanin blaskotwórczych, spośród których można wymienić następujące grupy:

1) dwusiarczek węgla wprowadzany do kąpieli w różny sposób i z dodatkami innych substancji;

2) pochodne dwusiarczku węgla, najczęściej produkty jego kondensacji z aldehydami, ketonami, z innymi związkami o wiązaniu podwójnym lub potrójnym, tiokarbaminiany, ksantogeniany;

3) nieorganiczne związki siarki, np. tiosiarczany, w mieszaninie z innymi związkami;

4) organiczne związki siarki heterocykliczne lub karbocykliczne oraz związki z grupą SH;

5) związki selenu i telluru pokrewne związkom siarkowym w mieszaninie z innymi związkami;

6) związki antymonu, bizmutu, niklu, kobaltu, ewentualnie w mieszaninie z innymi związkami.

Dodatki metaliczne wydzielają się na katodzie równocześnie ze srebrem, tak że osadzone powłoki można traktować jako stopowe z niedużą zawartością drugiego składnika.

Spśród metali wymienionych w ostatniej grupie dodatków antymon i bizmut wywierają istotny wpływ na twardość osadzonej powłoki srebrnej. Uzyskany wzrost twardości utrzymuje się w warunkach składowania i użytkowania.

Wymienione dodatki blaskotwórcze wywierają różny wpływ na reakcje katodowe. Niektóre z nich przesuwiają potencjał osadzania srebra w kierunku wartości dodatnich, inne — w kierunku wartości ujemnych, co wskazuje na różnorodność mechanizmów ich działania, nie całkowicie jeszcze wyjaśnionych.

Skład i parametry pracy cyjankowych kąpieli do srebrzenia

Srebrzenie wstępne. Pierwszą warstwę srebra na stali, a szczególnie na trudno amalgujących się stopach miedzi osadza się z następującej kąpieli

<i>Składniki kąpieli, g/l</i>	
cyjank srebra AgCN	1—1,5
cyjank potasowy KCN całkowity*)	70
cyjank miedziawy CuCN	15

<i>Parametry pracy</i>	
czas, s	20
gęstość prądu, A/dm ²	3

*) KCN całkowity oznacza ilość KCN związanej ze srebrem w kompleks K[Ag(CN)₂] + nadmiar KCN, tzw. KCN wolny. W przypadku gdy w recepturze jest podane całkowite stężenie KCN przy sporządzaniu kąpieli z AgCN, odważkę należy zmniejszyć o ilość KCN równoważną ilości CN związanej z Ag w AgCN.

Drugą warstwę srebra na stali, względnie pierwszą na niklu, miedzi i ich stopach, albo na podwarstwie miedzi lub niklu osadza się z kąpeli

Składniki kąpeli, g/l	
cyjanek srebra AgCN	0,5—6,5
cyjanek potasowy KCN całkowity	70—150

Parametry pracy	
czas, s	10—60
gęstość prądu, A/dm ²	1—3

a w przypadku osadzania grubych powłok dla celów technicznych po wstępnym niklowaniu z kąpeli

Składniki kąpeli, g/l		I	II
cyjanek srebra AgCN		1	5
cyjanek potasowy KCN całkowity		45	15
węglan potasowy K ₂ CO ₃		30	30

Parametry pracy	
czas, s	20 60
gęstość prądu, A/dm ²	3 0,4

We wszystkich przypadkach stosuje się anody stalowe. Procesy prowadzi się przy napięciu ok. 6 V, w temperaturze otoczenia. Wydajność wydzielania srebra jest mała, 10—20%.

Osadzanie matowych powłok srebrnych o grubości do 20 μm

Składniki kąpeli, g/l	
cyjanek srebra AgCN	30
w tym Ag	24
cyjanek potasowy KCN całkowity	50
w tym KCN wolny	20
węglan potasowy K ₂ CO ₃	20

Parametry pracy	
temperatura kąpeli, °C	18—25
gęstość prądu, A/dm ²	0,2—0,4
stosunek powierzchni elektrod	1:1

Przy srebrzeniu w będnach można stosować podobną kąpiel zawierającą jednak znacznie więcej wolnego cyjanku (30—45 g/l)

Srebrzenie szybko sprawne z połyskiem

Składniki kąpeli, g/l	
cyjanek srebra AgCN	30
w tym Ag	24
cyjanek potasowy KCN całkowity	60
w tym KCN wolny	30
węglan potasowy K ₂ CO ₃	30
tiosiarczan sodowy Na ₂ S ₂ O ₃	1
substancja zwilżająca IPNS2	0,1

Parametry pracy	
temperatura kąpeli, °C	18—25
gęstość prądu, A/dm ²	0,7—3,5
intensywne mieszanie kąpeli	

Dotądkiem blaskotwórczym w tej kąpeli jest tiosiarczan sodowy [5]. Substancja zwilżająca spełnia w tym przypadku równocześnie rolę substancji zwiększającej połysk.

Z kąpeli tej uzyskuje się powłoki z połyskiem 80—90% połysku mechanicznie polerowanego wzorca.

Szybkość osadzania srebra jest znacznie większa niż w kąpeli konwencjonalnej i uzależniona od intensywności mieszania. Otrzymane powłoki mają zwiększoną twardość, która wynosi ok. 125 kG/mm² (HV_{0,5}). Twardość powłok srebrnych otrzymanych z omawianej kąpeli maleje w czasie użytkowania i przy ogrzewaniu do twardości powłok osadzanych z kąpeli konwencjonalnych.

Osadzanie błyszczących powłok umożliwiający wygładzanie mikronierówności podłoża

Powłoki tego typu można uzyskać przy okresowych zmianach kierunku prądu [22] z następującej kąpeli:

Składniki kąpeli, g/l	
chlerek srebra AgCl	33
w tym Ag	25
cyjanek potasowy KCN całkowity	34—38
w tym KCN wolny	4—8
węglan potasowy K ₂ CO ₃	10—50

Parametry pracy	
temperatura, °C	18—25
czas osadzania, s	20
czas rozpuszczania, s	4
katodowa gęstość prądu maksymalna w okresie osadzania, A/dm ²	3
anodowa gęstość prądu maksymalna w okresie rozpuszczania, A/dm ²	6—9
stosunek powierzchni anod do katod	2—4

Z kąpeli tej otrzymuje się powłoki błyszczące z bardzo lekką, łatwo usuwalną mgłą, przy czym szybkość osadzania srebra wynosi ok. 0,5 μm/min.

Zastosowanie okresowej zmiany kierunku prądu sprzyja poprawie jakości w szerokim zakresie parametrów, ale dla uzyskania optymalnego efektu muszą być spełnione określone warunki osadzania i polerowania w okresie katodowym i anodowym. Dla uzyskania takiego efektu w warunkach produkcyjnych może się okazać konieczne optymalizowanie

parametrów dla każdego wsadu. Stanowi to pewne ograniczenie w stosowaniu tej metody umożliwiającej uzyskanie znacznego wyrównania mikronierówności podłoża oraz osadzania warstw srebra bez wbudowanych substancji dodatkowych i o wysokiej przewodności.

Osadzanie powłok błyszczących o zwiększonej twardości

Składniki kąpeli, g/l	I[5]	II[23]	III[24]	IV[25]
cyjanek srebra AgCN	62	38,76	38	50
w tym Ag	50	30—60	30	40
cyjanek potasowy KCN wolny	120	120—140		
cyjanek sodowy NaCN wolny			90—110 ¹⁾	100—115 ¹⁾
wodorotlenek potasowy KOH	80			5
winian antymonylo-potasowy	3			
winian potasowy	70			
węglan potasowy	5—45			
węglan sodowy				
dodatek I		15	10	10
dodatek II		5	4	5
<i>Parametry pracy</i>				
temperatura kąpeli, °C	18—25	18—25	18—25	18—25
gęstość prądu, A/dm ²	7,7—2,5	1—15 ²⁾	0,5—1,5	0,7—2
mieszanie kąpeli	+	+	+	+

¹⁾ Mieszanina KCN i NaCN w przeliczeniu na NaCN.

²⁾ Katodową gęstość prądu 15 A/dm² osiąga się w przypadku pokrywania ciągłego drutów i taśm.

Z kąpeli o parametrach pracy podanych powyżej można otrzymać powłoki z polyskiem o twardości μHV wynoszącej 130—170 kG/mm² i różnym polysku. Kąpiele te przewidziane są dla różnych zastosowań.

Tablica 14-2. Czas osadzania srebra (min) przy wydajności 100%

Grubość powłoki μm	Gęstość prądu, A/dm ²							
	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	3
1	7,9	5,3	3,2	2,3	1,6	1,1	0,8	0,5
2	15,8	10,5	6,3	4,6	3,2	2,1	1,6	1,0
3	23,7	15,8	9,5	6,8	4,7	3,2	2,4	1,5
5	39,5	26,4	15,8	11,3	7,9	5,3	3,9	2,6
7	55,3	36,9	22,2	15,8	11,0	7,4	5,5	3,7
9	71,1	47,6	28,4	20,4	14,2	9,5	7,1	4,8
10	79	52,7	31,6	23,0	15,8	11,8	7,9	5,3
15	118,5	79,1	47,4	34,3	23,7	16,3	11,8	7,9
20	158	105,4	63,2	46,0	46,0	22	15,8	10,5

Kąpiel I umożliwia uzyskiwanie powłok z polyskiem 90% polerowanego mechanicznie wzorca srebrnego. Konkretną wartość gęstości prądu uzależnia się od intensywności mieszania (przy silniejszym mieszaniu można stosować większe katodowe gęstości prądu).

Kąpiele II—IV są objęte ochroną patentową. Umożliwiają one uzyskiwanie powłok z polyskiem ok. 100% polerowanego wzorca. Dodatki do nich produkuje się w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej. Stosowanie tych kąpeli jest omówione bardziej szczegółowo w odpowiednich instrukcjach IMP.

Kąpiel II z uwagi na konieczność częstszej niż zazwyczaj regeneracji jest przeznaczona do srebrzenia w urządzeniach wannowych (z dodatkiem IMPAG 74) lub do pokrywania ciągłego drutów i taśm (z dodatkiem IMPAG 76).

Kąpiel III — sodowo-potasowa może pracować w urządzeniach stacjonarnych i zautomatyzowanych. Stosowane gęstości prądu uzależnia się od rodzaju wyrobów oraz sposobu i intensywności ich mieszania (dodatek Ag-83).

Kąpiel IV — potasowa jest przeznaczona głównie do dużych urządzeń automatycznych.

Wszystkie kąpiele wymagają ciągłej filtracji — co najmniej 2 objętości kąpeli w ciągu jednej godziny (dodatek Ag-84).

Wydajności procesów srebrzenia w kąpielach cyjanekowych są bliskie 100%. Czas osadzania powłok srebrnych o różnych grubościach w zależności od gęstości prądu podano w tabl. 14-2.

Przygotowywanie, konserwacja i regeneracja cyjanekowych kąpeli do srebrzenia

Kąpiele do srebrzenia sporządza się najczęściej z cyjanu srebra, który rozpuszcza się w roztworach cyjanu potasowego, po czym wlewa się roztwór pozostałych składników.

W handlu mogą się również znajdować rozpuszczalne cyjanosrebrzany sodowe lub potasowe, których roztwór uzupełnia się następnie odpowiednimi składnikami.

W przypadku braku cyjankowych soli srebra kąpiele cyjankowe do srebrzenia można sporządzać z azotanu srebra.

Z roztworu azotanu srebra w zależności od potrzeby wytrąca się chlorek srebra lub bezpośrednio cyjanek srebra.

W pierwszym przypadku do roztworu azotanu srebra wprowadza się roztwór chlorku sodowego. Wytrącony osad chlorku srebra przemywa się kilkakrotnie wodą i wprowadza porcjami do uprzednio przygotowanego roztworu cyjanku potasowego. Po rozpuszczeniu się osadu wlewa się roztwór pozostałych składników kąpieli. W ten sposób sporządza się kąpiel zawierającą oprócz cyjanku potasowo-srebrowego również pewną ilość NaCl.

W drugim przypadku do 40-proc. roztworu azotanu srebra wprowadza się 5-proc. roztwór cyjanku potasowego w ilości potrzebnej do utworzenia AgCN. Po stwierdzeniu całkowitego wytrącenia się AgCN dodaje się niewielką ilość azotanu srebra (żeby zapobiec przechodzeniu AgCN w sól kompleksową).

w ilości potrzebnej do utworzenia $K[Ag(CN)_2]$ oraz przewidzianego recepturą nadmiaru wolnego KCN. Sporządzona w ten sposób kąpiel zawiera pewną ilość $NaNO_3$. Dodawanie roztworu KCN do roztworu $AgNO_3$ trzeba wykonywać pod dobrym wyciągiem ze względu na możliwość wydzielania się HCN.

Konserwacja kąpieli do srebrzenia polega na utrzymywaniu czystości kąpieli i uzupełnianiu zawartości wolnego cyjanku oraz substancji dodatkowych. Stężenie srebra w prawidłowo pracującej kąpieli zmienia się nieznacznie i rzadko zachodzi potrzeba uzupełniania go.

Zanieczyszczenie kąpieli do srebrzenia metalami obcymi, jeśli znajdują się one w niewielkich stężeniach, nie ma zwykle większego wpływu na jakość powłok.

Zanieczyszczenia organiczne usuwa się przez ich zaadsorbowanie na węglu aktywnym.

Do usuwania nadmiaru węglanów można stosować metody rozcieńczania, wytrącania, wymrażania i wymiany jonowej. Nadmiar węglanów (węglanu sodowego powyżej 45—50 g/l, potasowego ponad 110 g/l) można usunąć, stosując rozcieńczanie kąpielą nie za-

Tablica 14-3. Ilości środków wytrącających wymagane do wytrącenia 10 g węglanu i rodzaje związków powstających w wyniku wytrącenia

Środek wytrącający	Ilość (g) środka wytrącającego potrzebnego do wytrącenia 10 g		Powstające związki chemiczne			
	węglanu potasowego	węglanu sodowego krystalicznego	g			
Cyjanek barowy $Ba(CN)_2$, handlowy 50-proc.	27,4	36	KCN	9,4	NaCN	9,2
Wodorotlenek barowy $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	22,8	29,8	KOH	8,1	NaOH	7,5
Chlorek barowy $BaCl_2 \cdot H_2O$	17,7	23,0	KCl	10,8	NaCl	11,0
Azotan barowy $Ba(NO_3)_2$	18,9	24,7	KNO_3	14,6	$NaNO_3$	16,0
Wodorotlenek wapniowy $Ca(OH)_2$	5,4	7,0	KOH	8,1	NaOH	7,5
Siarczan wapniowy (gips) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	12,5	16,2	K_2SO_4	12,6	Na_2SO_4	13,4
Chlorek wapniowy $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	15,8	20,7	KCl	10,8	NaCl	11,0
Azotan wapniowy $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	17,1	22,3	KNO_3	14,6	$NaNO_3$	16,0
Węgiel wapniowy, techn. (90%, CaC_2)	5,1	6,6	KOH	8,1	NaOH	7,5

Po opadnięciu osadu roztwór dekantuje się i osad kilkakrotnie przemywa aż do uzyskania odczynu obojętnego. Otrzymany cyjanek srebra rozpuszcza się w roztworze cyjanku potasowego, po czym — podobnie jak w poprzednich przypadkach — wprowadza się roztwór pozostałych składników.

Niekiedy kąpiele do srebrzenia sporządza się przez dodanie do roztworu azotanu srebra roztworu cyjanku potasowego bezpośrednio

Tablica 14-4. Zależność rozpuszczalności węglanu sodowego od temperatury

Temperatura °C	Rozpuszczalność g/l
38	180
21	173
8	129
1	87
-4	67

wierającą węglanów oraz metodą wytrącania solą baru lub wapnia (tabl. 14-3); wymrażanie stosuje się do usuwania węglanu sodowego (tabl. 14-4). Węglanu potasowego przez wymrażanie nie można usunąć, gdyż jego rozpuszczalność w niskich temperaturach jest jeszcze dość duża i nie można go w ten sposób oddzielić od innych składników kąpieli. Metody wymiany jonowej stosuje się do usuwania węglanów tylko w przypadku kąpieli o małych stężeniach cyjanków i dużych stężeniach węglanów. Przy większych stężeniach cyjanków istnieje możliwość wywiązywania się HCN i strat cyjanków.

Srebro z zużytej kąpieli odzyskuje się przez zredukowanie go pyłem cynkowym. Pył cynkowy wprowadza się w nadmiarze, a następnie po usunięciu kąpieli cyjankowej i wypłukaniu osadu rozpuszcza się go w kwasie solnym, przy czym powstaje czyste srebro. Zamiast cynku można stosować pył aluminiowy w obecności wodorotlenku sodowego.

e. Sole stosowane do sporządzania kąpieli cyjankowych

Czystość soli do sporządzania kąpieli do srebrzenia określają następujące normy:

BN-66/6068-04 Sole do celów galwanotechnicznych. Cyjanek srebra.

BN-75/6068-06 — Cyjanek sodowy.

BN-66/6068-02 — Cyjanek potasowy.

Niektóre dane z wymienionych norm zestawiono w tabl. 14-5.

f. Anody

Anody stosowane w procesach elektrolitycznego srebrzenia powinny zapewniać nie zakłócony przepływ prądu, przy czym zawartość metalu w kąpieli nie może ulegać zmianie. W związku z tym wymagana jest dobra rozpuszczalność anod w możliwie szerokim zakresie gęstości prądu bez tworzenia się na powierzchni trudno rozpuszczalnych osadów.

Prawidłowa praca anod zależy od składu anod, ich stanu fizycznego, składu kąpieli i stosowanej gęstości prądu.

Im większe są wymagania dotyczące jakości powłok, tym większe są również wymagania dotyczące jakości anod.

W kąpielach cyjankowych jako materiał na anody stosuje się na ogół srebro o czystości 99,90—99,99%, przy czym najczęściej zawartość 99,96% Ag jest wystarczająca. Czystość ta wg PN-70/H-82205 odpowiada gatunkowi

Ag1, dla którego dopuszczalne są następujące ilości zanieczyszczeń (%): Cu — 0,03, Pb — 0,003, Fe — 0,002, Bi — 0,002, Zn — 0,002, Sb — 0,002.

Głównym zanieczyszczeniem anod jest miedź, dla której nie stwierdzono ujemnego wpływu przy podanym poprzednio stężeniu.

Zwiększenie zawartości pozostałych zanieczyszczeń srebra może być następstwem takich wad, jak

1) tworzenie się czarnych nalotów i pogorszenie roztwarzania — Pb, Bi, Fe, S, Se, Ir, Rh, Pd,

2) nierównomierne roztwarzanie — Pb, Zn, Sb, As,

3) zwiększenie polaryzacji anodowej i konieczność zmniejszenia anodowej gęstości prądu — Pb, Zn, Sb, As.

Duży wpływ na rozpuszczalność anod ma ich stan fizyczny po walcowaniu i rekryształizacji. Różne parametry obróbki anod wpływają na różną wielkość ziarna, a w przypadku obecności zanieczyszczeń — na różne ich rozmieszczenia. Według PN-73/H-92909 przewidziane jest walcowanie na zimno. Norma brytyjska przewiduje odlewanie lub wytłaczanie oraz wyżarzanie, norma radziecka — obróbkę plastyczną.

Anody grubokrystaliczne pracują względnie zadowalająco w kąpielach konwencjonalnych. W kąpielach szybkosprawnych grube ziarno może być powodem powstawania szlamu. Stosowanie anod o małej i mało zróżnicowanej wielkości ziarna ($0,12 \times 0,07 \times 0,01$ mm) [15] daje dobre wyniki w szerokim zakresie parametrów procesu srebrzenia.

Różne rozmieszczenie zanieczyszczeń może być również przyczyną różnej pracy anod, np. rozmieszczenie zanieczyszczeń na granicach ziarn może powodować przechodzenie ich do roztworu bez tworzenia szlamu.

Bardzo duży wpływ na pracę anod ma stężenie wolnego cyjanu w kąpieli. W większości cyjanowych kąpieli do srebrzenia wydatności procesów osadzania i rozpuszczania się srebra są zbliżone, dzięki czemu uzyskuje się dobrą stabilność stężenia srebra w kąpieli. Zbytne zmniejszenie stężenia cyjanu może spowodować pewne zakłócenia w rozpuszczaniu, zbyt duże rzadko jest szkodliwe, ale w obecności utleniaczy może stać się przyczyną chemicznego rozpuszczania się srebra i powolnego zwiększania się stężenia srebra w kąpieli.

Obecność w kąpieli niektórych związków zawierających siarkę bywa czasem przyczyną

Tablica 14-5. Dopuszczalne zanieczyszczenia niektórych związków stosowanych w procesach elektrolitycznego srebrzenia (wg norm branżowych)

Nazwa związku	Zawartość minimalna składnika zasadniczego %	Dopuszczalne zanieczyszczenia		Nr normy
		nazwa	zawartość maksymalna %	
Cyjanek srebra (AgCN)	(Ag) 80	substancje nierozpuszczalne w KCN	0,1	BN-66/6068-04
Cyjanek sodowy (NaCN)	gat. I-96 gat. II-88	węglan sodowy Na ₂ CO ₃ siarczki (S ²⁻) siarczany SO ₄ ²⁻ chlorki (Cl ⁻) substancje nierozpuszczalne w H ₂ O	gat. I 2, gat. II 4 gat. I i II 0,01 gat. I 0,03 gat. II 0,05 gat. I 0,3 gat. II 3 0,1	BN-75/6068-06
Cyjanek potasowy (KCN)	97,0	substancje nierozpuszczalne w H ₂ O chlorki (Cl ⁻) siarczany (SO ₄ ²⁻) siarczki (S ²⁻) wilgoć	0,05 0,3 0,05 0,01 1,0	BN-66/6068-02
Węglan potasowy (K ₂ CO ₃)	nie podano	substancje nierozpuszczalne w H ₂ O straty po prażeniu alkaliczność w przeliczeniu na K ₂ CO ₃ chlorki jako KCl siarczany jako K ₂ SO ₄ arsen (As ³⁺) żelazo (Fe ³⁺) metale ciężkie (Pb ²⁺) substancje strącalne amoniakiem	0,02 1,5 98—100 0,01 0,01 0,001 0,001 0,001 0,03	BN-66/6068-03

zakłócenia pracy anod wskutek tworzenia się na nich ciemnego nalotu.

Dla zapewnienia równomiernej rozpuszczalności anod stosuje się gęstość prądu 0,5—1,5 A/dm², przy czym maksymalna wartość gęstości prądu zależy od składu kąpeli, a głównie od stężenia KCN. Im większa jest zawartość wolnego cyjanu, tym większe można stosować anodowe gęstości prądu.

Przy stosowaniu zbyt dużych w stosunku do stężenia KCN anodowych gęstości prądu anody pasywują się, pokrywając się warstewką cyjanu srebra, który może stopniowo polimeryzować. Warstewka ta rozpuszcza się po przerwaniu przepływu prądu.

Przy zbyt małych anodowych gęstościach prądu roztrawianie anody może być nierównomierne.

W przypadkach gdy zachodzi konieczność zmniejszenia stężenia srebra w kąpielach o niskiej wydajności katodowej (srebrzenie wstępne), stosuje się anody nierozpuszczalne, np. ze stali niskowęglowej, nierdzewnej, niklu, platyny, platynowanego tytanu, grafitu, węgla. Wybór materiału anody nierozpuszczalnej zależy zwykle od celu jej zastosowa-

nia. Przy wydzielaniu srebra wyłącznie w celu jego odzysku z kąpeli i przy srebrzeniu wstępnym stosuje się najczęściej anody stalowe.

Dla zmniejszenia ilości srebra przechodzącego z anod do roztworu w procesie srebrzenia stosuje się niekiedy anody mieszane, tj. równocześnie srebrne i nierozpuszczalne. W takich przypadkach należy pamiętać, że reakcje anodowe na nierozpuszczalnych elektrodach różnią się od reakcji na anodach srebrnych. Utlenianie anionów na elektrodach nierozpuszczalnych przebiega przy dużej polaryzacji i prąd przez takie elektrody nie płynie dopóty, dopóki nie zostanie osiągnięty potencjał oksydacji CN⁻ lub OH⁻. Potencjał ten z kolei może być za wysoki dla dobrej pracy elektrody srebrnej, tak że mogą się na niej tworzyć słabo przewodzące warstewki powodujące wzrost jej oporu. Po utworzeniu się takiej warstewki silniej pracuje elektroda nierozpuszczalna, wzrasta dyfuzja jonów CN⁻ w kierunku anody srebrnej, w związku z czym zaczyna przez tę elektrodę płynąć prąd o większym natężeniu. Sytuacja taka może powtarzać się rytmicznie. Różnice

natężeń prądu płynącego przez poszczególne anody mogą być powodem różnych ilości srebra wydzielanego na przeciwnych katodach.

g. Ochrona przed tworzeniem się nalotu

Pokrywanie się powierzchni srebrnych i srebrzonych nalotem o barwie od żółtej do brązowej i ciemnobrunatnej jest spowodowane działaniem związków siarki oraz chlorowców. W przypadku działania związków siarki, w obecności tlenu tworzące się naloty zawierają siarczek srebra oraz tlenek srebra.

W celu przeciwdziałania powstawaniu nalotów na powierzchni srebra można

1) powłokę srebrną zastąpić powłoką stopową o większej odporności na działanie wymienionych związków;

2) na posrebrzony przedmiot nakładać bardzo cienkie powłoki metali bardziej odpornych od srebra;

3) nakładać warstewki ochronne niemetalowe, nieorganiczne;

4) prowadzić obróbkę w roztworach zawierających sole cyny;

5) nakładać powłoki ochronne organiczne. Stosowanie stopów o większej odporności znajduje praktyczne zastosowanie jedynie w rzadkich przypadkach.

Spośród powłok metalowych do zabezpieczenia srebra najczęściej stosowane są elektrolityczne powłoki rodowe o grubości ok.

Tablica 14-6. Wady powłok srebrnych, przyczyny powstawania i sposób ich usuwania

Rodzaj wady	Przyczyna	Sposoby usuwania wad
Powłoka proszkowata	za duża katodowa gęstość prądu	zmniejszyć katodową gęstość prądu, stosować ekranowanie
Pęcherze na powłoce, anody białe	za duża zawartość wolnego cyjanku	skorygować
Pęcherze na powłoce, anody szaroczarne	za mała zawartość wolnego cyjanku	skorygować
Powłoka szara (specjalne szare krawędzie)	1) za mała zawartość cyjanku 2) brak dodatków blaskotwórczych 3) za duża zawartość dodatków blaskotwórczych 4) za duża katodowa gęstość prądu	1) uzupełnić 2) uzupełnić 3) rozcieńczyć i uzupełnić 4) zmniejszyć katodową gęstość prądu, stosować ekranowanie
Powłoka mleczna	za mało cyjanku w stosunku do srebra	skorygować skład kąpeli wg analizy
Powłoka szaroczarna	za duża zawartość cyjanków	skorygować skład kąpeli wg analizy
Powłoka paskowata	za niska temperatura kąpeli	podwyższyć temperaturę
Nieregularne plamy	1) złe płukanie po amalgamowaniu 2) za długie amalgamowanie 3) porowate podłoże	1) dokładnie płukać 2) skrócić czas amalgamowania lub stosować słabszy roztwór 3) szlifować podłoże
Powłoka szorstka i porowata	1) za dużo węglanów 2) kąpiel zanieczyszczona zawiesinami	1) rozcieńczyć i uzupełnić; wymrozić (przy kąpielach potasowo-cyjankowych niemożliwe); wytrącić za pomocą Ba(CN) ₂ 2) kąpiel przefiltrować
Wgłębność i przewodność elektryczna niezadowalające	za mała zawartość węglanów (może zachodzić w świeżo przyrządzonych kąpielach)	wprowadzić niewielkie ilości węglanów (kąpiel powoli wzbogaca się w węglany, za duża zawartość węglanów jest szkodliwa)
Drobne białe punkty na powłoce, które często występują po tygodniach lub miesiącach po posrebrzeniu	pory, w których pozostały resztki kąpeli	lepiej szlifować podłoże, dokładnie płukać
Miejscami zła przyczepność na prawidłowo przygotowanej powierzchni wyrobu	fosfor w podłożu	dokładnie odtłuszczać chemicznie; nie stosować odtłuszczenia elektrolitycznego, stosować wstępne miedziowanie

0,25—1 μm , względnie złote, platynowe lub palladowe. Również w niektórych przypadkach stosowane jest nakładanie powłok stopowych wymienionych metali ze srebrem.

Oprócz powłok metalowych duże praktyczne znaczenie mają powłoki niemetalowe otrzymywane chemicznie lub elektrolitycznie. Do tej grupy powłok zaliczane są powłoki chromianowe. Składy i parametry pracy kąpeli do chromianowania srebra i powłok srebrnych podano w rozdz. 23.

Inna metoda polega na katarforetycznym osadzaniu wodorotlenku berylowego. Ze względu na konieczność utrzymania pH kąpeli w bardzo wąskich granicach ($\pm 0,1$) metoda ta nie znajduje zastosowania do celów przemysłowych.

Również możliwe jest nakładanie (przez napyłanie w próżni) warstewek nieorganicznych — tlenków glinu, berylu, krzemu oraz lantanowców.

Spóród powłok organicznych w pewnych przypadkach mogą być stosowane lakiery. Zastosowanie ich jednak ze względu na niedostateczne własności mechaniczne i elektryczne jest bardzo ograniczone.

h. Barwienie (czernienie) powłok srebrnych i srebra

Samorzutne pokrywanie się srebra nalotem przebiega nierównomiernie i wygląd przedmiotów, szczególnie w początkowych okresach tworzenia się warstewki, jest zdecydowanie brzydki. W celu uzyskania jednolitej szaroczarnej warstewki, np. dla nadania przedmiotowi wyglądu starego srebra, stosuje się specjalną obróbkę chemiczną lub elektrochemiczną. Przykładem takiego procesu może być zanurzenie srebrnych przedmiotów w gorącym roztworze mieszaniny siarczku potasowego i siarczynu potasowego w ilości 20—30 g/l. Osadzoną warstewkę można usunąć przez zanurzenie w nasyconym roztworze cyjanku potasowego.

i. Usuwanie wadliwych powłok srebrnych

Powłoki srebrne można usuwać przez anodowe rozpuszczanie srebra w roztworze alkalicznym, np. NaCN (30—50 g/l), przy napięciu ok. 2 V i gęstości prądu 0,3—2 A/dm².

Inna metoda rozpuszczania powłok, stosowana w przypadkach gdy podłożem jest miedz lub jej stopy, polega na zanurzeniu

w mieszaninie 19 cz. obj. stężonego kwasu siarkowego i 1 cz. obj. stężonego kwasu azotowego w temp. 80°C lub w roztworze zawierającym NaCN w ilości 15—120 g/l i H₂O₂ (30-proc.) w ilości 10—30 ml/l.

Ze stali nierdzewnej powłokę srebrną można usunąć przez rozpuszczenie jej w rozcieńczonym (1:1) kwasie azotowym.

j. Wady powłok, przyczyny powstawania i sposób ich usuwania

Najczęściej występujące wady przy pracy z cyjankowymi kąpielami do srebrzenia, przyczyny ich powstawania i sposoby usuwania podano w tabl. 14-6.

Literatura

1. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.
2. Patent 8447, GB.
3. Weiner R., Klein G.: *Metalloberfläche* 1955, 2, 1B; 1956, 8, 144.
4. Heilmann G.: *Metall* 1957, 14, 515.
5. Biestkova T.: *Prace IMP* 1960, 8, (30) 34.
6. Fischer J.: *Metall* 1957, 11, 485.
7. Сайфулин Р. С.: Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. Москва. Химия 1972.
8. Федотеев Н. П., Илин В. А.: *Журн. Прикл. Хим.* 1963, 36 (8) 1763.
9. Benninghoff H.: *Galvanotechnik* 1966, 57 (7) 451; 1967, 58 (1) 14; 58 (2), 101; 58 (3) 190; 58 (4) 269.
10. Suljckovic J., Ludwig R., Riedel W.: *Galvanotechnik* 1975, 8, 470.
11. Каикарис В., Рецинскене Г.: *Науч. Тр. Выс. Учеб. Завед. Лит. ССР Хим. и Хим. Технол.* 1969, 10, 119.
12. Weber J. A.: *Prace IMP* 1972, 20 (16).
13. Ред. Матулис Ю.: Влестящие электролитические покрытия. Вильнюс. Минтис 1969.
14. Ямпольский А. М.: Электролитические осаждения благородных и редких металлов. Ленинград. Машиностроение 1977.
15. Пурин В. А., Цера В. А.: *Хим. и Электрохим. Методы Защ. Мет.* 1977, 20.
16. Fischer J.: *Galvanische Edelmetallüberzüge. Saugau/Württemberg. Eugen G. Leuze-Verlag* 1960.
17. Каикарис В. А., Пиворунаите И. Ю.: *Вопр. Усоверш. Гальванопок. Ист. Хим. и Хим. Технол. Акад. Наук Лит. ССР* 1961, 72.
18. Каковкина В. Ц.: *Электрохимия* 1971, 7 (8) 1140.
19. Сайфулин Р. С., Зайцева Л. В.: *Защ. Мет.* 1972, 8 (4) 497.
20. Вышомирский Р. М.: Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. Москва. Наука 1969.
21. Krusenstjern A. V.: *Edelmetall-Galvanotechnik. Saugau/Württemberg. Eugen G. Leuze-Verlag* 1970.
22. Biestkova T.: *Prace IMP* 1960, 7 (29) 13.
23. Patent 96981, PL; 95845, PL.
24. Patent 216649, PL.
25. Patent 216650, PL.

Rozdział 15

Rutenowanie, rodowanie, palladowanie i platynowanie

doc. dr inż. Teresa Biestek, doc. dr hab. Jan Socha,

prof. dr hab. inż. Tadeusz Żak

a. Rutenowanie	279
Własności rutenu i zastosowanie powłok rutenowych	279
Elektrochemiczne własności rutenu i innych platynowców	279
Typy kąpeli	281
Literatura	282
b. Rodowanie	282
Własności rodu i zastosowanie powłok rodowych	282
Typy kąpeli	282
Literatura	283
c. Palladowanie	283
Własności palladu i zastosowanie powłok palladowych	283
Typy kąpeli	284
Literatura	285
d. Platynowanie	286
Własności platyny i zastosowanie powłok platynowych	286
Typy kąpeli	286
Technologia platynowania tytanu	287
Literatura	289

a. Rutenowanie

Własności rutenu i zastosowanie powłok rutenowych

Ruten jest twardym i kruchym metalem, odpornym chemicznie. Nie ulega działaniu kwasów, rozpuszcza się jedynie w gorącej wodzie królewskiej i w stopionych mocnych zasadach. Znajduje się on w 8 grupie układu okresowego pierwiastków i należy do triady platynowców lekkich (tabl. 15-1).

Powłoki rutenowe stosuje się w elektronice dzięki ich własnościom mechanicznym i elektrycznym nieco lepszym od rodowych i znacznie niższej od rodu cenie. Podobnie jak i w przypadku rodowania trudno jest osadzić niespękaną powłokę o grubości przekraczającej 2,5 μm . Porównanie zużycia się ślizgających się styków (stosowanych w elektronicznie) pokrywanych rodem i rutenem [2] wypada na korzyść rutenu.

Masa powłoki o grubości 1 μm na powierzchni 1 m^2 wynosi ok. 13 g.

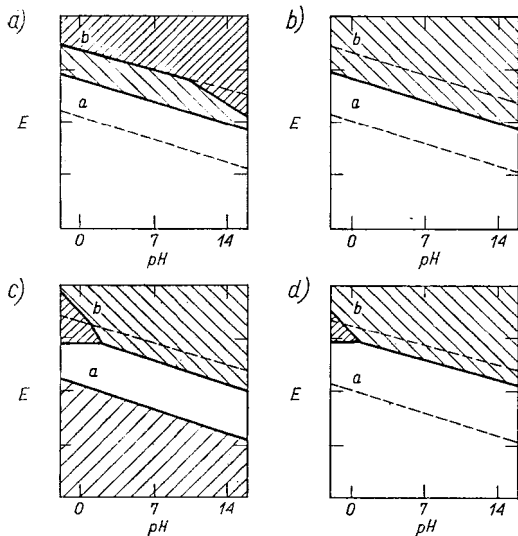
Elektrochemiczne własności rutenu i innych platynowców

Na rysunku 15-1 przedstawiono obszary korozji, odporności i pasywacji rutenu i innych platynowców na podstawie wykresów ich równowag elektrochemicznych w układzie metal- H_2O , wg Pourbaix [5]. Jak widać z wykresów, obszar odporności omawianych metali szlachetnych oprócz palladu leży poniżej linii b, co oznacza, że metale te nie mogą utleniać się w roztworach wodnych nie zawierających utleniaczy, ale mogą utleniać się w wodzie zawierającej tlen.





Śród platynowców największym obszarem korozji charakteryzuje się ruten, przy czym obszar ten dla szerokiego zakresu pH leży powyżej linii b określającej równowagę $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

Tablica 15-1. Ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne rutenu, rodu, palladu i platyny

Pierwiastek	Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartośćowości	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg · °C)	Przewodność elektryczna właściwa w temp. 20°C MS/m	Równowaznik elektrochemiczny g/(A · h)	Twardość HV	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
Ru	44	101,11	I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII	12,45— —13,3	2250	0,238	13,1	Ru ⁴⁺ 0,9431 Ru ²⁺ 1,88619	240		Ru + 5 Cl ⁻ = = [RuCl ₅] ⁻² + 3e ok. 0,4
Rh	45	102,905	I, II, III, IV, VI	12,41	1966	0,247	23	Rh ⁴⁺ 0,9598 Rh ³⁺ 1,2797 R ²⁺ 1,9196	110	340	Rh ≡ Rh ³⁺ + 3e 0,7
Pd	46	106,7	II, III, IV	12,2	1552	0,242	9,259	Pd ⁴⁺ 0,9925 Pd ³⁺ 1,3234 Pd ²⁺ 1,9850	52 metal kuty 40—110, po- włoki elek- trolit. 150—400	210—218	Pd ≡ Pd ²⁺ + 2e 0,83
Pt	78	195,09	II, III, IV, VI	21,47	1772	0,139	10,2	Pt ⁴⁺ 1,8198 Pt ²⁺ 3,6397	HB50	127—166	Pt ≡ Pt ²⁺ + 2e 1,2



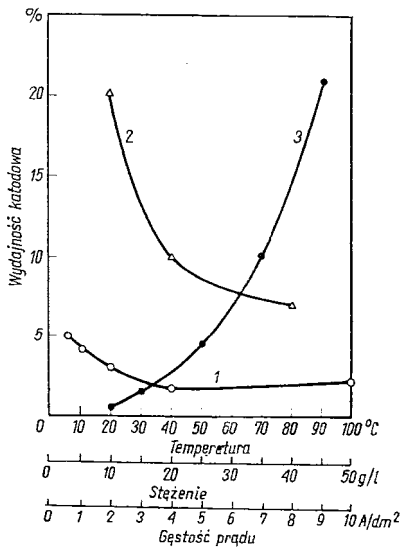
Rys. 15-1. Obszary korozji, pasywacji i odporności metali szlachetnych w temp. 25°C [5]: a) rutenu, b) rodru, c) palladu, d) platyny
a — linia określająca równowagę H^+/H_2 pod ciśnieniem 1013 hPa,
b — linia określająca równowagę H_2O/O_2 pod ciśnieniem 1013 hPa

-  korozja w wyniku roztwarzania,
-  pasywacja przez warstewkę tlenku,
-  pasywacja przez warstewkę wodoru,
-  odporność

Wszystkie platynowce pasywują się warstewką tlenku, z wyjątkiem palladu, który przy mniejszych wartościach potencjałów tworzy również pasywną warstewkę wodoru.

Typy kąpeli

Rutenowanie jest procesem stosunkowo nowym [1]. Ze znanych kąpeli najbardziej przydatna jest kąpiel amidosulfonowa (sulfaminowa). Podstawowym składnikiem kąpeli jest produkt reakcji wodorotlenku nitrozylorutenowego $RuNO(OH)_2$ z kwasem sulfaminowym (amidosulfonowym). Jak wynika z rys. 15-2 [1], wydajność prądu w temperaturze otoczenia jest bardzo mała i zwiększa się ze wzrostem temperatury do 21% (w temp. 90°C). Wzrost gęstości prądu powoduje spadek wydajności. Również wzrost stężenia rutenu wywołuje spadek wydajności, co jest zjawiskiem raczej dość rzadkim (choć znany np. w przypadku chromu). Ostatnio [3] opracowano kąpiel z sulfaminianu, która przy



Rys. 15-2. Zależność wydajności prądowej rutenowania [1]

1 — od stężenia rutenu w kąpeli (4 A/dm², 50°C),
2 — od gęstości prądu (5 g Ru/l, 70°C), 3 — od temperatury kąpeli (4 A/dm², 5 g Ru/l)

gęstości prądu ok. 1 A/dm² i w temp. 70°C umożliwia uzyskanie wydajności 50—60%.

Z wykresu na rys. 15-2 można ustalić optymalne stężenie rutenu i parametry pracy kąpeli nitrozylosulfaminowej

zawartość rutenu, g/l 5
temperatura, °C 70
katodowa gęstość prądu, A/dm² 2—8

Dodatek siarczanu glinowego (do 6 g/l) do kąpeli umożliwia pewną poprawę wydajności prądowej.

Powłoki rutenowe nakłada się na cienką (ok. 0,5 μm) podwarstwę złota lub palladu.

Przygotowywanie kąpeli polega na zmieszaniu świeżo strąconego wodorotlenku nitrozylorutenowego z podwójną, w stosunku do obliczonej, ilością stałego kwasu sulfaminowego (amidosulfonowego) przy łagodnym ogrzewaniu na łaźni wodnej aż do otrzymania ciemnobrunatnej cieczy, którą rozcieńcza się wodą.

Niedogodnością kąpeli do rutenowania jest możliwość strat rutenu wskutek tworzenia się czterotlenku rutenu w procesie anodowym, przy większych gęstościach prądu. Dla niektórych kąpeli wymagających wysokiej temperatury i stosunkowo dużej gęstości prądu straty tym powodowane są dość znaczne. Poza tym czterotlenek rutenu jest związkiem trującym. Aby zapobiec tworzeniu się RuO_4 ,

proces osadzania rutenu prowadzi się w większości przypadków z ceramiczną przeponą oddzielającą anolit od katolitu. Anolitem jest wtedy kąpiel nie zawierająca soli rutenu. Do rutenowania stosuje się anody nierozpuszczalne, tj. platynowe lub z platynowanego tytanu.

Koszty osadzania powłoki oraz ceny rutenu i innych metali szlachetnych podano w tabl. 15-2.

Tablica 15-2. Ceny metali szlachetnych w Polsce i w krajach kapitalistycznych (wg notowań z końca 1982 r.)

	Polska zł		Kraje kapitalistyczne \$	
	a	b	a	b
Ruten	96	1180	1,44	17,71
Rod	1970	24428	19,29	239,07
Pallad	230	2753	2,0	23,94
Platyna	1300	27885	10,81	231,87
Złoto	4800	92640	13,58	262,09

a — cena jednego grama metalu,
b — cena metalu powłoki o grubości 1 μm na powierzchni 1 m^2 .

Literatura

1. Reid F. H., Blage J. C.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1961, 38, 45—51.
2. Angus H. C.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1965, 43, 135—142.
3. Rutenium Plating Solution Ru7. Katalog firmy Engelhard.
4. Kunz P.: *Galvanotechnik* 1977, 68, 3, 271—2.
5. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej. (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.

b. Rodowanie

Własności rodu i zastosowanie powłok rodowych

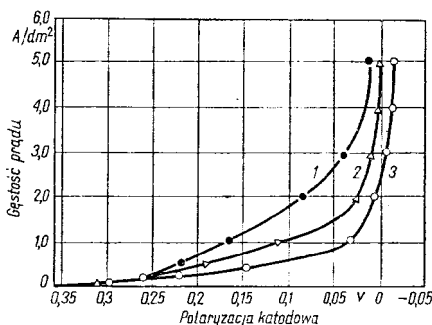
Rod jest srebrzystobiałym, miękkim, kowalnym metalem (tabl. 15-1). Należy do ósmej grupy układu okresowego pierwiastków, czyli triady platynowców lekkich. Charakteryzuje się dużą odpornością chemiczną, nie rozpuszcza się (na ogół) w kwasach i wodzie królewskiej. Rod jest jednym z najczęściej galwanicznie osadzanych platynowców. Dużą twardość osadzonych galwanicznie powłok rodowych (3—4 razy większą niż rodu otrzymanego metalurgicznie) przypisuje się ich dobrej odporności na ścieranie. Ze względu na dekoracyjny wygląd — odcień podobny do srebra — powłoki rodowe znalazły zastosowanie w galanterii jubilerskiej. Należy jeszcze wspomnieć o wysokim współczynni-

ku odbicia światła (ok. 80%) zależnym tylko w niewielkim stopniu od długości fali.

Masa powłoki o grubości 1 μm na powierzchni 1 m^2 wynosi 12,41 g.

Typy kąpeli

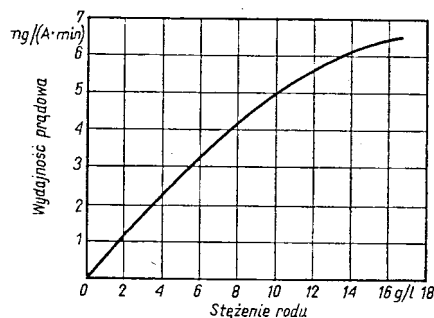
Do rodowania stosuje się zasadniczo dwa typy kąpeli, a mianowicie siarczanowe i fosforanowe. Są to mocno kwaśne roztwory o stosunkowo prostym składzie, przy czym do celów technicznych, a więc do osadzania powłok grubszych, stosuje się kąpiele bardziej stężone (kąpiel 3 w tabl. 15-3).



Rys. 15-3. Wpływ stężenia rodu na polaryzację katodową [4] (160 g/l H_2SO_4)

1 — 16,8 g Rh/l, 2 — 8,4 g Rh/l, 3 — 4,2 g Rh/l

Wykres na rys. 15-3 przedstawia polaryzację katodową w zależności od stężenia rodu w kąpeli [4]. Jak widać, w miarę wzrostu stężenia rodu w kąpeli (4,2—16,8 g/l) zmniejsza się również polaryzacja katodowa. Zwiększenie stężenia Rh umożliwia uzyskanie większych szybkości osadzania powłoki [1], co przykładowo ilustruje rys. 15-4.



Rys. 15-4. Wpływ stężenia rodu na wydajność prądową katodową [1]
stężenie H_2SO_4 , 35 g/l, temp. 35°C, gęstość prądu 3,9 A/dm²

Drugi podstawowy składnik kąpeli — kwas siarkowy — może występować w kąpeli w bardzo szerokich granicach stężeń bez istot-

nych zmian wydajności i polaryzacji katodowej; badano stężenia H_2SO_4 50—700 g/l i nie stwierdzono większych różnic w wydajności katodowej [4].

W celu osadzenia powłok grubszych niespekanych i o małych naprężeniach własnych wprowadza się niekiedy do kąpeli dodatek kwasu selenowego [5], który umożliwia osadzanie powłok o grubości do 50 μm . Dodatek H_2SeO_4 stosuje się w kąpielach stężonych.

Skład i parametry pracy kąpeli do rodowania podano w tabl. 15-3.

Tablica 15-3. Skład i parametry pracy kąpeli do rodowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele		
	1	2	3
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
rod jako:			
siarczan	2,5	—	10—60
fosforan	—	2,5	—
kwas siarkowy ($d = 1,8 \text{ g/cm}^3$)	20—50	—	15—200
kwas fosforowy ($d = 1,71 \text{ g/cm}^3$)	—	20—50	—
kwas selenowy	—	—	0,1—1,0
<i>Parametry pracy</i>			
gęstość prądu, A/dm ²	0,5—3,0	0,5—3,0	1—2
temperatura, °C	30—60	30—60	50—75
wydajność katodowa, %	20—40	—	—

Kąpiele do rodowania sporządza się na ogół z gotowego preparatu siarczanu rodowego (przeważnie o stężeniu Rh 100 g/l). Przygotowanie kąpeli polega więc na rozcieńczeniu tego preparatu wodą destylowaną i dodaniu odpowiedniej ilości kwasu siarkowego. Sporządzenie preparatu w laboratorium jest trudne. Przygotowuje się go w sposób następujący: odważoną ilość $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ rozpuszcza się w wodzie destylowanej ogrzanej do temp. 80°C i dodaje małymi porcjami, przy intensywnym mieszaniu, stężony roztwór KOH. Z ciemnoczerwonego roztworu chlorku rodowego wypada cytrynowożółty osad $Rh(OH)_3$. Ponieważ jest on amfoteryczny, należy unikać nadmiaru wodorotlenku i zaleca się utrzymywać wartość pH ok. 5,5. Ze względu na to, że obecność chlorków w kąpeli siarczanowej do rodowania jest szkodliwa, wytrącony osad po odstaniu należy kilka razy przemyć 2-proc. roztworem K_2SO_4 i następnie wielokrotnie wodą destylowaną do zaniku odczynu na chlorki w przesączu, a w końcowej fazie osad przemywa się gorącą wodą 2—3 razy. Przemyty wodorotlenek rodowy rozpuszcza się w H_2SO_4 (1:1) ogrzanym do temp. 90°C; rozpuszczanie trwa 4—5 h.

Do rodowania stosuje się anody nierozpuszczalne, platynowe (w postaci blachy lub siatki), platynowany tytan, rzadko — najczystsze gatunki grafitu.

Wady powłok rodowych objawiają się przede wszystkim jako zmiany barwy i zmatowienia. Może to być powodowane obecnością zanieczyszczeń Cu, Ag, Hg czy Pd, nawet w minimalnym stężeniu 5 mg/l. Należy jednak zaznaczyć, że obecność Ni nawet w ilości do 1 g/l nie wywiera szkodliwego wpływu. Kationy szkodliwych metali z wyjątkiem miedzi można usunąć przy pomocy $K_4[Fe(CN)_6]$, a zanieczyszczenia organiczne — węglem aktywnym, mieszając kąpiel przez 2 h z 1 g węgla/l.

Koszty osadzania powłoki oraz ceny rodu podano w tabl. 15-2.

Literatura

1. Fincher J.: Galvanische Edelmetallüberzüge. Saalgau/Württemberg. Eugen G. Leuze-Verlag 1960.
2. Dettner H., Elze J.: Handbuch der Galvanotechnik. Berlin. Carl Hanser Verlag 1966.
3. Ямпольский А. М.: Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Ленинград. Машиностроение 1971.
4. Лайнер В. И., Величко И. А.: Электролитическое родирование. Москва. ЦИТЕИИ 1962.
5. Reid F. H.: Trans. Inst. Met. Finishing 1958, 36, 36—74.
6. Kunz P.: Galvanotechnik 1977, 68, 3, 271, 272.

c. Palladowanie

Własności palladu i zastosowanie powłok palladowych

Pallad jest metalem nieco ciemniejszym od platyny i rodu, o niezbyt atrakcyjnym wyglądzie. Z tego też względu nie znalazł on szerszego zastosowania w przemysle jubilerskim. Jest on metalem szlachetnym o dużej odporności korozyjnej, zbliżonej dla wielu środowisk do odporności korozyjnej złota [1—4]. Metal ten wykazuje jednak duże zdolności katalizowania pewnych reakcji chemicznych, co niekiedy ogranicza jego zastosowanie techniczne. Pallad rozpuszcza się w wodzie królewskiej oraz w gorącym kwasie azotowym i w kwasie siarkowym; w kwasie solnym jest trudno rozpuszczalny. Niektóre własności palladu podano w tabl. 15-1.

Najbardziej niekorzystną własnością palladu przy stosowaniu w elektronice i mikroelektronice jest jego dość niska właściwa przewodność elektryczna (ok. 5-krotnie niż-

sza niż złota), wystarczająca jednak dla wielu innych zastosowań.

Próby elektrolitycznego palladowania prowadzono już przed przeszło 100 laty, ale większe zainteresowanie zastosowaniem tego szlachetnego, a jednak znacznie tańszego od platyny i złota metalu, wyraźnie wzrosło dopiero w ostatnim pięćdziesięcioleciu. Elektrolityczne powłoki palladowe mogą być zastosowane w zastępstwie złotych dla poszczególnych zastosowań przy pokrywaniu elementów kontaktowych w teletransmisji i elektronice oraz obwodach drukowanych, a ponadto do pokrywania części aparatury optycznej [1, 5—8].

Własności powłok palladowych (wygląd, twardość, opór przejścia, porowatość, własności ochronne) zależą również od parametrów kąpieli, a zatem warunki osadzania należy dobierać w zależności od wymagań stawianych powłokom ze względu na ich zastosowanie.

Masa powłoki o grubości 1 μm na powierzchni 1 m^2 wynosi 12,2 g.

Typy kąpiele

Pallad osadza się elektrolitycznie z wodnych roztworów, w których metal ten znajduje się w postaci związku kompleksowego. Znajdować się on może zarówno w kationie związków typu $(\text{PdY}_4)\text{X}_2$, jak i w anionie związków typu $\text{Me}_2(\text{PdX}_4)$, gdzie Y — najczęściej NH_3 lub metanoloamina (MEA), X — Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , OH^- , a Me — K^+ , Na^+ lub H^+ .

Kąpiele zawierające kationowe kompleksy palladu

Do kąpiele, w których pallad znajduje się w kationie związku kompleksowego należą przede wszystkim kąpiele zawierające związki czteroamminopalladowe $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — aminochlorkowe, aminoazotynowe, aminoazotanowe oraz aminoazotynowo-sulfaminianowe i kąpiele zawierające kompleksy $[\text{Pd}(\text{MEA})_4]^{2+}$, np. monoetanoloaminochlorkowe.

Kąpiele te zawierają zwykle dodatki różnych soli uzupełniających, przy czym często są nazywane w zależności od rodzaju soli uzupełniającej. I tak kąpiele aminochlorkowe i aminoazotynowe zawierające fosforany bywają omawiane jako kąpiele fosforanowe; kąpiele sulfaminowe są kąpielami aminoazotynowo-sulfaminianowymi itp.

Przykładem kąpieli czteroamminopalladowej zawierającej chlorki i fosforany może być kąpiel następująca:

Składniki kąpieli, g/l

PdCl_2	16,6
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	200
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	2

Parametry pracy

katodowa gęstość prądu, A/dm^2	0,3—0,5
pH	0,5—7
temperatura, $^\circ\text{C}$	35
wydajność prądowa, %	60—70
anody nierozpuszczalne palladowe lub platynowe	

Kąpiel sporządza się przez rozpuszczanie PdCl_2 w obliczonej stechiometrycznej ilości stężonego kwasu solnego koniecznej do całkowitego rozpuszczenia chlorku z nadmiarem 1 ml stężonego kwasu solnego na każdy gram rozpuszczonego PdCl_2 . Otrzymany roztwór ma ciemnobrązowe zabarwienie. Oddzielnie sporządza się roztwór fosforanu sodowego i amonowego, do którego wprowadza się małymi porcjami stężony roztwór PdCl_2 w kwasie solnym, przy intensywnym mieszaniu i ogrzewaniu. W wyniku reakcji z fosforanem amonowym tworzy się chlorek czteroamminopalladowy $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Obecność wodorofosforanu sodowego zapobiega wytrącaniu się chloropalladanu amonowego $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ lub chlorku dwuamminopalladowego $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, które rozpuszczają się bardzo trudno nawet przy dłuższym gotowaniu.

Konserwacja kąpieli polega przede wszystkim na uzupełnianiu kąpieli chlorkiem palladowym i fosforanami.

Przykładem kąpieli otrzymanej z monoetanoloaminy może być kąpiel następująca [9]:

Składniki kąpieli, g/l

$[\text{Pd}(\text{MEA})_4]\text{Cl}_2$	16
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20
monoetanoloamina	30

Parametry pracy

pH	8,6—9,6
temperatura, $^\circ\text{C}$	25
katodowa gęstość prądu, A/dm^2	0,3—0,6
anody nierozpuszczalne	

Dla sporządzenia kąpieli rozpuszcza się chlorek palladowy w 10-proc. HCl , po czym otrzymany roztwór dodaje powoli do 1,6 M wodnego roztworu monoetanoloaminy, ogrzewając i mieszając. W wyniku reakcji powstaje kompleks $[\text{Pd}(\text{MEA})_4]\text{Cl}_2$. Otrzymany

roztwór ma żółte zabarwienie. Do roztworu dodaje się obliczoną ilość siarczanu amonowego i ustala pH na 8,6. Kąpiel wymaga wstępnego przetracowania.

Jako anody stosuje się platynę, pallad albo platynowany lub palladowany tytan. Pożądane jest oddzielenie przestrzeni anodowej od katodowej.

Konserwacja kąpeli polega na korygowaniu stężeń poszczególnych składników do ustalonych początkowo wartości i utrzymaniu określonego pH roztworu.

Wspomnieć należy również o stosunkowo nowo opracowanych kąpielach do palladowania sporządzonych z azotynu amminopalladowego i kwasu sulfaminowego [9], umożliwiających osadzanie powłok o lepszych własnościach, dostępnych dotychczas tylko w postaci zestawów firmowych. Krajowe receptury takich kąpeli są jeszcze na etapie opracowywania.

Kąpiele zawierające aminowe anionowe kompleksy palladu

Kąpiele, w których pallad znajduje się w postaci kompleksowych anionów w związkach typu $Me_2[PdX_4]$, mogą być sporządzane (podobnie jak i amminopalladowe) z różnych substratów i uzupełniane różnymi solami. Do tych kąpeli zalicza się mocno kwaśne (pH 0,1—0,5) kąpiele chlorkowe oraz nowsze siarczanowe [10], słabo kwaśne (pH 6) kąpiele chlorkowoazotynowe oraz kąpiele mocno alkaliczne — wodorotlenkowe.

Kąpiele kwaśne pracują z rozpuszczalnymi anodami, wobec czego konserwacja ich jest znacznie łatwiejsza niż pozostałych.

Kąpiele mocno kwaśne mogą być stosowane do osadzania powłok o dużych grubościach z wydajnością ok. 100%, jednak przy osadzaniu palladu w tych kąpielach na podłożu miedzi i niklu zachodzi niebezpieczeństwo chemicznego wydzielania się palladu, a dla uzyskania dobrej przyczepności konieczne jest nakładanie podwarstwy. Ponadto należy się liczyć z silnie korozyjnym działaniem tych kąpeli na wystające ponad ich powierzchnią części pokrywanych wyrobów oraz zawieszek.

Kąpiele słabo kwaśne nie wykazują tych wad, ale mogą być stosowane tylko do osadzania powłok o grubościach $\leq 3 \mu m$, gdyż przy większych grubościach stwierdza się tendencję do powstawania odwarstwień.

Przykładem słabo kwaśnej kąpeli chlorkowo-azotynowej może być kąpiel następująca:

Składniki kąpeli, g/l	
chlerek palladowy, $PdCl_2$	33,2
chlerek sodowy, NaCl	80
azotyn sodowy, $NaNO_2$	100
kwas borowy, H_3BO_3	20

Parametry pracy

pH	6,5
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,5
wydajność prądowa, %	85
anody rozpuszczalne palladowe	

Aby sporządzić kąpiel rozpuszcza się chlerek palladowy w obliczonej stechiometrycznej ilości stężonego kwasu solnego potrzebnej do całkowitego rozpuszczenia chlorku z nadmiarem 1 ml stężonego kwasu solnego na każdy 1 g rozpuszczonego $PdCl_2$. Otrzymany roztwór ma ciemnobrązowe zabarwienie. Następnie roztwór $PdCl_2$ w HCl dodaje się małymi porcjami (wkrapla) do roztworu azotynu sodowego w temp. 40°C, przy intensywnym mieszanii. Uzyskany roztwór powinien mieć zabarwienie jasnożółte.

Chlerek sodowy rozpuszcza się w wodzie w ok. 1/4 przewidzianej objętości kąpeli i do otrzymanego roztworu dodaje uprzednio przygotowany roztwór $Na_2[Pd(NO_2)_4]$. Następnie kąpiel uzupełnia się kwasem borowym rozpuszczonym w wodzie w ilości przewidzianej recepturą i wodą destylowaną do pełnej objętości. Otrzymana kąpiel powinna być klarowna i mieć intensywne żółte zabarwienie.

Koszty osadzania powłoki oraz ceny palladu podano w tabl. 15-2.

Literatura

1. Parker E. A.: *Plating* 1959, 46, 6, 621—627.
2. Schumelt K.: *Plating* 1959, 37, 6, 1055.
3. Jampolski A. M.: *Electroplating and Metal Finishing* 1963, 16, 3, 76.
4. Angus H. C.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1962, 39, 20—28.
5. Philpott J. E.: *Electroplating and Metal Finishing* 1962, 15, 1, 20.
6. Philpott J.: *Electroplating and Metal Finishing* 1960, 13, 61.
7. Lowenheim F. A.: *Modern electroplating*. New York. John Wiley 1963.
8. Вячеславов П. М., Трилихес С. Я., Буркат Г. К., Круглова Е. Г.: *Гальванотехника благородных и редких металлов*. Ленинград. Машиностроение 1970.
9. Хотянович С. И.: *Электроосаждение металлов платиновой группы*. Вильнюс. Мокслас. 1976.
10. Angus H. C.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1966, 44, 41—49.
11. Hendrich H. D., Raub J.: *Galvanotechnik* 1979, 70, 934—939.
12. Kunz P.: *Metall* 1980, 34, 255—258.

d. Platynowanie

Własności platyny i zastosowanie powłok platynowych

Platyna jest metalem o barwie srebrzystej, dość miękkim, kowalnym i ciągliwym, o bardzo wysokiej temperaturze topnienia (tabl. 15-1). Jest odporna na działanie czynników atmosferycznych i kwasów (nawet na gorąco), rozpuszcza się natomiast w wodzie królewskiej. Platyna ma wybitne własności katalityczne, wykorzystywane w wielu procesach chemicznych.

W przemyśle elektrochemicznym, a zwłaszcza w galwanotechnice, ze względu na to, że w większości procesów elektrochemicznych platyna nie przechodzi do roztworu, może być z powodzeniem stosowana jako materiał anodowy. Przeszkodą w stosowaniu jej do tego celu na szerszą skalę jest wysoka cena tego metalu. W ostatnim dwudziestoleciu platyna znalazła duże zastosowanie w przemyśle elektrochemicznym jako powłoka galwaniczna na tytanie [1]. Tytan platynowany jako materiał anodowy znalazł zastosowanie m.in. przy ochronie katodowej obiektów metalowych (statków, budowli), a w galwanotechnice głównie przy osadzaniu powłok z metali szlachetnych, zwłaszcza — złotych.

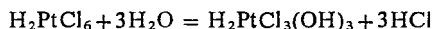
Masa powłoki o grubości 1 μm na powierzchni 1 m^2 wynosi 21,45 g.

Typy kąpielii

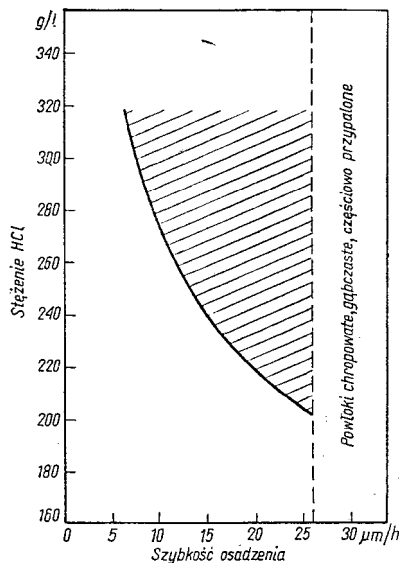
Znane są kwaśne, obojętne i alkaliczne kąpiele do platynowania, pracujące w temperaturach podwyższonych.

Kąpiele kwaśne

Kwaśne kąpiele chlorkowe, opracowane szczegółowo przez Atkinsona [2], zawierają mocno kwaśne roztwory kwasu sześciochloroplatynowego H_2PtCl_6 . Ze względu na to, że przestrzeganie określonych warunków pracy i stężenia kwasu solnego w kąpielii determinuje osadzanie plastycznych, niespekanych powłok, należy stosować parametry odpowiadające zakreskowanej części wykresu zamieszczonego na rys. 15-5. Zależność własności powłok od szybkości osadzania i stężenia kwasu solnego Atkinson tłumaczy skłonnością do hydrolizy zgodnie z reakcją



przy czym produkt tej hydrolizy, tj. $\text{H}_2\text{PtCl}_3(\text{OH})_3$, może się wbudowywać w powłokę. Cofanie reakcji hydrolizy poprzez sil-



Rys. 15-5. Obszar plastycznych powłok platyny otrzymanych w kąpielii H_2PtCl_6 zakwaszonej HCl część zakreskowana odpowiada powłokom plastycznym [2]

niejsze zakwaszenie umożliwia otrzymywanie powłok, które wytrzymują nawet temp. 800°C przez 45 min. Powłoki osadzone w kąpielach mniej kwaśnych pokrywają się pęcherzykami już w temp. 590°C.

Stężenie platyny, w przeliczeniu na H_2PtCl_6 , może się wahać w granicach 15—25 g/l bez istotnego wpływu na wydajność procesu.

Mieszanie kąpielii jest niewskazane, konwekcja występująca w temp. 70°C umożliwia otrzymywanie plastycznych powłok, pod warunkiem przestrzegania parametrów odpowiadających obszarowi robocznemu (rys. 15-5).

W wyniku dyskusji parametrów osadzania można przytoczyć następującą kąpiel:

Składniki kąpielii, g/l	
kwas sześciochloroplatynowy $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15—25
kwas solny	240—260
$(d = 1,19 \text{ g/cm}^3)$	

Parametry kąpielii	
temperatura, °C	60—70
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	2—3,5

Kąpiel ta ma pewne własności mikrowygładzające, wadą jej jest jednak znaczna agresywność, wskutek czego można ją stosować tylko do pokrywania metali szlachetnych.

Sporządzanie kąpielii polega na rozcieńczeniu kwasu sześciochloroplatynowego wodą i zakwaszeniu kwasem solnym.

Anody z czystej platyny w warunkach pracy kąpeli, przy gęstości prądu 0,2—0,3 A/dm², rozpuszczają się z wydajnością powyżej 90%, gdy stężenie HCl jest większe od 160 g/l; poniżej 60 g/l anody się nie rozpuszczają.

Kąpiele obojętne i alkaliczne

Obojętne kąpiele fosforanowe znane od 1855 r., których skład podali Roseleur i Lanaux [3], a tylko nieznacznie zmodyfikował Pfanhauser [4], otrzymuje się z chloroplatynianu lub chlorku platynowego; jako sole przewodzące prąd i czynnik buforujący stosuje się fosforany.

Stężenie platyny odgrywa dużą rolę, zwiększenie stężenia umożliwia zwiększenie gęstości prądu i osadzanie powłok grubszych.

Skład kąpeli i parametry pracy są następujące:

Składniki kąpeli, g/l	
kwas sześciochloroplatynowy H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	4
lub chlorek platynowy PtCl ₄ · 5H ₂ O	4
fosforan dwuamionowy (NH ₄) ₂ HPO ₄	20
fosforan dwusodowy Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	100

Parametry pracy	
temperatura, °C	bliska wrzenia
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,2—1,0
pH	7,0—7,5

Sporządzanie kąpeli polega na kilkugodzinnym gotowaniu roztworu zawierającego kwas sześciochloroplatynowy (lub PtCl₄), fosforan dwusodowy i amonowy. Podczas gotowania barwa roztworu zmienia się z pomarańczowoczerwonej na bladeżółtą. Wytrącony na początku tego zabiegu osad pomarańczowego chloroplatynianu amonowego ulega powolnemu rozpuszczeniu podczas gotowania.

Konserwacja kąpeli polega przede wszystkim na uzupełnianiu jej platyną oraz fosforanami. Po każdym uzupełnieniu kąpiel należy przegotować. W miarę upływu czasu, gdy kąpiel ściemnieje, należy ją przefiltrować przez węgiel aktywny, po czym barwa kąpeli przyjmuje ponownie odcień słomkowy. Wydajność kąpeli wynosi 20—30%. Przy gęstości prądu 0,5 A/dm² w ciągu godziny osadza się powłoka o grubości ok. 1 μm (przy stężeniu PtCl₄ · 5H₂O 10 g/l).

Stosuje się anody nierozpuszczalne, platynowe lub palladowe.

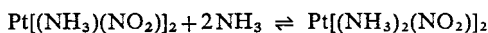
Do osadzania powłok platynowych na warstewce wodorków tytanu (rozd. 15c) najbardziej przydatną okazała się alkaliczna kąpiel *cis*-dwuamminodwuazotynowa [5]

Składniki kąpeli, g/l	
Dwuamminodwuazotyn platynowy	
Pt[(NH ₃)(NO ₂) ₂]	10
azotyn potasowy, KNO ₂	150
wodorotlenek amonowy, NH ₄ OH	50

Parametry kąpeli	
temperatura, °C	95
gęstość prądu, A/dm ²	0,5

Jest to modyfikacja kąpeli opracowanej przez Keitela i Zahiegnera [6]. Przyrządza się ją w sposób następujący: wodny roztwór sześciochloroplatynianu potasowego miesza się z roztworem azotynu potasowego (nadmiar dziesięciokrotny). Przy słabym ogrzewaniu platyna czterwartościowa redukuje się do platyny dwuwartościowej, przy czym procesowi temu towarzyszy wydzielanie się tlenków azotu. W roztworze powstaje związek kompleksowy K₂[Pt(NO₂)₄] — azotynoplatynin potasowy. Następnie po dodaniu do tego roztworu amoniaku i po upływie pewnego czasu wytrąca się Pt[(NH₃)(NO₂)₂] w postaci krystalicznej masy o dużej objętości, którą oczyszcza się przez wielokrotną krystalizację z roztworu wodnego. Celem sporządzenia kąpeli osad Pt[(NH₃)(NO₂)₂] (dwuamminodwuazotyn platynowy) rozpuszcza się w 5-proc. roztworze amoniaku.

Czyste kryształy Pt[(NH₃)(NO₂)₂] otrzymuje się w postaci bladeżółtych igieł. Związek ten zawiera ok. 60,5% metalu. W wodzie w temp. 25°C rozpuszcza się tylko 0,082 g/l dwuamminodwuazotynu platynowego, w temp. 95°C — 2,32 g/l tej soli. W amoniaku rozpuszczalność Pt[(NH₃)(NO₂)₂] silnie wzrasta i zawartość metalu w roztworze wodnym NH₃ doprowadzić można do 10 g/l. Pod wpływem amoniaku prawdopodobnie tworzy się łatwo rozpuszczalny w zimnej i gorącej wodzie czteroamminodwuazotyn platynawy wg następującego schematu:



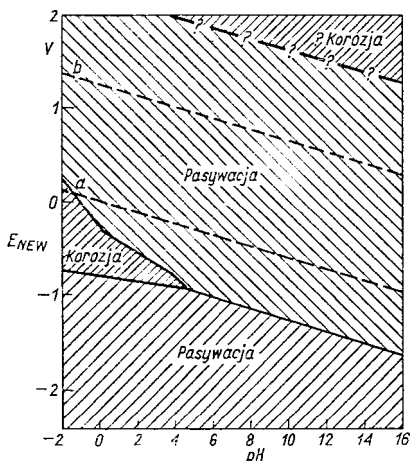
Technologia platynowania tytanu

Platyna dla wielu procesów elektrodowych jest doskonałym materiałem na anody nierozpuszczalne. Ze względu jednak na bardzo wysoką cenę tego metalu zastosowanie platyny jest ograniczone. W niektórych kąpielach podobne własności jak platyna, w anodowym obszarze potencjałów, wykazuje tytan. Nierozpuszczalne anody tytanowe ulegają jednak podczas elektrolizy stosunkowo szybko pasywacji i przestają przewodzić prąd stały. Z tych względów [7] jako materiał anodowy zastosowano tytan pokryty platyną, co umożliwiło uzyskanie całkowitej nierozpusz-

czalności anody i zabezpieczenie jej przed zniszczeniem w miejscach nieciągłości powłoki platynowej przy wysokich potencjałach elektrodowych. Anody tego rodzaju znakomicie zdają egzamin w szeregu procesach elektrolizy oraz jako materiał anodowy w ochronie katodowej obiektów metalowych.




Elektrochemiczne własności tytanu

Na rysunku 15-6 przedstawiono teoretyczny wykres zależności korozja-pasywacja, odpowiadający wykresowi równowag elektrochemicznych w układzie Ti-H₂O [8]. Jak widać z rysunku, tytan jest metalem całkowicie odpornym na działanie czystej wody w standardowych warunkach, tj. w temp. 25°C, bowiem linia pionowa dla pH 7 przebiega wyłącznie przez obszary pasywacji — nie zahacza absolutnie o obszary korozji w granicach potencjału od -0,8 do +0,7 V, tj. w granicach potencjałów spotykanych w standardowych warunkach użytkowania tego metalu jako materiału konstrukcyjnego. Istnieje jednak możliwość korozji tytanu przy bardzo niskich potencjałach i z tego względu szczególnie ważne jest unikanie wszelkich oddziaływań redukcyjnych na ten metal. Tytan może korodować również przy wysokich potencjałach elektrodowych; roztwarzanie tego metalu może zachodzić w niewielkim stopniu pod działaniem silnych utleniaczy.



Rys. 15-6. Obszary korozji i pasywacji tytanu w temp. 25°C [9]

a i b — jak na rys. 15-1

-  korozja w wyniku roztwarzania tytanu,
-  pasywacja przez warstewkę tlenku tytanu,
-  pasywacja przez warstewkę wodorku tytanu

Z powodu rozległości obszaru pasywacji tytanu (rys. 15-6), pomimo że nie jest on metalem szlachetnym, powinien być doskonale odporny na korozję w licznych środowiskach, nawet znanych ze swej dużej agresywności. Wyłączyć tutaj należy jednak środowisko zawierające fluorki, z którymi tytan tworzy rozpuszczalne związki kompleksowe.

Ponieważ istnieje możliwość zachodzenia korozji przy wysokich potencjałach elektrodowych, tytan może być używany na anody tylko w takim przypadku, gdy chociaż część jego powierzchni jest pokryta metalem nie korodującym o stosunkowo małym nadnapięciu wydzielania tlenu (np. platyną), co zapewnia utrzymanie potencjału anody tytanowej w obszarze pasywacji.

Z powodu istnienia obszaru korozji również przy małych wartościach potencjału elektrodowego (obszar widoczny w dolnej części na rys. 15-6) tytan może korodować w środowiskach równocześnie kwaśnych i silnie redukujących; jego odporność w takich warunkach może być znacznie zwiększona przez częściowe pokrycie powierzchni nie korodującym metalem o małym nadnapięciu wodoru (platyna), co zapewnia utrzymanie potencjału w okolicy linii a, tzn. w obszarze pasywacji [9].

Obszar pasywacji górny (rys. 15-5) powodowany jest tworzeniem się na powierzchni tytanu warstewki tlenków tego metalu, dolny — tworzeniem wodorków TiH₂.

Przebieg procesu technologicznego

Tytan w temperaturze otoczenia pokrywa się zwykle warstewką dwutlenku TiO₂, w podwyższonych temperaturach — innymi tlenkami, jak TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₂ i Ti₃O₅. Warstewki te można wprowadzić stosunkowo łatwo usunąć przy pomocy trawienia, jednak zaraz po tym zabiegu w obecności powietrza i wody odnawiają się one niemal natychmiast. Zasadniczą więc trudnością przy przygotowaniu powierzchni tytanu przed osadzeniem powłoki galwanicznej jest zapobieganie regeneracji warstewki tlenku przed zasadniczym procesem galwanicznym [10].

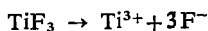
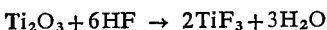
Z wielu różnych metod przygotowania powierzchni najkorzystniejszą okazała się metoda wytwarzania wodorków tytanu na powierzchni tego metalu przed osadzeniem powłoki platynowej. Okazało się, że powłoka platynowa osadzona na warstewce wodorków tytanu charakteryzuje się bardzo dobrą przyczepnością. Proces technologiczny przebiega wówczas zgodnie z następującym schematem [1]:

- 1) odtłuszczenie,
- 2) oczyszczanie,
- 3) płukanie w wodzie zimnej,
- 4) aktywowanie,
- 5) płukanie w wodzie zimnej,
- 6) płukanie w wodzie bieżącej,
- 7) wytwarzanie warstewki wodorków,
- 8) płukanie w wodzie zimnej,
- 9) płukanie w wodzie bieżącej,
- 10) szczotkowanie,
- 11) płukanie w wodzie bieżącej,
- 12) płukanie w wodzie destylowanej,
- 13) platynowanie,
- 14) płukanie odzyskowe I w wodzie destylowanej,
- 15) płukanie odzyskowe II w wodzie destylowanej,
- 16) płukanie w wodzie bieżącej,
- 17) suszenie,
- 18) kontrola.

Do oczyszczania tytanu stosuje się najczęściej wodny roztwór kwasów azotowego (utlenianie) i fluorowodorowego (roztwarzanie tlenków tytanu). Optymalne działanie oczyszczające uzyskuje się w następującym roztworze (ml):

kwas azotowy, HNO ₃ (d = 1,4)	840
woda	160
fluorek amonowy, NH ₄ F	20 g/l

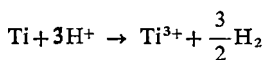
w temperaturze otoczenia, w czasie 1—2 min. Podczas tej operacji powierzchnia tytanu pokrywa się cienką warstewką tlenków, które następnie rozpuszczają się w wyniku działania jonów fluorkowych. Powstająca przejściowa warstewka tlenkowa składa się przypuszczalnie z Ti₂O₃. Reakcja przebiega zatem prawdopodobnie wg następującego schematu:



Do aktywowania tytanu stosować można wodny roztwór fluoru amonowego zakwaszony kwasem fluorowodorowym o optymalnym składzie

fluorek amonowy, NH ₄ F	100 g/l
kwas fluorowodorowy, HF (48-proc.)	1 ml/l

Proces przebiega w temperaturze otoczenia, w czasie 1—2 min. W roztworze tym nie ma czynników utleniających, takich jak np. HNO₃, H₂O₂ czy CrO₃ i w związku z tym reakcja trawienia przebiega jednostopniowo



Po operacji aktywowania i szybkim opłukaniu przedmioty tytanowe powinny się bardzo szybko przenieść do kąpeli do pokrywania galwanicznego, aby tytan nie zdążył pokryć się ponownie tlenkami. Z technologicznego punktu widzenia metoda ta w produkcji może nastęrczać znaczne trudności i powodować powstawanie dużej liczby braków.

Stwierdzono, że powłokę platynową z powodzeniem można osadzać na cienką warstewkę wodorków tytanu, wytworzoną w 40-proc. kwasie siarkowym, w temp. 70—80°C, w czasie 10—40 min. W czasie tego procesu w zależności od czasu trwania na powierzchni tytanu tworzy się gąbczasta warstwa, którą należy następnie usunąć przez szczotkowanie, splukując obficie przedmioty bieżącą wodą. Po tej obróbce tytan nadaje się bezpośrednio do pokrywania galwanicznego.

Koszty osadzania powłoki oraz ceny platyny podano w tabl. 15-2.

Literatura

1. Kitowski A., Socha J., Wieczorek S.: *Powłoki Ochronne* 1974, 6, 15—17.
2. Atkinson R. H.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1958, 36, 7.
3. Roseleur A., Lanaux M.: *Dinglers Polytechn. J.* 1855, 138, 318.
4. *Galvanotechnik*, Leipzig. Pfanhauser 1949.
5. Socha J.: *Powłoki Ochronne* 1981, 2, 9—14.
6. Keitel W., Zahiegner H. E.: *Trans. Electrochem. Soc.* 1931, 59, 273.
7. Patent 853939 (1960), GB.
8. *Rapports Techniques Cebelcor* 1968, 107, RT, 146.
9. Pourbaix M.: *Wykłady z korozji elektrochemicznej* (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.
10. Усова В. В., Лайнер В. И.: *Завш. Мер.* 1968, 2, 3, 331.
11. Kunz P.: *Galvanotechnik* 1977, 68, 3, 271—272.

Rozdział 16

Złocenie

doc. dr hab. Jan Socha, prof. dr hab. inż. Tadeusz Zak

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne złota	290
b. Własności elektrochemiczne złota	291
c. Zastosowanie powłok złotych	292
d. Typy kąpielei do złocenia	293
Kąpiele alkaliczne	293
Kąpiele obojętne (neutralne)	295
Kąpiele słabo kwaśne	297
e. Technologie osadzania powłok złotych	299
f. Urządzenia i specjalne oprzyrządowanie	301
g. Materiały	301
Składniki kąpielei i ich rola w procesie złocenia	301
Anody i proces anodowy	303
h. Wady powłok złotych i przyczyny ich powstawania	303
i. Usuwanie powłok wadliwych	304
Literatura	304

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne złota

Złoto jest metalem o barwie żółtej, miękkim i plastycznym. W związkach występuje w postaci jedno- i trójwartościowej. Odnacza się dużą odpornością chemiczną — nie ulega działaniu pojedynczych kwasów, nawet stężonych, również w podwyższonej temperaturze. Pod działaniem wody królewskiej tworzy rozpuszczalny w wodzie chlorek złotowy

$AuCl_3$. W roztworach cyjanków alkalicznych w obecności utleniaczy daje rozpuszczalne związki kompleksowe — cyjanozłociny. Złoto rozpuszcza się w rtęci, tj. tworzy amalgamaty. W tabl. 16-1 zestawiono ważniejsze własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne złota.

Złoto jest znane od najdawniejszych czasów. Istnieją dowody stwierdzające wydobycie złota i wykonywanie z niego różnych wyrobów w Egipcie, Indiach i Indochinach ok. 3500 lat p.n.e.

Tablica 16-1. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne złota

Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartościowość	Równoważnik elektrochemiczny g/(A · h)	Gęstość g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe J/(kg · °C)	Współczynnik rozszerzalności cieplnej liniowej °C ⁻¹	Przewodność elektryczna właściwa S/m	Twardość HB		Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
									metal	powłoki		
79	197,967	I (II), III	Au ⁺ 7,357 Au ³⁺ 2,45	19,32	1063	129,37	14,2 · 10 ⁻⁶ (w zakresie temp. 0—100°C)	45,66 · 10 ⁻⁶ (w temp. 0 °C)	19,4	20-30	134,26	Au = Au ⁺ + e + 1,68 Au = Au ³⁺ + 3e + 1,42 Au + 2CN ⁻ = [Au(CN) ₂] ⁻ + e - 0,60

Złoto jest metalem bardzo miękkim. Z tego względu praktyczne znaczenie, zwłaszcza w przemyśle jubilerskim, mają wszelkiego rodzaju stopy złota. Do utwardzania złota dodaje się na ogół srebro lub miedź, względnie oba te metale w odpowiedniej proporcji. Zawartość złota w tych stopach określa się za pomocą karatów. Opierając się na definicji, że 24 karatowe złoto oznacza czysty kruszec o zawartości 100% Au, łatwo jest określić w karatach zawartość kruszcu odpowiadającą procentowemu udziałowi Au w stopie [1].

Stosowane jest również oznaczenie zawartości złota jako tzw. próba. *Próba metali szlachetnych* jest to stosunek masy metalu szlachetnego zawartego w stopie do całkowitej masy stopu, wyrażony z dokładnością do 1/1000. Czyste złoto (24 karatowe) ma więc próbę 1000:1000 = 1,000. Jeden karat odpowiada zatem próbnie

$$1 \text{ karat} = \frac{1,000}{24} = 0,0417$$

Powszechnie stosowane złoto 14 karatowe ma zatem próbnie

$$14 \text{ karatów} = \frac{1,000}{24} \cdot 14 = 0,583$$

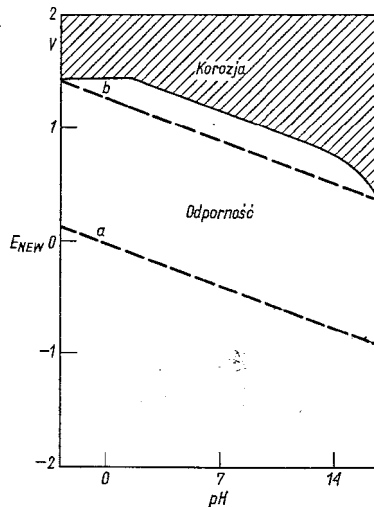
tj. znajduje się w nim 58,3% Au.

Niskoprocentowe złoto próby 0,333 ma zatem, jak łatwo obliczyć, 8 karatów.

W przemyśle jubilerskim spotkać się można również z tradycyjnym, od dawna stosowanym, określeniem zawartości złota w stopie, tzw. miliemem. *Milième* (1 tysięczna) określa zawartość czystego złota w stopie w promilach. Zatem 1 milième oznacza, że w 1 kg stopu znajduje się 1 g czystego złota.

b. Własności elektrochemiczne złota

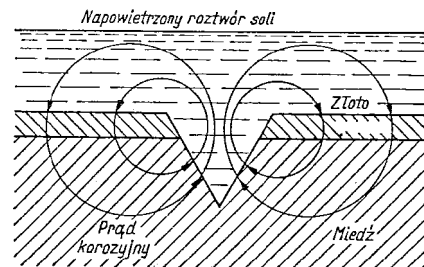
Złoto w normalnych warunkach użytkowania jest odporne chemicznie na działanie większości czynników chemicznych. Z tego też względu metal ten, podobnie jak inne metale szlachetne, charakteryzuje się doskonałą odpornością na korozję. Złoto należy do metali, których obszar odporności rozciąga się powyżej linii określającej równowagę układu O_2/H_2O pod ciśnieniem 1013 kPa (linia b na rys. 16-1) i z tego względu nie może ulegać utlenieniu w wodzie zawierającej rozpuszczony tlen. Teoretycznie złoto może korodować przy wysokich potencjałach elektrodowych, przy czym rozpuszczanie tego metalu zachodzi jedynie w niewielkim stopniu pod działaniem silnych utleniaczy [2].



Rys. 16-1. Wykres równowagowy potencjał — pH dla układu Au—H₂O [2]

a — H⁺/H₂, b — O₂/H₂O pod ciśnieniem 1013 hPa

Złoto stosowane jako materiał powłokowy ze względu na stosunkowo wysoki dodatni potencjał elektrochemiczny zabezpiecza metal podłoża (z reguły bardziej elektrodowjemny) tylko w sposób mechaniczny, a nie elektrochemiczny. W przypadku nieciągłości w powłoce (np. pory, spękania) złoto, zwłaszcza w ciężkich warunkach użytkowania, przyspieszać będzie proces korozji metalu podłoża (rys. 16-2). Przy odsłonięciu metalu podłoża w obecności skondensowanej pary wodnej, zawierającej sole, pyły itp. tworzy się galwaniczne ogniwo korozyjne, w którym złoto z reguły stanowi katodę, a metal podłoża anodę. W wyniku reakcji elektrochemicznej metal podłoża ulega wtedy rozpuszczeniu pod powłoką złotą i pokryty złotem przedmiot stopniowo niszczeje.



Rys. 16-2. Schematycznie przedstawiony przebieg korozji elektrochemicznej (korozji stykowej), spowodowanej zetknięciem się dwóch metali o różnym potencjale elektrodowym podłożem jest miedź o bardziej elektrodowjemnym potencjale niż potencjał złota [3]

Atrakcyjny, dekoracyjny wygląd tego metalu powodował i powoduje jednak to, że powłoką złotą od wieków uszlachetniano i uszlachetnia się do dnia dzisiejszego przedmioty wykonane z mniej szlachetnych gatunków metali.

c. Zastosowanie powłok złotych

Złocenie dekoracyjne jest najstarszą z metod nanoszenia tego metalu na przedmioty wykonane z mniej szlachetnych gatunków metali względnie ich stopów. Początkowo powłoki złote nakładano metodą fizyczną, tj. z amalgamatu, a od początków XIX w. rozpoczęło stosowanie złocenia dekoracyjnego również galwanicznie. Już w 1800 r. Brugnatelli [4] opisał sposób osadzania złota przy użyciu piorunianu złota, a w 1840 r. Elkingtonie opatentowali metodę postępującą się dwucyjanozłocinem [5]. Od tego czasu w procesie tym stosuje się roztwory dwucyjanozłocinu z różnymi dodatkami bądź do zwiększającymi przewodność elektrolityczną, jak np. fosforany metali alkalicznych, bądź zmieniającymi własności powłoki, jak np. niewielkie dodatki metali mniej szlachetnych od złota.

Początkowo złocenie stosowano wyłącznie w przemyśle jubilerskim do uszlachetniania stopów złota uboższych w ten kruszec lub złocenia wyrobów mosiężnych, tombakowych, albo stopów Zn-Al. Osadzanie bardzo cienkich powłok, 0,1 μm grubości, nazywano pozłacaniem, osadzanie powłok grubszych, tj. 2—20 μm , nosiło nazwę (niewłaściwą) platerowania galwanicznego.

Dzisiaj również złocenie galwaniczne — zazwyczaj na podwarstwie błyszczącego niklu — stosuje się do wyrobów o charakterze zdobniczym głównie galanterii, również technicznej. Grubość warstwy złota błyszczącego nie przekracza w takich przypadkach 1 μm .

W wielu przypadkach nakłada się również grubsze powłoki złote, mające charakter nie tylko dekoracyjny, ale również ochronny. Powłoki takie, o dużej czystości, mają zastosowanie m.in. przy budowie laboratoryjnej aparatury chemicznej narażonej na działanie czynników chemicznych, pracującej w podwyższonej temperaturze. Również części pojazdów kosmicznych z różnych względów pokrywa się stosunkowo grubą warstwą złota o dużej czystości.

Ponadto przy konserwacji i rekonstrukcji dzieł sztuki, wykonanych z metalu, nakłada się grubsze powłoki złote [6], przy czym po-

leruje się je jak w dawnych czasach, przy użyciu kamieni półszlachetnych (np. agatu). Polerowanie to, połączone z dogniataniem, uszczelnia powłokę złotą i utwardza ją powierzchniowo.

Główne jednak zastosowanie znalazły powłoki złote w technice. W drugiej połowie XX w. zaczęto stosować złoto na szeroką skalę początkowo w postaci powłok galwanicznych do produkcji sprzętu elektrycznego, a w latach sześćdziesiątych naszego wieku — w technice półprzewodnikowej.

W przemyśle elektrotechnicznym i elektronicznym znalazły zastosowanie powłoki złote stopowe (twarde). Powłoki takie, zawierające w swym składzie do 1% niklu lub kobaltu, stosuje się w charakterze powłok stykowych [7].

W elektronice półprzewodnikowej stosuje się techniczne powłoki złote o dużej czystości, 99,99%. Celem operacji złocenia jest wykonanie kontaktów metalicznych umożliwiających włączenie elementu półprzewodnikowego w obwód elektryczny przyrządu półprzewodnikowego.

Galwaniczne powłoki złote o dużej czystości chemicznej stosuje się do pokrywania płytek domieszkowanego kryształu półprzewodnika (np. krzemu), stosowanych do produkcji diod energetycznych, do obudów przyrządów półprzewodnikowych — przy produkcji diod, tranzystorów i układów scalonych.

W pierwszym przypadku, tj. przy produkcji diod energetycznych, płytki krzemowe pokrywa się powłoką złotą i następnie przez lutowanie łączy z innymi metalicznymi elementami diody mocy. W tym przypadku lutowane powierzchnie są stosunkowo duże, a dokładne zlutowanie ma bardzo duży wpływ na pracę całej diody, zwłaszcza na proces odprowadzania ciepła z pracującego przyrządu. Z tego względu konieczne jest stosowanie powłok złotych o dużej czystości chemicznej, gdyż tylko takie powłoki zapewniają doskonałą zwilżalność lutowaniem.

W drugim przypadku, przy produkcji diod, tranzystorów i układów scalonych, zadaniem powłoki złotej o dużej czystości chemicznej, nałożonej na powierzchnie przepustów czy ażurów do przyrządów półprzewodnikowych jest, podobnie jak przy diodach mocy, włączenie elementu półprzewodnikowego w obwód elektryczny. Ze względu jednak na bardzo małe powierzchnie elementów półprzewodnikowych w tym przypadku technika tego procesu jest inna. Stosuje się tutaj tzw. *lutowanie eutektyczne*, tj. łączenie płytki półprzewodnikowej ze złoconą obudową przyrządu

półprzewodnikowego, w toku którego następuje miejscowe nadtopienie obu warstw powierzchniowych będących ze sobą w kontakcie (utworzenie eutektyki Au-Si).

Jakość powłoki złotej ma również wpływ na inny proces technologiczny stosowany przy produkcji tranzystorów i układów scalonych. Chodzi o tzw. *proces termokompresji*, tj. proces łączenia cienkim drutem złotym przewodzeń przepustów tranzystorowych czy układów scalonych z elementem półprzewodnikowym. Tylko w przypadku zastosowania powłok złotych o dużej czystości chemicznej do pokrywania obudów czy azurów przyrządów półprzewodnikowych oba te procesy, tj. lutowania eutektycznego i termokompresji, będą przebiegały prawidłowo.

d. Typy kąpiele do złocenia

Powłoki złote osadzać można w kąpielach alkalicznych, obojętnych (neutralnych) i słabo kwaśnych.

W kąpielach alkalicznych, otrzymywanych z zespolonego związku cyjankowego złota (dwucyjanozłocinu potasowego) osadzać można powłoki chemiczne czystego złota oraz stopowe — z miedzią, srebrem, niklem, kobaltem, kadmem, palladem i indem. W kąpielach z zespolonego związku aminosiarczynowego złota osadzać można powłoki chemiczne czystego złota oraz powłoki stopowe z miedzią i kadmem.

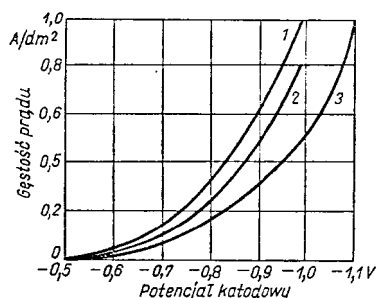
W kąpielach obojętnych otrzymywanych z dwucyjanozłocinu potasowego osadza się na ogół powłoki złote o dużej czystości chemicznej, 99,99%, a w kąpielach z aminosiarczynowego kompleksu złota — stopowe powłoki złota z miedzią.

Ostatnim typem kąpiele do złocenia, stosowanym powszechnie w przemyśle, jest kąpiel słabo kwaśna, w której osadzać można powłoki chemiczne czystego złota oraz powłoki stopowe — m.in. z niklem i kobaltem.

Kąpiele alkaliczne

Kąpiele alkaliczne, jak już wspomniano, znane i stosowane są od bardzo dawna. Mają one dobrą głębokość i można w nich pokrywać metale mniej szlachetne, gdyż jon kompleksowy $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, bardzo słabo zdysocjowany, nie stwarza niebezpieczeństwa wypierania złota z kąpiele przez te metale (np. przez srebro lub miedź). Ponieważ polaryzacja złota rośnie szybko już przy małych gęstościach prądu, przy czym zwiększenie stę-

żenia wolnych cyjanków nieznacznie tylko ją zwiększa (rys. 16-3), w przypadku kąpiele tego typu należy więc pracować przy małych gę-



Rys. 16-3. Polaryzacja katodowa elektrody złotej w roztworze $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 0,006 mol/l z dodatkiem wolnego cyjanku potasowego [8]

1 — 0,04 mol/l, 2 — 0,08 mol/l, 3 — 0,14 mol/l

stościach prądu. Pewne zwiększenie gęstości prądu jest możliwe w wyższych temperaturach oraz przy dodatku dobrze przewodzących soli, jak np. fosforanu dwusodowego.

Typowy skład i parametry pracy kąpiele do osadzania plastycznych, matowych powłok z czystego złota są następujące:

Składniki kąpiele, g/l	
dwucyjanozłocin potasowy $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	2—20
cyjanek potasowy (wolny KCN)	6—30
fosforan dwupotasowy K_2HPO_4	do 20
węgiel potasowy K_2CO_3	do 20

Parametry pracy	
temperatura, °C	45—70
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,1—0,6

Odrębnym typem alkalicznej kąpiele do złocenia jest kąpiel żelazocyjankowa. Kąpiele tego typu nie są trujące i umożliwiają stosowanie większych gęstości prądu. Jednak ze względu na wyższą wartościowość złota (Au^{3+}) znajdującego się w tych kąpielach szybkość jego wydzielania jest znacznie mniejsza. Kąpiele te pracują przy użyciu anod nierozpuszczalnych, np. z platynowanego tytanu. Typowa kąpiel ma skład następujący:

Składniki kąpiele, g/l	
żelazocyjanek potasowy $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200
kwas chlorozłotowy $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
węgiel sodowy Na_2CO_3	50

Parametry pracy	
temperatura, °C	70
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	4—6

Powłoki otrzymane z tej kąpiele mają twardość o 80% większą od twardości powłok otrzymanych z kąpiele cyjankowych.

Kąpiel żelazocyjankową sporządza się przez zmieszanie roztworów żelazocyjanku potasowego z roztworem węglańki sodowego i po ogrzaniu do wrzenia wlewa się gorący roztwór kwasu chlorozłotowego. Przed stosowaniem kąpiel należy gotować w ciągu 4—5 h.

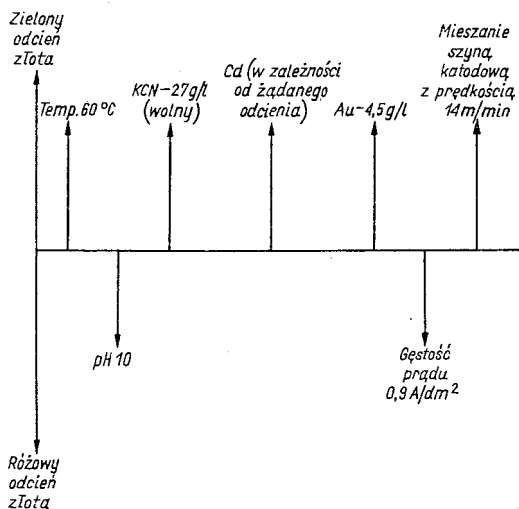
Ze względu na to, że czasami zachodzi potrzeba osadzania powłok o różnym zabarwieniu, do kąpeli cyjankowych dodaje się często soli metali tworzących stopy złota o różnych odcieniach. Powłoki takie osadza się bądź na wyroby ze złota (w celu nadania im jednolitego wyglądu), bądź też na metale mniej szlachetne, np. srebro, przy czym w każdym przypadku metal podłoża musi być wypolerowany do wysokiego połysku, gdyż tylko na takiej powierzchni osadzona barwna powłoka złota da spodziewane efekty dekoracyjne. Czas osadzania barwnych powłok jest krótki i nie przekracza na ogół 15 s.

Zabarwienie powłok złotych osadzonych w kąpielach cyjankowych zależy w głównej mierze od metalu, którego sole wprowadzono do kąpeli, od stężenia tych soli w tym roztworze oraz od warunków technologicznych prowadzenia procesu złocenia, głównie od gęstości prądu. W tabl. 16-2 zestawiono składy kąpeli i parametry pracy kąpeli do wydzielania barwnych powłok złotych [9].

Niekiedy jednak zachodzi konieczność nałożenia grubszych, stopowych powłok złotych

Parametry pracy	
temperatura, °C	58—65
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,5—1,2
pH kąpeli	9,5—10,2

Powłoki z tej kąpeli osadza się zarówno dla celów dekoracyjnych, jak i technicznych (elektronika — powłoki stykowo-ślizgowe),



Rys. 16-4. Wpływ stężenia składników alkalicznej kąpeli cyjankowej oraz parametrów osadzania na barwę wydzielanych z tej kąpeli stopowych powłok złota z miedzią i kadmem [10]

Tablica 16-2. Skład kąpeli i parametry pracy kąpeli do otrzymywania powłok o różnym zabarwieniu [9]

Składniki i parametry pracy kąpeli	Zabarwienie				
	żółte	zielone	różowe	jasnożółte 14-karatowe	czerwone
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>					
K[Au(CN) ₂]	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
KCN	1,5	7,5	7,5	7,5	7,5
AgCN	—	0,7—1,5	—	—	—
K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O	—	—	30	30	30
CuCN	—	—	1,5—3,0	—	1,5
K ₂ [Ni(CN) ₄]	—	—	—	2,0	2,0
<i>Parametry pracy</i>					
temperatura, °C	60—70	40—50	60—70	60—70	60—70
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	2—3	1—2	2—4	2—4	2—4

o różnych odcieniach. Powłoki takie można osadzić np. w alkalicznej kąpeli cyjankowej o następującym składzie [10]:

<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
złoto jako K[Au(CN) ₂]	3,5—5,5
miedź jako K ₃ [Cu(CN) ₄]	55—65
kadm jako K ₂ [Cd(CN) ₄]	0,4—0,8
cyjanek potasowy (wolny KCN)	25—32

przy czym w zależności od składu kąpeli i parametrów pracy uzyskuje się stopowe powłoki złote z miedzią i kadmem o odcieniu od zielonego do różowego. Na rys. 16-4 przedstawiono, jakie składniki kąpeli i parametry pracy wpływają na określony odcień wydzielanej powłoki.

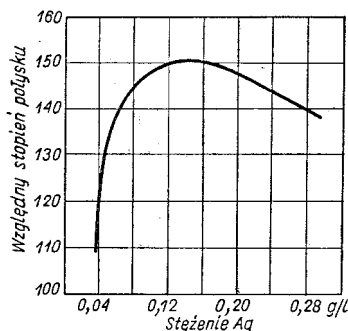
W alkalicznych kąpielach cyjankowych można otrzymać również grubsze, błyszczące

powłoki złote stopowe. Przykładem może być kąpiel do osadzania błyszczących powłok złota ze srebrem o następującym składzie [11, 12]:

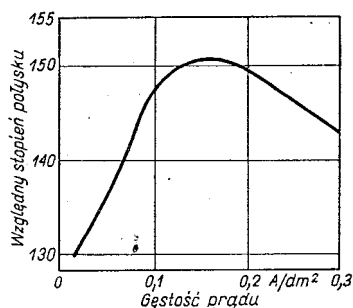
Składniki kąpeli, g/l	
złoto jako $K[Au(CN)_2]$	6
srebro jako $K[Ag(CN)_2]$	0,12
cyjanek potasowy (wolny KCN)	100
tiosiarczan sodowy $Na_2S_2O_3$	8

Parametry pracy	
temperatura, °C	20—25
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,1—0,2

Wydajność prądowa omawianej kąpeli w optymalnych warunkach osadzania (stężenie srebra w kąpeli 0,12 g/l — rys. 16-5, gęstość prądu 0,15 A/dm² — rys. 16-6) osiąga war-



Rys. 16-5. Wpływ stężenia srebra w kąpeli na względny połysk powłoki złotej [11] temp. 20°C, gęstość prądu 0,2 A/dm²



Rys. 16-6. Wpływ gęstości prądu na względny połysk powłok złotych [11]

tość 75%. Osadzone powłoki stanowią galwaniczny stop złota ze srebrem, przy czym ten ostatni składnik występuje w powłoce w ilości ok. 6%, stąd zielonkawe jej zabarwienie. Twardość powłok jest ponad dwukrotnie większa (ok. 100 kG/mm²) od twardości czystego złota (ok. 40 kG/mm²) wydzielonego z alkalicznej kąpeli cyjankowej.

Stopowe powłoki złota z miedzią w postaci błyszczącej można również wydzielać bezpośrednio z kąpeli alkalicznej. Stosuje się w tym celu kąpiele siarczynowe, tj. kąpiele z siarczynowego kompleksu złota, jako soli metalu podstawowego; np. w kąpeli o składzie [13]

Składniki kąpeli, g/l	
złoto w kompleksie siarczynowym	12
miedź w kompleksie aminowym	0,8
siarczyn sodowy (wolny Na_2SO_3)	50
czteroboran sodowy ($Na_2B_4O_7$)	10
cytrynian potasowy ($K_3C_6H_5O_7$)	50
etylenodwuamina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$), ml/l	4

Parametry pracy	
temperatura, °C	45
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,4
pH kąpeli	9,5

uzyskuje się stopowe powłoki złoto-miedź o zawartości 7,5% miedzi, niewielkich naprężeniach własnych, 19,6 N/mm² i stosunkowo dużej twardości, 360—370 kG/mm².

Kąpiele obojętne (neutralne)

Z kąpeli obojętnych osadzać można powłoki złote o dużej czystości chemicznej, miękkie i drobnokrystaliczne, półmatowe o odcieniu żółtym, charakterystycznym dla powłok z czystego złota.

Aczkolwiek odkrycie i zastosowanie tych kąpeli wiąże się ściśle z potrzebami technicznymi (przemysł półprzewodników), grubsze powłoki osadzone z kąpeli obojętnej mogą mieć również zastosowanie jako powłoki ochronno-dekoracyjne (są bardzo szczelne).

Socha i in. opracowali obojętną kąpiel do osadzania powłok złotych o dużej czystości, 99,99% [14, 15]

Składniki kąpeli, g/l	
dwucyjanozłocin potasowy $K[Au(CN)_2]$	8—12
cytrynian potasowy ($K_3C_6H_5O_7$)	10—100
dodatek IMPEX ZN, ml/l	100

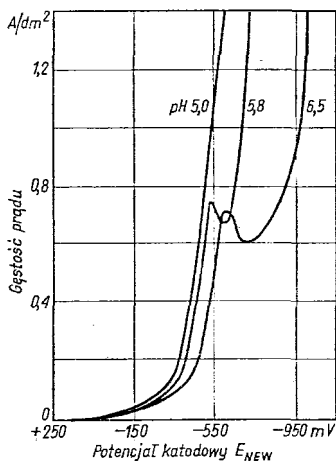
Parametry pracy	
temperatura, °C	60—70
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,1—0,5
pH kąpeli	5,5—6,5

Dodatek IMPEX ZN produkowany jest w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej. Jest to m.in. mieszanina polifosforanów sodowych o dużej czystości. Mieszanina ta w kąpeli spełnia rolę

- 1) buforu w zakresie pH kąpeli 5,5—7,5,
- 2) czynnika rozdrabniającego strukturę osadzanych powłok złotych,

3) czynnika hamującego redukcję elektrolityczną jonów metali obcych, stanowiących ewentualne zanieczyszczenie kąpeli.

W kąpeli obojętnej proces złocenia w technologicznym zakresie gęstości prądu przebiega ze 100% wydajnością prądową (część krzywej poniżej pików — rys. 16-7). Po prze-



Rys. 16-7. Krzywe polaryzacji wykonane w kąpeli IMPEX ZN, w temp. 60°C, w zależności od wartości pH kąpeli bez mieszania [15]

kroczeniu gęstości prądu granicznego, gdy wraz ze złotem wydziela się również wodór, jakoś powłok jest już niezadowalająca.

W kąpeli obojętnej osadzać można również powłoki złote z domieszką arsenu. Powłoki takie specjalnie przydatne są w przemyśle półprzewodników przy budowie tranzystorów typu *n-p-n*, tj. tranzystorów opartych na strukturze półprzewodnikowej warunkującej przewodnictwo elektronowe typu *n*.

Do osadzania powłok złotych z domieszką arsenu stosować można kąpiel o następującym składzie [16]:

Składniki kąpeli, g/l	
dwucyjanozłocin potasowy K[Au(CN) ₂]	10
cytrynian potasowy (K ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	200
dodatek IMPEX ZNA, w ml/l	100

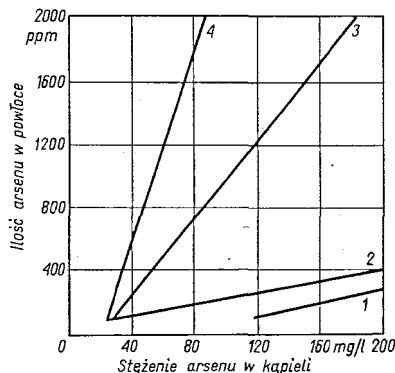
Parametry pracy	
temperatura, °C	60
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,5
pH kąpeli	7,0

Dodatek IMPEX ZNA zawiera w swym składzie oprócz rozpuszczonego w wodzie związku arsenu i mieszaniny polifosforanów również stabilizator kąpeli.

Dodatek arsenu do kąpeli obojętnej, nawet już w niewielkich ilościach, wyraźnie zmienia strukturę osadzanych powłok złotych. Ze

wzrastającą ilością arsenu w kąpeli obojętnej do złocenia zwiększa się systematycznie stopień rozdrobnienia ziaren w wydzielanych powłokach złotych aż do otrzymania powłok błyszczących.

Ilość arsenu w powłoce złotej zależy od stężenia tego pierwiastka w kąpeli obojętnej. W dużej mierze zależy ona również od parametrów osadzania — głównie od gęstości prądu i pH kąpeli (rys. 16-8). Silny wpływ na ro-



Rys. 16-8. Zależność ilości arsenu w powłoce złotej od stężenia tego pierwiastka w obojętnej kąpeli do złocenia (kąpeli IMPEX ZNA) od gęstości prądu osadzania i wartości pH kąpeli [16]
1 — 0,5 A/dm², pH 7,0; 2 — 0,5 A/dm², pH 6,2; 3 — 1,0 A/dm², pH 7,0; 4 — 1,0 A/dm², pH 6,2

dzaj otrzymywanej struktury wydzielanych powłok złotych przejawia zwłaszcza wartość pH obojętnej kąpeli do złocenia. W miarę zwiększania wartości pH kąpeli w granicach 6—7 obserwuje się stopniowy rozrost kryształów osadzonego złota; przy pH 7 uzyskuje się już dobrze rozwiniętą powierzchnię. Zjawisko to można wiązać z coraz mniejszym wbudowywaniem się arsenu w powłokę złotą wraz ze zwiększeniem wartości pH obojętnej kąpeli do złocenia (rys. 16-8).

Modyfikacją omawianych kąpeli obojętnych, tj. do osadzania powłok o dużej czystości i powłok złotych z domieszką arsenu, jest kąpiel obojętna przeznaczona do pracy przy dużych gęstościach prądu. Z kąpeli tej o składzie i parametrach pracy [17]

Składniki kąpeli, g/l	
dwucyjanozłocin potasowy K[Au(CN) ₂]	30
cytrynian potasowy (K ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	100
fosforan potasowy (K ₃ PO ₄)	100
dodatek IMPEX ZNS, ml/l	100

Parametry pracy	
temperatura, °C	70
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	20—50
pH kąpeli	6,8—7,2

otrzymuje się powłoki o dużej czystości chemicznej i grubości 1 μm w ciągu ok. 10 s.

Technika osadzania powłok złotych w omawianej kąpeli odbiega od metod klasycznych. Stosuje się w tym przypadku technikę złocenia, zgodnie z którą gorąca kąpiel tryska pod ciśnieniem poprzez platynowe dysze (będące w tym układzie anodami) na powierzchnie podlegające złoceniu. Włączany automatycznie prąd stały w tym momencie powoduje osadzanie się powłoki złotej.

W kąpeli IMPEX ZNS, opracowanej specjalnie dla potrzeb przemysłu półprzewodników do selektywnego złocenia azurów do diod, tranzystorów i układów scalonych, osadzić można technicznie dobre powłoki nawet po przekroczeniu granicznej gęstości prądu osadzania złota, tj. wtedy, gdy obok wydzielania tego metalu następuje również redukcja jonów wodorowych i wydziela się gazowy wodor (część krzywej powyżej pików na rys. 16-7). Jest to wynikiem działania dodatku IMPEX ZNS wprowadzanego do kąpeli obojętnej.

Kąpiele słabo kwaśne

Kąpiele słabo kwaśne do osadzania powłok złotych znalazły zastosowanie przemysłowe w latach pięćdziesiątych naszego stulecia. Zasada komponowania tych kąpeli jest stosunkowo prosta. Wykorzystuje się dużą trwałość kompleksu cyjankowego złota, dwucyjanozłocinu ($K = 5 \cdot 10^{-39}$), dzięki czemu kompleks ten jest trwały nie tylko w alkalicznym czy obojętnym ale również w słabo kwaśnym środowisku. Do ustalania wartości pH w zakresie 3,5–5,0 stosuje się kwasy nieorganiczne, na ogół kwas fosforowy, przy czym obok niego wprowadza się do kąpeli równocześnie sole tego kwasu — wodorofosforan amonowy lub potasowy [18]. Z kwasów organicznych (hydroksykwasów) do sporządzania kąpeli słabo kwaśnych do złocenia stosuje się głównie kwas cytrynowy [19], przy czym podobnie jak w przypadku kwasu fosforowego do kąpeli wprowadza się sole potasowe, sodowe lub amonowe tego kwasu, niekiedy nawet w dużych ilościach.

Powłoki złote osadzane w kąpeli słabo kwaśnej charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do większości metali stosowanych w technice. Z tego też względu są one często stosowane do złocenia wstępnego, przed właściwym złoceniem, np. w kąpielach obojętnych otrzymywanych z dwucyjanozłocinu potasowego, czy też w kąpielach alkalicznych, bezcyjankowych, np. z siarczynowego kompleksu złota.

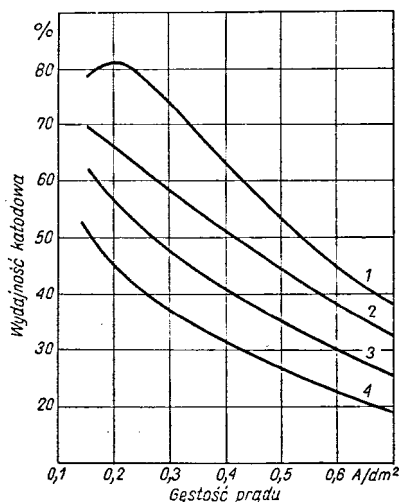
Z kąpeli słabo kwaśnych o składach

Składniki kąpeli, g/l

	1	2
dwucyjanozłocin potasowy $K[Au(CN)_2]$	10	1–3
kwas cytrynowy ($C_6H_8O_7$)	20	20
cytrynian potasowy ($K_3C_6H_5O_7$)	50	50
dodatek IMPEX ZF, ml/l	—	100

Parametry pracy

	1	2
temperatura, °C	20–40	50
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	0,1–	0,5–
	–0,5	–1,5
pH kąpeli	4–5	3,5–
		–4,5



Rys. 16-9. Wpływ gęstości prądu na wydajność prądową w zależności od stężenia kwasu cytrynowego [20]

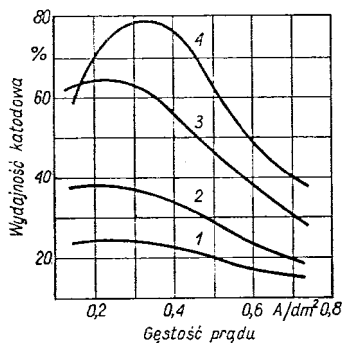
kąpiel podstawowa zawiera Au 10 g/l, pH 4,5, temp. 20°C, mieszanie szyną katodową
stężenie kwasu cytrynowego: 1 — 20 g/l, 2 — 30 g/l, 3 — 40 g/l, 4 — 50 g/l

otrzymać można powłoki zwarte, o barwie żółtej, typowej dla powłok z czystego złota. Z kąpeli zawierającej dodatek IMPEX ZF wydzielać można cienkie, zwarte powłoki złote z połyskiem, wówczas gdy osadzane one były na podłożu wypolerowanym [15].

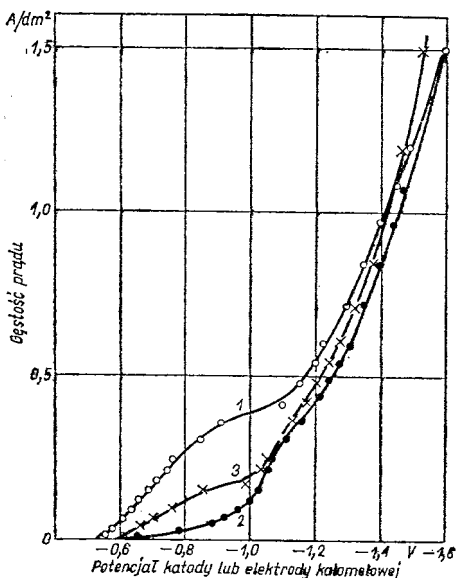
W kąpielach słabo kwaśnych otrzymywanych z cyjanozłocinu potasowego i kwasu cytrynowego oraz jego soli, zgodnie z teorią współdziałania dwóch kompleksów w procesie elektrolitycznego wydzielania złota [11, 12], zwiększenie stężenia cytrynianu (drugiego czynnika kompleksotwórczego) powoduje obniżenie wydajności procesu złocenia. Zaobserwować to można na rys. 16-9, gdzie w mia-

rę zwiększania stężenia cytrynianu w kąpeli, przy zachowaniu stałej wartości pH roztworu, następuje systematyczny spadek wydajności prądowej procesu złocenia.

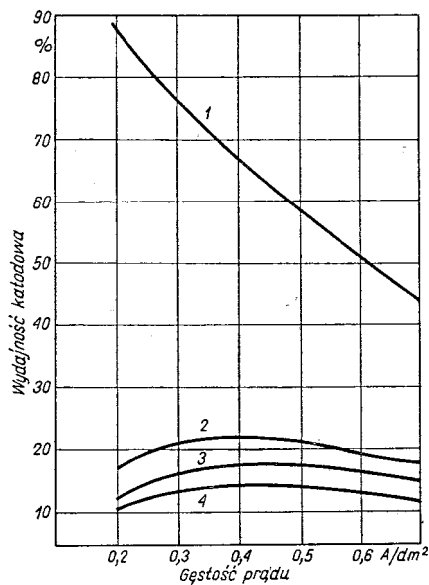
Wydajność prądowa w kąpielach słabo kwaśnych zależy w dużej mierze od pH kąpeli (rys. 16-10). Jest to zrozumiałe, bowiem w tego typu kąpielach wraz z wydzielaniem



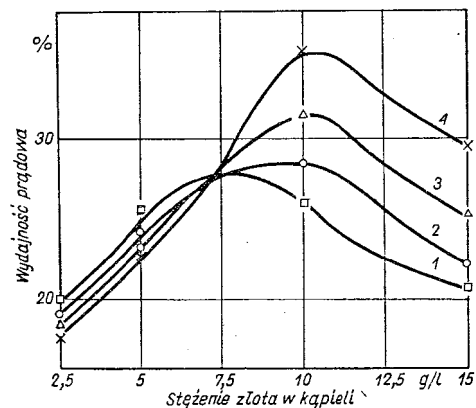
Rys. 16-10. Wpływ gęstości prądu na wydajność katodową procesu złocenia dla poszczególnych wartości pH słabo kwaśnej kąpeli do osadzania czystych powłok złota [20]
wartości pH ustalono przy użyciu kwasu cytrynowego, stężenie złota w kąpeli — 10 g/l, temp. 20°C, mieszanie szyną katodową
wartości pH kąpeli: 1 — 3,2; 2 — 3,5; 3 — 4,0; 4 — 4,5



Rys. 16-11. Przebieg krzywych polaryzacji w kąpeli zawierającej kwas cytrynowy 20 g/l oraz 1 — Ni 1,5 g/l, 2 — Au 10 g/l, 3 — Au 10 g/l i Ni 1,5 g/l
temp. 20°C, pH 4,5 [20]



Rys. 16-12. Zależność wydajności katodowej od stosowanej gęstości prądu w kąpeli do złocenia o składzie Au 10 g/l, kwas cytrynowy 20 g/l oraz od stężenia dodatku zawierającego Ni i Co [22]
temp. 20°C, pH 4,5 mieszanie szyną katodową
stężenie dodatku: 1 — 4 ml/l, 2 — 20 ml/l, 3 — 50 ml/l, 4 — 100 ml/l



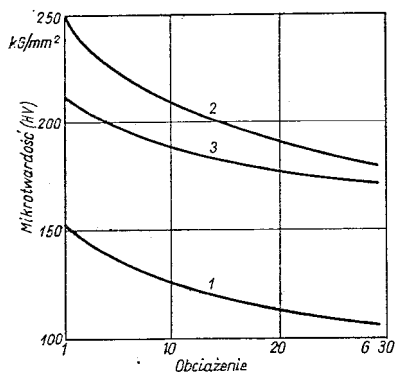
Rys. 16-13. Wpływ stężenia Au w kąpeli na wydajność prądową w temp. 35°C [22]
gęstość prądu: 1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6; 4 — 0,7 A/dm²

złota rozładowują się na katodzie równocześnie jony wodorowe, a jak wiadomo, ich aktywność w elektrolicie maleje wraz ze zwiększaniem pH roztworu.

W kąpeli słabo kwaśnej można również uzyskać powłoki błyszczące o dowolnej grubości. W tym celu dodaje się do omówionej już kąpeli o stężeniu złota 10 g/l kationy róż-

nych metali mniej szlachetnych w postaci specjalnie przygotowanych związków kompleksowych (dodatki IMPEX ZC i IMPEX ZG — produkcji Instytutu Mechaniki Precyzyjnej) [21]. Powstaje przy tym bardzo niskoprotentowy (poniżej 1%) stop złota. Na rys. 16-11 przedstawiono wpływ takiego dodatku na polaryzację katodową. Jak widać, krzywa polaryzacji stopu leży między krzywymi składników. Ze zwiększaniem stężenia dodatku zawierającego nikiel spada szybko wydajność prądowa osadzania złota (rys. 16-12), ale pojawia się połysk. Stężenie złota w kąpeli wywiera również wpływ na wydajność prądową [22], przy czym, jak widać z wykresu na rys. 16-13, nie powinno ono spadać poniżej 7,5 g/l i być większe od 10—12 g/l.

Mikrotwardość powłok błyszczących osadzonych w opisanych kąpielach może być w zależności od zawartości jonu metalu obcego w kąpeli większa o 100% od twardości czystego złota i wynosić dla obciążenia 10 G 130—230 kG/mm² (HV) — rys. 16-14.



Rys. 16-14. Mikrotwardość błyszczących powłok złotych osadzonych z kąpeli słabo kwaśnej o różnym stężeniu nikiel [23]
1 — 0,3 g Ni/l, 2 — 0,6 g Ni/l, 3 — 0,9 g Ni/l,
temp. 20°C, gęstość prądu 0,5 A/dm²

Porowatość powłok błyszczących zależy od ich grubości, przy czym można uzyskać bardzo szczelne powłoki błyszczące, zachowując optymalne parametry osadzania. Pracując w temp. 35°C uzyskuje się szczelne powłoki już przy grubości 0,35 μm.

e. Technologie osadzania powłok złotych

Technologia osadzania powłok złotych rozwijała się równolegle wraz z udoskonalaniem kąpeli do wytwarzania tych powłok. Obecnie

najogólniej podzielić można technologie złocenia na sposoby wytwarzania powłok dekoracyjnych i powłok technicznych.

Technologia osadzania powłok dekoracyjnych

W celach dekoracyjnych osadza się na ogół cienkie powłoki złote w kąpielach do złocenia z połyskiem. W celu zabezpieczenia metalu podłoża (stali, miedzi, mosiądzu itp.) przed korozją stosuje się podwarstwę niklu. Tak więc twarda i błyszcząca powłoka złota jest w tym przypadku typową powłoką dekoracyjną, a powłoką ochronną jest błyszcząca podwarstwa niklu, która dodatkowo nadaje połysk przedmiotom złocionym (ze względu na cienkie warstwy złota, nie przekraczające w tym przypadku 1 μm, powłoka złota dokładnie odzwierciedla połysk podwarstwy niklu).

Złocenie dekoracyjne prowadzić można zgodnie z następującym schematem technologicznym:

- 1) odtłuszczenie w rozpuszczalniku organicznym,
- 2) odtłuszczenie elektrolityczne,
- 3) płukanie w wodzie gorącej,
- 4) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 5) trawienie chemiczne,
- 6) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 7) nikiłowanie z połyskiem,
- 8) płukanie odzyskowe
- 9) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 10) płukanie w wodzie destylowanej,
- 11) złocenie dekoracyjne,
- 12) płukanie odzyskowe I,
- 13) płukanie odzyskowe II,
- 14) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 15) suszenie.

Operacje przygotowawcze (odtłuszczenie i trawienie) prowadzi się w kąpielach konwencjonalnych, opisanych w rozdz. 4b, w zależności od materiału podłoża przedmiotów podlegających złoceniu. Nikiłowanie z połyskiem omówiono w rozdz. 12. Złocenie dekoracyjne prowadzić można w kąpeli słabo kwaśnej, np. w kąpeli IMPEX ZG. Można również na podwarstwie niklu błyszczącego osadzać cienką warstewkę barwnej powłoki złotej w kąpeli cyankowej, dobierając skład kąpeli i parametry osadzania w zależności odżądanego odcienia powłoki.

Opisane operacje technologiczne powinny następować kolejno po sobie, w krótkich odstępach czasu. W praktyce przemysłowej jednak zdarzyć się może, że przedmioty poniklowane z połyskiem nie są przekazywane bezpośrednio do złocenia. Należy wtedy powtórzyć operacje przygotowawcze, stosując w tym celu następujący cykl operacyjny:

- 1) odtłuszczenie elektrolityczne,
- 2) płukanie w wodzie gorącej,
- 3) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 4) nikiowanie aktywacyjne,

i dalej, począwszy od punktu 8, zgodnie z poprzednio podanym schematem przebiegu technologicznego. Odtłuszczenie elektrolityczne powłoki niklowej przeprowadza się w kąpeli o składzie chemicznym i parametrach procesu identycznych jak przy odtłuszczeniu stali (rozdz. 4b), natomiast nikiowanie aktywacyjne — w kąpeli chlorkowej do bezpośrednio nikiowania stali nierdzewnej i kwasoodpornej (rozdz. 12).

Technologia osadzania powłok technicznych

Największe ilości złota dla celów technicznych zużywa się w przemyśle elektroniki półprzewodnikowej do pokrywania przepustów tranzystorowych, azurów do diod, tranzystorów i układów scalonych oraz płytek domieszkowanego monokryształu krzemu (przy produkcji diod energetycznych).

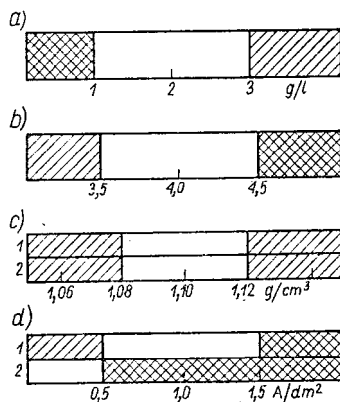
We wszystkich tych przypadkach ze względów funkcjonalnych osadza się powłoki złote o dużej czystości chemicznej, 99,99%. Proces złocenia prowadzi się z reguły w kąpeli obojętnej, zgodnie z następującym schematem technologicznym:

- 1) odtłuszczenie elektrolityczne,
- 2) płukanie w wodzie gorącej,
- 3) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 4) trawienie chemiczne,
- 5) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 6) płukanie w wodzie destylowanej,
- 7) złocenie wstępne,
- 8) płukanie odzyskowe I,
- 9) płukanie odzyskowe II,
- 10) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 11) płukanie w wodzie destylowanej,
- 12) złocenie zasadnicze,
- 13) płukanie odzyskowe I,
- 14) płukanie odzyskowe II,
- 15) płukanie w wodzie bieżącej zimnej,
- 16) suszenie.

Procesy przygotowawcze, tj. odtłuszczenie i trawienie kowaru (stopu Fe-Ni-Co), z którego wykonywane są przepusty tranzystorowe i azury do diod, tranzystorów i układów scalonych, oraz niklu (przed złoceniem płytki krzemowej do diod energetycznych) pokrywane są chemicznie niklem omówiono w rozdz. 4b i 6.





Złocenie wstępne przeprowadzić można w kąpeli IMPEX ZF. Proces ten zapewnia doskonałą przyczepność powłoki złotej do me-

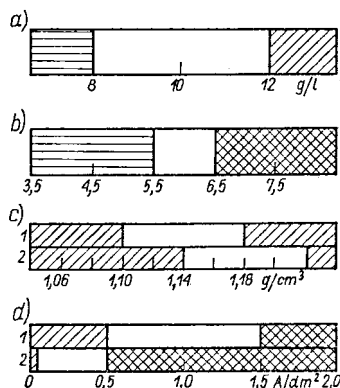
talu podłoża. Ponadto wprowadzenie złocenia wstępnego podyktowane jest koniecznością stosowania kąpeli zaporowej dla zanieczyszczeń metalicznych przeniesionych bądź nie usuniętych podczas obróbki wstępnej. W pierwszym momencie złocenia w kąpeli IMPEX ZF powierzchnia jest aktywowana, a następ-



Rys. 16-15. Parametry technologiczne złocenia wstępnego w kąpeli IMPEX ZF [15]: a) stężenie złota w kąpeli, b) pH kąpeli, c) gęstość kąpeli, d) gęstość prądu

1 — zawieszka, 2 — bęben

 zakres roboczy,
  zakres nieekonomiczny,
  zakres obniżonej wydajności procesu,
  zakres złych powłok



Rys. 16-16. Parametry technologiczne złocenia zasadniczego w kąpeli IMPEX ZN [15] oznaczenia jak na rys. 16-15

nie osadzona zostaje na niej powłoka złota o grubości ok. 0,01—0,05 μm . Na rys. 16-15 zestawiono parametry robocze kąpeli IMPEX ZF.

Złocenie zasadnicze prowadzić można w kąpeli IMPEX ZN. Na rys. 16-16 zestawiono parametry robocze tej kąpeli, przy czym należy zawsze dążyć do takiego ustawienia procesu, aby zagwarantować osadzenie złota ze 100% wydajnością prądową, co m.in. ułatwia również rozliczenie tego metalu.

Technologia tzw. *twardego złocenia*, tj. osadzania stopowych powłok złotych np. z niklem czy kobaltem nie różni się w zasadzie od przedstawionej technologii złocenia dekoracyjnego. Technologię tę stosuje się m.in. do złocenia ścieżek obwodów drukowanych oraz wszelkiego rodzaju styków, przy czym w każdym przypadku, gdy podłożem jest miedź lub jej stopy, stosuje się zawsze podwarstwę niklu.

f. Urządzenia i specjalne oprzyrządowanie

Urządzenia i oprzyrządowanie do złocenia technicznego i dekoracyjnego niczym nie różnią się w zasadzie od klasycznych rozwiązań. Wyjątkiem jest tzw. selektywne złocenie azurów do diod, tranzystorów i układów scalonych.

Złocenie pewnych określonych stref azurów do przyrządów półprzewodnikowych koniecz-

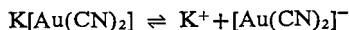
ne jest ze względu na specyficzną technikę montażu elementów półprzewodnikowych. Złoto w tym przypadku jest czynnikiem wiążącym trwale krzemowy kryształ półprzewodnikowy z obudową przyrządu półprzewodnikowego. Zapewnia ono nie tylko odpowiednią wytrzymałość połączenia, ale także bardzo mały opór przejścia złącza.

Technika galwanicznego osadzania powłok złotych na azurach do diod, tranzystorów i układów scalonych dość znacznie odbiega od metod klasycznych. Przy selektywnym złoceniu tych elementów stosuje się technikę (rys. 16-17), zgodnie z którą gorąca kąpiel tryska pod ciśnieniem poprzez platynowe dysze (będące w tym układzie anodami) na wybrane fragmenty powierzchni azurów (pozostałe fragmenty powierzchni chronione są specjalnymi maskami). Włączony automatycznie podczas natrysku prąd o gęstości 20—50 A/dm^2 powoduje osadzenie szczelnej i drobnokrystalicznej powłoki złotej o grubości ok. 1 μm w ciągu 10 s.

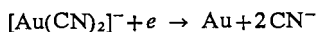
g. Materiały

Składniki kąpeli i ich rola w procesie złocenia

Dwucyjanozłocin potasowy $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ jest podstawową solą metalu stosowaną przy złoceniu galwanicznym. W roztworze wodnym kompleks ten dysocjuje



a w procesie elektrodowym na katodzie złoto wydzielane jest bezpośrednio z anionu, zgodnie z reakcją

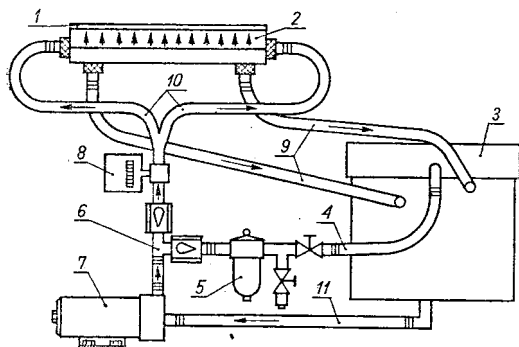


Ze względu na dużą trwałość anionu $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($K = 5,0 \cdot 10^{-39}$) możliwe jest również zakwaszenie wodnego roztworu dwucyjanozłocinu potasowego do wartości pH ok. 3,0, bez obawy jego rozkładu, co wykorzystano w przypadku słabo kwaśnych kąpeli, pracujących w zakresie wartości pH 3,5—5,0.

Dwucyjanozłocin potasowy sporządza się na ogół elektrolitycznie, rozpuszczając złoto w wodnym roztworze cyjanku potasowego (20-proc. roztwór KCN, wolny od jonów Na^+) przy następujących parametrach pracy: napięciu 6—8 V i temp. 60—70°C. Z tak otrzymanego roztworu krystalizuje bezwodna sól dwucyjanozłocinu potasowego.

Dwucyjanozłocin potasowy sporządzić można również chemicznie następująco:

a) rozpuszcza się złoto metaliczne w wodzie królewskiej,



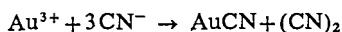
Rys. 16-17. Zasada działania urządzenia do selektywnego złocenia pasków azurów — cykl złocenia (w cyklu wymiany paska kąpeli przepompowywana jest poprzez filtr 5 i przewód 4 bezpośrednio do zbiornika) [24]

1 — maska, 2 — urządzenie natryskujące, 3 — zbiornik z kąpielą, 4 — przewód odprowadzający kąpiel z filtra do zbiornika, 5 — filtr, 6 — zespół elektrozaworów, 7 — pompa, 8 — regulator ciśnienia, 9 — przewód odprowadzający kąpiel z natryskiwacza do zbiornika, 10 — przewód doprowadzający kąpiel do pompy, 11 — przewód doprowadzający kąpiel do pompy

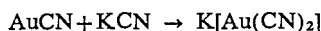
b) odparowuje i uzyskany roztwór $H[AuCl_4]$ zadaje amoniakiem, wytrącając tzw. piorunian złota $Au_2C_2N_2O_2$,

c) piorunian złota należy rozpuścić w wodnym roztworze cyjanku potasowego; proces rozpuszczania piorunianu złota w cyjanku potasowym przebiega dwuetapowo.

W pierwszym etapie reakcji trójwartościowe złoto ulega redukcji do jednowartościowego



natomiast w etapie drugim tworzy się zespolony związek złota jednowartościowego



Z otrzymanego roztworu dwucyjanozłocinu potasowego związek ten w postaci soli otrzymać można przez krystalizację.

W kraju produkuje się dwucyjanozłocin potasowy o specjalnym stopniu czystości (sp. cz.) dla potrzeb elektroniki. Sól ta, zgodnie z ZN-73(MPCh)POCh-28, musi zawierać minimum 99,8% $K[Au(CN)_2]$.

Cyjanki metali alkalicznych. Wolny cyjanek w alkalicznych kąpielach do złocenia stabilizuje kompleks złota na pierwszym stopniu utlenienia (cyjanozłocin) w procesie elektrolitycznego wydzielania metalu z tego kompleksu i umożliwia rozpuszczanie anod złotych podczas elektrolizy (w przypadku gdy proces anodowy prowadzony jest przy użyciu anod rozpuszczalnych).

W każdej prawidłowo pracującej kąpielii cyjankowej (w zależności od jej rodzaju) musi być utrzymywane stężenie wolnego cyjanku powyżej stężenia minimalnego, określonego dla każdej kąpielii. W przypadku gdy stężenie wolnego cyjanku w pobliżu anody jest za małe, tworzy się na powierzchni anody warstwa pasywna, składająca się z trudno rozpuszczalnego cyjanku złotawego, która hamuje proces rozpuszczania tej elektrody, uniemożliwiając przechodzenie zespolonych jonów cyjankowych złota do kąpielii, w wyniku czego kąpiel ubożeje w podstawową sól metalu wydzielającego się na katodzie.

Węglany metali alkalicznych. W cyjankowych kąpielach do złocenia wskutek działania czynników atmosferycznych tworzą się węglany. Zbyt duże ich stężenie w kąpielii jest niekorzystne, powodować może bowiem wydzielanie powłok szorstkich i porowatych. Ograniczona ich ilość wywiera jednak pozytywny wpływ, zwłaszcza na przewodność elek-

tryczną i zdolność krycia kąpielii, z tego też względu czasami wprowadza się je specjalnie do kąpielii świeżo sporządzanej.

Kwas fosforowy i jego sole. Związki kwasu fosforowego znalazły zastosowanie do sporządzania wszystkich typów kąpielii do złocenia. W alkalicznej kąpielii cyjankowej spełniają one rolę soli przewodzących, wpływają jednak również na strukturę wydzielanych powłok złotych. Na przykład dodatek do kąpielii cyjankowej fosforanu sodowego powoduje wydzielanie powłok złotych o odcieniu bardziej żółtym.

Związki kwasu fosforowego znalazły jednak najszersze zastosowanie przy sporządzaniu kąpielii obojętnych (neutralnych). Jak wiadomo, w tym zakresie wartości pH kąpielii fosforany są silnymi buforami. Kąpiele obojętne otrzymywane ze związków kwasu fosforowego opracowano na specjalne zapotrzebowania przemysłu elektroniki półprzewodnikowej do osadzania powłok złotych o dużej czystości chemicznej, rzędu 99,99%.

Socha i in. wprowadzili do tego typu kąpielii mieszaninę dwóch polifosforanów o dużej czystości chemicznej — sześciometafosforanu i trójfosforanu sodowego — która w kąpielii tej spełnia ważną rolę (str. 295). Mieszanina podanych polifosforanów sodowych wchodzi m.in. w skład dodatku IMPEX ZN.

Kwas cytrynowy i jego sole — cytryniany — stosuje się zarówno w alkalicznych (bezcjankowych) jak i obojętnych oraz słabo kwaśnych kąpielach do złocenia otrzymywanych z dwucyjanozłocinu potasowego.

W kąpielach do złocenia cytryniany spełniają rolę drugiego czynnika kompleksującego jony złotawe, kompleksują jony metali ciężkich, zwłaszcza grupy żelaza, są solami buforującymi oraz przewodzącymi.

W obecności cytrynianów może zachodzić wymiana z anionami CN^- w kompleksie cyjankowym złota, dzięki czemu powstają nowe związki zespolone typu mieszanego, trwałe przy mniejszych wartościach pH.

Metale grupy żelaza wprowadza się do słabo kwaśnych kąpielii do złocenia — wg technologii Instytutu Mechaniki Precyzyjnej (IMPEX ZC, IMPEX ZG) — w postaci cytrynianowych kompleksów tych metali.

Jedną z ważniejszych roli, jaką spełnia cytrynian w słabo kwaśnej kąpielii do złocenia, jest jego działanie buforujące w technologicznym zakresie wartości pH kąpielii. Jak wiadomo, w kąpielach słabo kwaśnych wraz z wydzielaniem stopu złoto-nikiel czy złotokobalt biegnie równolegle druga reakcja elek-

1) W stanie suchym jest związkiem wybuchowym.

trudowa — wydzielanie gazowego wodoru — w wyniku czego przestrzeń przykatodowa uubożeje w jony wodorowe. Zapobieganie zmianom wartości pH (w pewnych granicach) w przestrzeni przykatodowej jest zadaniem, jakie spełniają cytryniany w słabo kwaśnej kąpieli do złocenia.

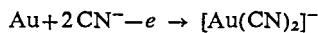
Cytrynian potasowy lub sodowy w kąpielach do złocenia jest również solą przewodzącą. Związek ten polepsza rozkład gęstości prądu na elementach złoczonych, a więc polepsza głębokość kąpeli.

Anody i proces anodowy

Rozpuszczalne anody złote pracować mogą przy złoceniu galwanicznym tylko w alkalicznych kąpielach cyjankowych. Kąpiele te z tego względu, co jest ich zaletą, nie wymagają okresowego uzupełniania solami złota. Mają one również wiele wad głównie te, że trudno jest zbilansować proces anodowy i katodowy. Wydajność anodowa bowiem zależy od takich czynników jak skład kąpeli, stopień czystości anod złotych oraz od parametrów osadzania powłok złotych, głównie temperatury i gęstości prądu. Również wydajność katodowa zależy od tych samych czynników, nie zawsze jednak w takim samym stopniu.

Obecnie coraz częściej w procesach złocenia galwanicznego stosuje się anody nierozpuszczalne. Związane jest to z częstym stosowaniem w przemyśle, i to zarówno w celach dekoracyjnych jak i technicznych, kąpeli słabo kwaśnych i obojętnych, w których, jak wiadomo, złoto nie ulega roztwarzaniu w procesie anodowym. Początkowo w charakterze anod nierozpuszczalnych stosowano stal kwasoodporną typu 18/8 (np. 1H18N9), zawierającą 18% chromu i 9% niklu, obecnie jednak do tego celu stosuje się głównie platynowany tytan. Metodę platynowania tytanu omówiono w rozdz. 15.

W alkalicznej kąpieli cyjankowej pracującej z anodami rozpuszczalnymi w wyniku reakcji anodowej

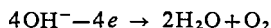


powstaje zespolony anion dwucyjanozłocinyowy będący podstawowym składnikiem kąpeli do złocenia.

W słabo kwaśnych i obojętnych, a niekiedy również w alkalicznych, kąpielach pracuje się z anodami nierozpuszczalnymi. Anody takie z założenia muszą znajdować się w stanie pasywnym, co umożliwia zachodzenie na ich powierzchni różnych procesów utleniania składników kąpeli, jak np. związków organicznych czy wolnych cyjanków (w przypadku alkalicznej kąpeli cyjankowej) zgodnie z reakcją



może również wywiązywać się tlen



h. Wady powłok złotych i przyczyny ich powstawania

Wady powłok złotych osadzanych w alkalicznych kąpielach cyjankowych w celach dekoracyjnych i przyczyny ich powstawania zestawiono w tabl. 16-3.

Wady powłok technicznych nie zawsze można, jak w przypadku powłok dekoracyjnych, określić tylko na podstawie badań wizualnych. Do wad powłok technicznych zalicza się np. zbyt dużą ich porowatość, za małą twardość, zbyt dużą ścieralność, a w przypadku osadzania technicznych powłok o dużej czystości chemicznej dla potrzeb przemysłu półprzewodników — niewłaściwą strukturę powłok, uniemożliwiającą prawidłowe przeprowadzanie procesów montażowych elementów pół-

Tablica 16-3. Wady powłok złotych oraz przyczyny ich powstawania

Wada powłoki	Przyczyna powstawania
Powłoki ciemne, kruche	za duża katodowa gęstość prądu dla danego stężenia złota w kąpieli
Blady odcień powłoki	za małe stężenie złota w kąpieli; za niska temperatura; za mała katodowa gęstość prądu
Czerwonawy odcień powłoki	za duże stężenie złota w kąpieli; za wysoka temperatura; za duża katodowa gęstość prądu; kąpiel zanieczyszczona jonami miedzi
Zielonkawy odcień powłoki	kąpiel zanieczyszczona solami srebra
Pasywowanie się anod. Szybki ubytek złota z kąpeli	za duża anodowa gęstość prądu; za małe stężenie wolnych cyjanków
Ciemnobrunatny kolor kąpeli	za małe stężenie KCN w roztworze lub obecność NaCN w kąpieli w postaci zespolonej soli złota

przewodnikowych do złożonych obudów urządzeń półprzewodnikowych. Wady powłok złotych w tym aspekcie omówiono w monografii [3].

i. Usuwanie powłok wadliwych

Powłoki złote, w zależności od rodzaju metalu podłoża, usuwa się bądź to w dość stężonym roztworze cyjanku potasowego, bądź też w stężonym roztworze kwasu siarkowego.

Ze stopów żelaza oraz z podwarstwy niklu usuwa się cienkie powłoki złote w roztworze cyjanku potasowego (wolnym od jonów sodowych) o stężeniu 50 g/l, dodając kroplami 30-proc. wodę utlenioną tak, aby na powierzchni pojawiły się pęcherzyki gazu (tlenu). Zamiast wprowadzania wody utlenionej do roztworu cyjanku potasowego można prowadzić proces rozpuszczania złota w tym roztworze elektrolitycznie w procesie anodowym przy takich gęstościach prądu, dla których obserwuje się już na powierzchni wywiązywanie gazowego tlenu.

Proces elektrolitycznego roztwarzania złota prowadzić można również w kąpeli żelazocyjankowej o składzie

Składniki kąpeli, g/l	
żelazocyjanek potasowy $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	50
cyjanek potasowy KCN	15—20
węglan potasowy K_2CO_3	10

Parametry pracy	
temperatura, °C	40—50
napięcie, V	3—4
pH kąpeli	9

Z miedzi i jej stopów usuwa się powłoki złote w stężonym roztworze kwasu siarkowego ($d = 1,84$) z dodatkiem gliceryny 10 ml/l. Proces prowadzi się elektrolitycznie, anodowo, przy napięciu 3 V, stosując katody z ołowiu. W czasie procesu roztwarzania złoto wypada z roztworu w postaci brązowej zawiesiny, opadającej powoli na dno zbiornika. Proces

usuwania powłoki złotej można uznać za zakończony w momencie spadku natężenia prądu do wartości zerowej (odsłonięta powierzchnia miedzi względnie jej stopu w tym momencie ulega całkowitej pasywacji). W opisanym metodzie straty metalu podłoża są tak minimalne, że prawie niedostrzegalne. Ważne jest, by złożone przedmioty (uprzednio dokładnie odtłuszczone) były wprowadzane do kąpeli w stanie całkowicie suchym.

Koszty osadzania powłok złotych oraz ceny złota podano w tabl. 15-2.

Literatura

- Zastawniak F.: *Złotnictwo i probiernictwo*. Warszawa. WPL 1956.
- Pourbaix M.: *Wykłady z korozji elektrochemicznej*. (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.
- Socha J.: *Złocenie galwaniczne*. Warszawa. Wyd. IMP 1979.
- Brugnatelli L.: *Annali di Chimica (Pavia)* 1800, 18, 153—171.
- Patent 8847 (1840), GB.
- Socha J., Safarzyński S.: *Ochrona Zabytków* 1976, 29, 4, 334—338.
- Socha J.: *Biul. IMP* 1972, 18, 6, 40—50.
- Łajner W. I., Kudriawcew N. T.: *Podstawy galvanostegii* (tł. z ros.). Warszawa. PWT 1960.
- Dettner H. W., Elze J.: *Handbuch der Galvanotechnik*. Berlin. Carl Hanser Verlag 1966.
- Robert J. J.: *Galvano-Organ* 1976, 461, 33—36.
- Socha J., Żak T.: *Prace IMP* 1962, 10, 37, 1—6.
- Żak T.: *Galvanotechnik Oberfläche* 1966, 7, 9, 210—219.
- Inglot B., Daroszevska M., Socha J.: *Powłoki Ochronne* 1982, 1—2, 2—7.
- Socha J., Safarzyński S., Daroszevska M.: *Powłoki Ochronne* 1975, 3, 3—13.
- Socha J., Safarzyński S.: *Powłoki Ochronne* 1976, 1, 18—21.
- Socha J., Borkowska D., Dziuka L., Safarzyński S.: *Powłoki Ochronne* 1976, 2, 27—32.
- Socha J., Borkowska D., Dziuka L., Safarzyński S.: *Powłoki Ochronne* 1976, 2, 22—26.
- Patent 1314288 (1962), FR.
- Patent 922098 (1963), GB.
- Socha J., Żak T.: *Prace IMP* 1965, 13, 48, 1—8.
- Patent 62186 (1971), PL.
- Socha J., Żak T.: *Prace IMP* 1967, 15, 2, 1—9.
- Socha J., Żak T.: *Prace IMP* 1966, 14, 2, 1—5.
- Dziuka L.: *Powłoki Ochronne* 1976, 1, 22—25.

Rozdział 17

Żelazowanie

dr inż. Stanisław Bagdach

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne żelaza	305
b. Własności elektrochemiczne żelaza	306
c. Zastosowanie powłok żelaznych	306
d. Typy kąpeli i technologia osadzania powłok	306
Kąpiel chlorkowa	306
Kąpiel siarczanowa	307
Kąpiel fluoroboranowa	307
e. Technologia żelazowania	307
f. Urządzenia	308
Literatura	308

a. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne żelaza

Żelazo jest metalem powszechnie występującym w przyrodzie w postaci tlenków, tlenków uwodnionych, mieszanych tlenków-wodorotlenków itp. Tworzy stopy z innymi metalami oraz z węglem i krzemem, które to składniki w znacznym stopniu zmieniają własności fizykochemiczne otrzymywanych w ten sposób żeliw i stali. Własności stali można dalej zmieniać poprzez obróbkę cieplną. Szczególną cechą żelaza jest tworzenie stopów z wodorem, który w postaci atomowej wnika do

sieci krystalograficznej, zwiększając twardość i wytrzymałość na rozciąganie, a jednocześnie powodując spadek plastyczności (występowanie kruchości wodorowej) i wzrost naprężeń własnych. Powłoki galwaniczne żelazne wykazują z reguły mniejsze lub większe nawodnienie, które można w znacznej mierze usunąć przez ich wygrzewanie w temp. 175—205°C, w ciągu 10—15 min. Obróbka cieplna przez 30 min w temp. 480—540°C powoduje przejście żelaza w stan wyżarzony (miękki).

Wytrzymałość powłok żelaznych na rozciąganie waha się w granicach 309—480 MPa, ich twardość *HV* wynosi 150—400 kG/mm² (tabl. 17-1), a plastyczność 5—25% w zależności od

Tablica 17-1. Niektóre ważniejsze chemiczne, fizyczne i mechaniczne własności żelaza

Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartościowość	Równoważnik elektrochemiczny g/(A · h)	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe kJ/(kg · °C)	Współczynnik rozszerzalności cieplnej °C ⁻¹	Przewodność elektryczna właściwa S/m	Twardość <i>HBY</i>	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
26	55,847 ±0,003	II, III, (VI, VIII)*	Fe ²⁺ 1,042 Fe ³⁺ 0,695	7,87	1535	0,460	11,7 · 10 ⁻⁶	1,03 · 10 ⁷	150— —350	250,07	Fe → Fe ²⁺ + 2e -0,44

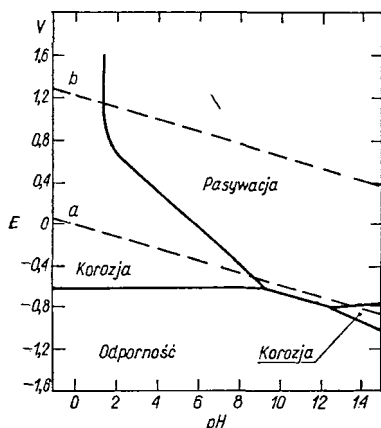
*) Pojedyncze przypadki występowania.

stopnia nawodorowania (z reguły z galwanicznych kąpeli gorących otrzymuje się powłoki żelazne o niższym stopniu nawodorowania).

b. Własności elektrochemiczne żelaza

Mała odporność korozyjna żelaza nie predysponuje tego metalu jako materiału na powłoki ochronne przed korozją.

Żelazo koroduje w różnym stopniu i z różną szybkością zależnie od środowiska, w którym się znajduje, i postaci krystalicznej. Na rys. 17-1 przedstawiono przykładowo zachowanie



Rys. 17-1. Obszary korozji, odporności i pasywacji żelaza w temp. 25°C przy założeniu, że warstwa pasywna jest zbudowana z Fe_2O_3 [1]

wanie się żelaza w wodzie w zależności od pH i potencjału. Górna, powyżej 0 V, część wykresu odnosi się do środowisk utleniających, dolna — do redukujących; prawa strona wykresu dotyczy środowisk alkalicznych, lewa — kwaśnych. Obszar pomiędzy liniami a i b jest obszarem termodynamicznej trwałości wody pod ciśnieniem 1013 hPa. Z wykresu tego wynika — co znane jest powszechnie — że żelazo najłatwiej koroduje w środowiskach utleniających kwaśnych, w środowiskach zaś utleniających alkalicznych i redukujących korozja występuje w daleko mniejszym stopniu lub wcale. Należy jednak zaznaczyć, że w środowiskach redukujących żelazo jest odporne na korozję, a w środowiskach utleniających alkalicznych metal ulega pasywacji.

c. Zastosowanie powłok żelaznych

Poprzednio już wspomniano o nieprzydatności powłok żelaznych do ochrony przed korozją. Jednak wyroby z żelaza, stali czy żeliwa są

pokrywane innymi powłokami dla uzyskania większej odporności wyrobu na korozję. Tym niemniej elektrolityczne żelazowanie znalazło zastosowanie do celów specjalnych: w galwanoplastyce (galwanotypii), przy regeneracji części stalowych oraz do pokrywania miedzianych grotów lutownic, aby zapobiec wzajemnej dyfuzji lutowia i miedzi.

Czyniono próby osadzania powłok żelaznych z kąpeli zawierających węgiel koloidalny lub rozpuszczone substancje organiczne, aby uzyskać powłoki z wtrąceniami węgla i następnie przez obróbkę cieplną uzyskać powłoki stalowe. Jak dotychczas próby takie zakończyły się niepowodzeniem, tj. nie udało się przeprowadzić wtrąceń węglowych w roztwór stały żelazo-węgiel w temperaturach poniżej temperatury topnienia żelaza.

d. Typy kąpeli i technologia osadzania powłok

Składniki kąpeli i parametry pracy podano w stosowanych zakresach, przy czym w większości przypadków kąpiele te mogą pracować przy parametrach skrajnych bez większych różnic zarówno w przewodzeniu kąpeli, jak i we własnościach otrzymywanych powłok.

Powyższe stwierdzenie nie oznacza jednak, że kąpiele mogą pracować bez kontroli. Należy utrzymywać wybrane z możliwych parametry w miarę możliwości ściśle, aby nie zakłócać równowagi kąpeli zmianami składu lub warunków pracy.

Wyższa temperatura kąpeli umożliwia, jak wiadomo, stosowanie większych stężeń i gęstości prądu. Niekiedy jednak właśnie niższa temperatura jest pożądana, np. przy galwanoplastyce na modelach woskowych.

Kąpiel chlorkowa

Kąpiel chlorkowa jest najczęściej stosowaną kąpielą do żelazowania ze względu na możliwość wykorzystania dużych gęstości prądu, a więc dużej szybkości osadzania powłok oraz uzyskiwania dobrych ich własności (plastyczności, gładkości, wytrzymałości).

Skład kąpeli i parametry pracy są następujące:

Składniki kąpeli, g/l	
chlorek żelazawy $FeCl_2 \cdot 2H_2O$	300—450
chlorek wapniowy $CaCl_2$	150—190

Parametry pracy	
temperatura, °C	co najmniej 88
pH kąpeli	1,2—1,8
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	
bez mieszania	2—8
z mieszaniem	do 20

W celu przygotowania kąpeli składniki rozpuszcza się w odpowiedniej ilości wody, ogrzewa do temp. 65°C i zmniejsza pH do wartości 0,8—1,0, dodając stężony kwas solny. Następnie do kąpeli wrzuca się kilka kłębków doskonale odtłuszczonej waty stalowej (dla zredukowania Fe^{3+} do Fe^{2+}) i dodaje węgiel aktywny Carbopol H ok. 5 g/l. Gdy pH kąpeli zwiększy się do przepisanej wartości [1, 2], należy ją przefiltrować.

Wydajność kąpeli maleje ze spadkiem pH, wzrasta zaś z podwyższeniem temperatury. W temperaturze poniżej 88°C powłoki wykazują znaczne naprężenia, mogą pękać i łuszczyć się.

Przy stosowaniu kąpeli chlorkowych konieczny jest sprawnie działający wyciąg przy wannie.

Kąpiel siarczanowa

W przypadkach gdy nie ma potrzeby stosowania dużych szybkości pokrywania i pożądana jest praca w niższych temperaturach zaleca się stosowanie kąpeli siarczanowych.

Przykładowo, w powłokach otrzymywanych z kąpeli siarczanowej, przy katodowej gęstości prądu 4 A/dm², w temp. 32°C naprężenia są takie, jak w kąpeli chlorkowej w temp. 88°C. Naprężenia w powłoce zmniejszają się ze wzrostem temperatury. Na przykład w temp. 32°C otrzymuje się powłoki o na-

Tablica 17-2. Składniki i parametry pracy kąpeli siarczanowych

	Kąpiele		
	siarczanowa	siarczanowo-amonowa	siarczanowo-chlorkowa
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
siarczan żelazawy $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	240	—	250
siarczan żelazawo-amonowy $FeSO_4 \cdot (NH_2)_2SO_4$	—	245—360	—
chlorek żelazawy $FeCl_2 \cdot 2H_2O$	—	—	36
chlorek amonowy NH_4Cl	—	—	20
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura, °C	32—65	23—65	27—70
pH	2,5—2,8	2,8—3,0	ok. 3,5
katodowa gęstość prądu, A/dm ²			
w temp. 23°C	—	do 2	do 2
32°C	do 4	—	—
65°C	do 10	do 10	do 10
pożądane poruszanie katodą		—	konieczne poruszanie katodą

prężeniach 138—188 N/mm², a w temp. 65°C — 49—64 N/mm².

Podobnie jak w przypadku kąpeli chlorkowej wydajność procesu maleje wraz ze spadkiem pH. Na przykład przy pH 1,2 wydajność wynosi mniej niż 10%, 50—60% przy pH 2,0, a 85—90% przy pH 2,8.

Dodatek soli amonowych powoduje zmniejszenie naprężeń w powłoce i umożliwia pracę przy pH 3,0. Jednocześnie dodatek ten zwiększa twardość powłok.

W tablicy 17-2 podano stosowane kąpiele siarczanowe.

Kąpiel fluoroboranowa

Kąpiel fluoroboranowa jest najłatwiejsza do prowadzenia. Pracuje praktycznie bez zakłóceń z uwagi na obecność fluoroboranów działających kompleksująco również w przypadku jonu Fe^{3+} . Uzyskuje się z niej powłoki praktycznie bez naprężeń i dlatego jest chętnie stosowana w poligrafii przy wyrobie galwanotypów.

<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
fluoroboran żelazawy $Fe(BF_4)_2$	225
w tym Fe	55
chlorek sodowy NaCl	10

<i>Parametry pracy</i>	
temperatura, °C	57—63
pH kąpeli	3,0—3,4
napięcie, V	6—2
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	2—9
stosunek powierzchni anody do katody	1:1

e. Technologia żelazowania

Kąpiele do żelazowania są łatwe do obsługi. Otrzymuje się je ze związków żelaza dwuwartościowego i dlatego są niezbyt trwałe wskutek stosunkowo łatwego utleniania się żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego. W kąpeli galwanicznej jest to w pewnym niewielkim zakresie korzystne, gdyż rozpuszczony jon żelazowy działa jako depolaryzator i zmniejsza ilość wydzielanego wodoru, a tym samym ogranicza występowanie pittingu. Niestety większe ilości związków żelazowych zwłaszcza przy większych wartościach pH (dla kąpeli chlorkowych powyżej 2,0—2,2, dla siarczanowych 2,8) stają się nierozpuszczalne i wytrącają się w postaci wodorotlenku żelazowego $Fe(OH)_3$, który staje się przyczyną chropowatości i przypalania powłok.

W zasadzie trudne jest zabezpieczenie przed utleniającym działaniem powietrza. Pewną pomocą może być pokrycie powierzchni kąpeli

plywakami szklanymi lub z tworzyw sztucznych, co przy zachodzącej na katodzie reakcji redukcji może spowodować stan równowagi, przy czym stężenie jonów Fe^{2+} będzie utrzymywane na poziomie korzystnym dla hamowania pittingu.

Z reguły jednak stężenie jonów Fe^{2+} przekracza stężenie dopuszczalne i powstający osad należy odfiltrowywać. Dlatego w kąpielach do żelazowania pożądana jest ciągła filtracja. Warunkiem niezbędnym jest jednak, aby filtr nie tłoczył powietrza, gdyż sprzyja to powstawaniu nowych ilości niepożądanych jonów żelazowych. Osad wodorotlenku żelazowego jest galaretowaty i łatwo zatyka filtry. Stąd konieczne jest okresowe dodawanie flokulantów do kąpeli dla utrzymania niezbędnej szybkości filtrowania. Dla kąpeli siarczanowych i chlorkowych odpowiednie są flokulanty krzemionkowe.

W przypadku braku ciągłej filtracji należy stosować głębokie wanny, aby umożliwić osiadanie szlamu. Wówczas konieczna jest duża ostrożność w pracy, by nie wzburzyć osadu z dna wanny.

Szlam powstaje również z anod. Dlatego zaleca się stosowanie anod z czystego żelaza (żelazo Armco), w przypadku którego powstają mniejsze ilości szlamu. Pożądane jest stosowanie worków anodowych. Worki bawełniane ulegają względnie szybkiemu zniszczeniu, a produkty rozkładu celulozy szkodliwie wpływają na pracę kąpeli. Dla kąpeli pracujących w temp. 45—50°C nadają się worki z tkaniny PCW, dla wyższych temperatur z tkaniny szklanej (z wyjątkiem kąpeli

fluoroboranowej) lub poliestrowe (np. z torle-
nu). Niekiedy stosuje się tkaniny azbestowe.

f. Urządzenia

Urządzenia wannowe do prowadzenia procesu żelazowania w zasadzie nie różnią się od typowych urządzeń stosowanych dla innych procesów kwaśnych (ewentualnie na gorąco). Przy pracy kąpeli do temp. 35°C można stosować wanny z twardego polichlorku winylu, stalowe z wykładziną PCW. W wyższych temperaturach (40—60°C) używa się wanień z polipropylenu lub stalowych z wykładziną z tego materiału. Do kąpeli gorących, pracujących powyżej 60°C, stosuje się wanny stalowe, stalowe z wykładziną gumową (najlepiej również zewnętrzna, co jest ważne zwłaszcza dla kąpeli chlorkowych i siarczanowo-chlorkowych) lub z polichlorku winylidenu.

Wanny powinny być wentylowane, a materiał na instalację wentylacyjną musi być odporny na działanie kwasów siarkowego, solnego i fluoroborowego. Wszystkie te wymagania spełnia twardy polichlorek winylu (PCW).

Literatura

1. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej. (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.
2. Metal Finishing. Guidebook and directory. Vol 48. New York. Metal and Plastic Publications 1980.

Rozdział 18

Kobaltowanie i indowanie

doc. dr hab. Jan Socha, prof. dr hab. inż. Tadeusz Zak

a. Kobaltowanie	309
Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne kobaltu oraz zastosowanie powłok kobaltowych	309
Własności elektrochemiczne kobaltu	310
Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu	310
Literatura	311
b. Indowanie	311
Własności chemiczne i fizyczne indu oraz zastosowanie powłok indowych	311
Własności elektrochemiczne indu	311
Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu	311
Literatura	313

a. Kobaltowanie

Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne kobaltu oraz zastosowanie powłok kobaltowych

Kobalt ma własności podobne do własności innych pierwiastków triady żelaza (ósma grupa układu okresowego), a mianowicie żelaza, a przede wszystkim niklu. Ma jednak znacznie wyższą temperaturę Curie (1120°C) niż żelazo (768°C) i nikiel (360°C). Jest to srebrzystobiały metal, bardziej trwały i ciągliwy od żelaza, ale o słabszych własnościach ferromagnetycznych (tabl. 18-1). Stosowany jest ja-

ko składnik stopowy stali oraz stopów odpornych na korozję. Wytwarzać z niego można antykorozyjne powłoki ochronne.

Elektrolitycznie kobalt po raz pierwszy osadził Böttger w 1842 r. Odporność korozyjna powłok tego metalu zależy od wzajemnego stosunku postaci heksagonalnej (α) i sześcienną (β); w zależności od warunków elektrolitycznego osadzania kobaltu otrzymać można przewagę postaci α lub β . Zastosowanie powłok kobaltowych, pomimo ich większej od niklu twardości i odporności korozyjnej w niektórych ośrodkach, jest ograniczone ze względów

Tablica 18-1. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne kobaltu i indu

Pierwiastek	Liczba atomowa	Masa atomowa	Wartościowość	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia, °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg·°C)	Przewodność elektryczna właściwa $\mu\text{S}/\text{m}$	Równoważnik elektrochemiczny g/(A·h)	Twardość		Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Potencjał normalny V
									HV	HB		
Co	27	58,93	II, III, IV	8,9	1495	0,452	w temp. 20°C 16,03	Co ⁺ 2,1986 Co ²⁺ 1,0993 Co ³⁺ 0,7329	320	125	68	Co \rightleftharpoons Co ²⁺ + 2e -0,277
In	49	114,82	I, II, III	7,30	156,6	0,239	w temp. 0°C 11,95	In ³⁺ 1,4281	—	—	—	In \rightleftharpoons In ³⁺ + 3e -0,34

1) produkcyjnych — bardziej skomplikowane w stosunku do soli niklu są chemiczne metody wytwarzania soli kobaltu,

2) technologicznych — dużo trudniej jest osadzić technicznie dobre powłoki kobaltu niż niklu,

3) ekonomicznych — cena kobaltu jest dużo wyższa niż niklu.

Powłoki kobaltowe znajdują jednak niekiedy zastosowanie praktyczne, np. w przemyśle elektronicznym, ze względu na dobre własności magnetyczne, czy też w przemyśle metalowym — przy pokrywaniu części maszyn i urządzeń narażonych na ścieranie.

Masa powłoki o grubości 1 μm osadzonej na powierzchni 1 m^2 wynosi 8,7 g.

Własności elektrochemiczne kobaltu

Własności elektrochemiczne kobaltu nie różnią się w zasadzie od własności niklu. Obszary korozji, odporności i pasywacji kobaltu i niklu (rozdz. 12) są prawie identyczne. Kobalt w stosunku do niklu wykazuje jednak mniejszą podatność na pasywację.

Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu

Z nielicznych stosunkowo kąpeli do kobaltowania należy wymienić przede wszystkim kąpiel do osadzania plastycznych i dobrze przyczepnych powłok, a mianowicie siarczanową. Wydajność prądowa kąpeli zależy w dużym stopniu od gęstości prądu, tj. spada stosunkowo szybko ze wzrostem gęstości prądu (przy 4 A/dm^2 — 100%, przy 10 A/dm^2 — 95%), co powoduje dobrą wgłębność kąpeli. Ze względu na pracę przy dużych gęstościach prądu nieco mniejsza jest potrzeba korekty pH niż w przypadku kąpeli nikielowych. Dawniej do sporządzania kąpeli zalecano podwójną sól kobaltową — siarczan amonowo-kobaltowy, którego rozpuszczalność w wodzie jest ok. 2-krotnie większa niż odpowiedniej soli nikielowej. Z kąpeli tego typu otrzymuje się jednak powłoki o gorszej przyczepności, poza tym kąpiele te są bardziej czułe na zmiany pH, a anody mają skłonność do pasywacji.

Dettner i Elze [1] zalecają następujący skład kąpeli i parametry prowadzenia procesu:

Składniki kąpeli, g/l	
siarczan kobaltowy, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	504
chlorek sodowy, NaCl	17
kwasy borowy, H_3BO_3	45

Parametry pracy	
temperatura, $^{\circ}\text{C}$	25—45
gęstość prądu, A/dm^2	4—17
pH kąpeli	5,0

Sporządzenie kąpeli polega na rozpuszczeniu w wodzie składników wg receptury, ustaleniu pH i przepracowaniu tej kąpeli prądem o małym natężeniu [2].

Do kobaltowania z polyskiem w temp. 25—45 $^{\circ}\text{C}$ zaleca się następującą kąpiel (g/l) [3]:

siarczan kobaltowy, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200
octan amonowy, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	30
kwasy octowy, CH_3COOH	1
formaldehyd, HCHO	3
siarczan kadmowy, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,2

W temperaturach powyżej 25 $^{\circ}\text{C}$ należy zwiększyć w kąpeli stężenie soli kadmu [4].

Pierwsza z omówionych kąpeli otrzymywana z siarczanu kobaltowego, kwasu borowego i chlorku sodowego odpowiada składem chemicznym kąpeli Watta do nikiłowania. Z tego typu kąpeli do kobaltowania można bez większych trudności uzyskać błyszczące powłoki przez wprowadzenie do niej dodatków blaskotwórczych stosowanych przy nikiłowaniu z polyskiem [5]. Również konserwacja i regeneracja kąpeli przebiega identycznie jak w procesie nikiłowania z polyskiem. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że w procesie kobaltowania istnieje niebezpieczeństwo wbudowywania się w powłokę zasadowych związków kobaltu, przez co powłoka z tego metalu może być krucha i mieć większe naprężenia własne [1]. Ograniczenie tego zjawiska uzyskuje się nie przekraczając wartości pH kąpeli 5. Dolna granica stosowanego zakresu pH nie może być przy tym niższa niż 3; poniżej tej wartości obserwuje się znaczne wydzielanie wodoru i spada wtedy zdolność krycia kąpeli.

Często w kąpielach do kobaltowania z polyskiem obserwuje się zakłócenia nie spotykane przy eksploatacji kąpeli do nikiłowania z polyskiem. Występują np. zaniki polysku wydzielanych powłok związane z tworzeniem się w kąpeli trójwartościowego kobaltu. Zjawisko to można wyeliminować przez dodatek do kąpeli małych ilości czynnika redukującego, np. siarczynu sodowego. Inną możliwością zapobiegania temu jest wprowadzenie do kąpeli związków wanadu, które hamują tworzenie się kobaltu trójwartościowego [6], gdyż w układzie takim preferowane jest utlenianie na anodzie wanadu, a nie kobaltu. Tworzące się w procesie związku pięciowartościowego wanadu są następnie redukowane na katodzie do niższych stopni utlenienia, jednak bez możliwości redukcji do stanu metalicznego.

Do kobaltowania zaleca się raczej anody odlewane, gdyż walcowane łatwiej ulegają pasywacji.

Literatura

1. Dettner H. W., Elze J.: *Handbuch der Galvanotechnik*. München. Carl Hanser Verlag 1966.
2. Young R. S.: *Electrodeposition of cobalt*. New York. Reinhold Publishing Corporation 1948.
3. Patent 2654703 (1953), US.
4. Матулис И.: *Блестящие электролитические покрытия*. Вильно. АН СССР 1969.
5. Pini G., Weber J.: *Oberfläche-Surface* 1979, 20, 5, 108—117.
6. Lakshinarayanan J.: *J. Electrochem. Soc.* 1976, 123, 11.

b. Indowanie

Własności chemiczne i fizyczne indu oraz zastosowanie powłok indowych

Ind znajduje się w układzie okresowym pierwiastków między kadmem i cyną; jego własności zbliżone są do własności tych metali (tabl. 18-1). Ma on kolor biały, jest miękki i łatwo topliwy, odznacza się dobrą odpornością na korozję. Zarówno metal jak i jego tlenki oraz wodorotlenki rozpuszczają się w kwasach — H_2SO_4 , HCl i H_2F_2 . W roztworach kwaśnych sole indu są trwałe.

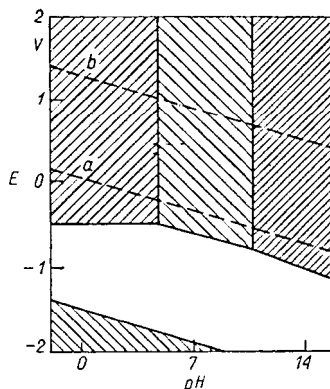
Z wielu zastosowań, proponowanych dawniej, utrzymało się jedynie zastosowanie indu jako metalu łożyskowego, ponieważ ma on dobrą odporność na działanie kwasów organicznych obecnych w olejach smarnych. Wyroby (panewki) pokryte indem ogrzewa się przez ok. 1 h w temp. $150^\circ C$, zachodzi wówczas dyfuzja i powstają bogate w ind stopy (np. ołowiu).

Ind znany był już od 1863 r. W początkach XX w. rafinowano go elektrolitycznie. Jednak dopiero w latach trzydziestych naszego wieku otrzymywano z indu powłoki galwaniczne dobrej jakości [1].

Masa powłoki o grubości $1 \mu m$ na powierzchni $1 m^2$ wynosi 7,29 g.

Własności elektrochemiczne indu

Ind należy do grupy metali ulegających pasywacji w czystej wodzie; jego potencjał elektrodowy w wodzie (również morskiej) w temp. ok. $25^\circ C$ jest wyraźnie wyższy od potencjału normalnego. W obszarze termodynamicznej trwałości wody, pod ciśnieniem 1013 hPa (obszar pomiędzy liniami a i b na rys. 18-1) ind ulega pasywacji w węższym zakresie pH w porównaniu z cyną. W zakresie niskich potencjałów elektrodowych metal ten w stosunku do cyny (rozd. 9) wykazuje w węższych zakresach pH i potencjału skłonność do korozji z wytworzeniem produktów gazowych (lotnego wodoru indu InH) [2].



Rys. 18-1. Obszary korozji, pasywacji i odporności indu w temp. $25^\circ C$ [2]
a, b, — kolejno równowaga H^+/H_2O i H_2O/O_2 pod ciśnieniem 1013 hPa

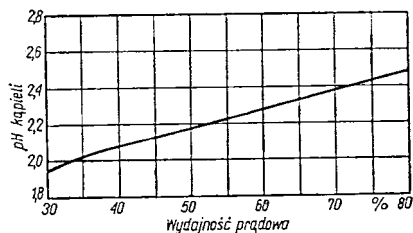
- korozja w wyniku roztwarzania indu,
- korozja w wyniku powstawania produktów gazowych,
- pasywacja przez warstewkę tlenku lub wodorotlenku,
- odporność

Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu

Ind w praktyce osadza się z kąpeli kwaśnych lub cyjankowych, przy czym kąpiele kwaśne charakteryzują się dobrą wgłębnością i często można pokrywać w nich przedmioty profilowane bez anod pomocniczych. W kąpielach cyjankowych możliwości w tym względzie są jeszcze szersze.

Kąpiele kwaśne

Kąpiele siarczanowe [3] zawierają dodatek siarczanu glinowego lub sodowego. Można stwierdzić, że dodatki te umożliwiają otrzymywanie powłok drobnoziarnistych pod warunkiem utrzymywania pH w granicach 2,0—2,7. Przy większych wartościach pH powłoki są porowate, a nawet gąbczaste w wyniku wytrącania się w pobliżu katody wodorotlenku indowego. Na rys. 18-2 przedstawiono za-



Rys. 18-2. Zależność wydajności prądowej osadzania indu od pH kąpeli siarczanowej [4]

leżność wydajności prądowej katodowej osadzania indu od pH kąpeli. W praktyce waha się ona w granicach 50—80%. W przypadku gdy zaleca się pracę przy większych gęstościach prądu [4], można zwiększyć stężenie indu w kąpeli i podnieść temperaturę kąpeli do 60°C. Optymalne własności powłok otrzymuje się z następującej kąpeli:

Składniki kąpeli, g/l	
siarczan indowy, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	20—45
siarczan sodowy, Na_2SO_4	do 10

Parametry pracy	
temperatura	otoczenia
pH kąpeli	2,0—2,7
katodowa gęstość prądu, A/dm^2	2—4

Kąpiel można sporządzić albo z siarczanu indowego, albo z indu metalicznego, rozpuszczając drobno pociętą cienką blachę w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Należy stosować pewien nadmiar metalu [5], aby w roztworze nie było wolnego kwasu siarkowego. Reakcja przebiega energiczniej, gdy kwas ogrzeje się do wrzenia.

Kąpiele amidosulfonowe charakteryzują się lepszą wgłębnoscią od kąpeli siarczanowych, jednak z biegiem czasu wydajność katodowa, która w świeżej kąpeli wynosi 100%, spada do 30, a nawet 10%. Przyczyną tego jest elektrofotocchemiczna reakcja zachodząca w roztworze. Ponieważ szkodliwy dla procesu produkt tej reakcji można usunąć przy pomocy filtracji z węglem aktywnym (do 20 g/l), kąpiel ta znalazła zastosowanie przemysłowe. Można polecić następujący skład kąpeli [6]:

Składniki kąpeli, g/l	
kwas amidosulfonowy, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	200—207
wodorotlenek sodowy, NaOH	60—65
chlorek indowy InCl_3	55—57,8
dekstroza	8
trójetanolamina	2

Parametry pracy	
pH kąpeli	1,0—1,5
katodowa gęstość prądu, A/dm^2	2,5

Kąpiele fluoroboranowe, stosowane także w praktyce, charakteryzują się równie dobrą wgłębnoscią jak kąpiele sulfaminowe. Typowa kąpiel fluoroboranowa ma następujący skład [7, 8]:

Składniki kąpeli, g/l	
fluoroboran indowy, $\text{In}(\text{BF}_4)_3$	110
kwas borowy, H_3BO_3	22—30
fluoroboran amonowy, NH_4BF_4	40—50

Parametry pracy	
pH kąpeli	1,5—2,0
katodowa gęstość prądu, A/dm^2	0,5—2,0
wydajność katodowa	40—90

We wszystkich omówionych kąpielach kwaśnych można stosować anody platynowe nierozpuszczalne lub rozpuszczalne indowe. Przy stosowaniu anod indowych trzeba jednak zwracać uwagę na pH, gdyż wydajność anodowa wynosi 100% i łatwo zwiększa się pH, wskutek czego wytrąca się $\text{In}(\text{OH})_3$. Zaleca się stosowanie anod mieszanych (In i Pt) w celu utrzymania równowagi chemicznej kąpeli [9].

Kąpiele cyjankowe

Kąpiele cyjankowe, jak już wspomniano, opracowano w latach trzydziestych naszego wieku [1], jednak ze względu na małą trwałość wymagały dopracowania. Kąpiele, którymi dysponuje się obecnie [10], wykazują wystarczającą stabilność przede wszystkim dzięki znacznemu podwyższeniu pH, co umożliwiło otrzymywanie kąpeli jedynie nieznacznie zmętniałych, charakteryzujących się poza tym bardzo dobrą wgłębnoscią i możliwością osadzania z nich prawie całego indu. Według Mohlera [10] można zalecić następującą kąpiel:

Składniki kąpeli, g/l	
ind jako chlorek	15—30
cyjank potasowy, KCN	140—160
wodorotlenek potasowy, KOH	30—40
dekstroza	30—40

Parametry pracy	
temperatura	otoczenia
katodowa gęstość prądu, A/dm^2	1,5—3,0

Przygotowywanie kąpeli. Sporządzenie jednego litra kąpeli jest następujące: żądaną wg receptury ilość indu w postaci chlorku indowego rozpuszcza się razem z dekstrozą w wodzie i uzupełnia do 100 ml. Następnie sporządza się roztwór KCN i KOH w 350 ml wody i przy silnym mieszaniu szybko dodaje do niego roztwór chlorku indowego; przy dodawaniu powolnym może wytrącić się biały osad, który nie rozpuszcza się w stosowanych do sporządzenia kąpeli chemikaliach.

W miarę upływu czasu wydajność kąpeli maleje do ok. 50% i utrzymuje się na tym poziomie.

Anody ze względu na duże wartości pH mogą być wykonywane ze stali.

Literatura

1. Gray D.: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1934, 65, 377.
2. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej. (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.
3. Fink C. G., Lester R. H.: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1940, 78, 349—372.
4. Łajner W. I., Kudriawcew N. T.: Podstawy galwanostegii (tł. z ros.). Warszawa. PWT 1960.
5. Chisholm C. U.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1965, 43, 43—49.
6. Patent 602879, US.
7. Narcus H.: *Metal Finishing* 1945, 43, 6, 188—190; 242—244.
8. Mohler J. B.: *Metal Finishing* 1975, 73, 11, 33—36.
9. Boswell T. L.: *J. Electrochem. Soc.* 1958, 105, 239.
10. Mohler J. B.: *Metal Finishing* 1945, 43, 2, 60.

Rozdział 19

Powłoki stopowe

dr inż. Stanisław Bagdach, doc. dr hab. Jan Socha, doc. dr inż. Jerzy Weber,
prof. dr hab. inż. Tadeusz Żak

a. Podstawy teoretyczne	314
Własności stopów galwanicznych	315
Warunki współosadzania metali	315
Literatura	317
b. Mosiądzowanie	317
Własności mosiądzu oraz zastosowanie powłok mosiężnych	317
Typy kąpeli i technologie mosiądzowania	318
Literatura	320
c. Brązowanie	320
Własności brązów i zastosowanie powłok brązowych	320
Typy kąpeli i technologia brązowania	320
Literatura	321
d. Osadzanie galwaniczne stopu cyna-olów	321
Literatura	321
e. Osadzanie galwaniczne stopu ołów-cyna-miedź	323
Własności i zastosowanie powłok	323
Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu	323
Literatura	323
f. Osadzanie galwaniczne stopu cyna-nikiel	324
Własności i zastosowanie powłok	324
Typy kąpeli	324
Literatura	325
g. Osadzanie galwaniczne stopu wolfram-kobalt i wolfram-nikiel	325
Własności i zastosowanie powłok	325
Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu	326
Literatura	328
h. Osadzanie galwaniczne stopu nikiel-żelazo	328
Własności i zastosowanie powłok	328
Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu	329
Urządzenia i oprzyrządowanie	330
i. Osadzanie galwaniczne stopu kobalt-molibden	330
Własności fizyczne molibdenu	330
Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu	330
ĵ. Osadzanie galwaniczne stopu kobalt-wolfram-molibden	332
Literatura	333

a. Podstawy teoretyczne

Stopy galwaniczne nie znalazły masowego zastosowania, ponieważ technologia ich wytwarzania jest bardziej złożona niż technologiczne nakładania powłok z jednego metalu. Zastosowania powłok stopowych są bardzo specyficzne i opierają się na szczególnych

wymaganiach, których nie mogą spełnić metale pojedyncze, jak np. duża twardość i żaroodporność, albo specyficzne własności przeciwcierne czy mały opór przejścia oraz duża odporność na ścieranie.

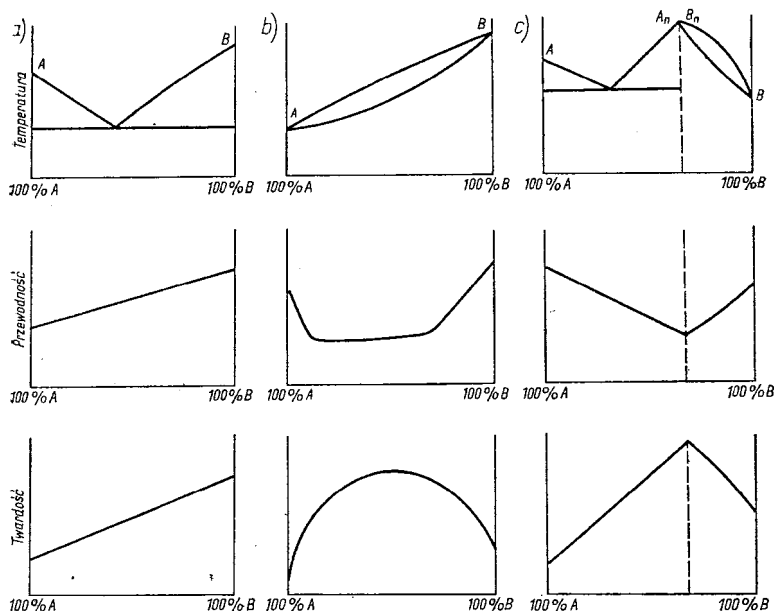
Stopy galwaniczne są zazwyczaj podobne do metalurgicznych, dotyczy to przede wszystkim liczby faz.

Typy stopów można określić następująco [1]:

- I — *stopy jednofazowe* (jednolite)
- roztwory stałe,
 - związki międzymetaliczne
- II — *stopy dwufazowe* (niejednolite) — mieszaniny składające się z dwóch faz
- roztwory stałe,
 - związki międzymetaliczne,
 - metal czysty.

Własności stopów galwanicznych

Własności stopów, a w szczególności galwanicznych jednolitych, nie mają addytywnego charakteru własności składników. Wykres na rys. 19-1 przedstawia te zależności [2].



Rys. 19-1. Wykresy fazowe i własności stopów dwuskładnikowych: a) stop dwufazowy, b) roztwór stały, c) związek międzymetaliczny [2]

W przypadku IIa, tj. stopu niejednolitego (heterogenicznego), jego własności — przewodność elektryczna właściwa i twardość — są średnią wartością własności składników stopu.

W przypadku IIb, tj. roztworu stałego, istnieje minimum przewodności elektrycznej właściwej, tzn. jest ona zawsze niższa niż przewodność składników, oraz maksimum twardości, która jest zawsze większa od twardości składników.

W przypadku IIc, tj. gdy powstaje związek chemiczny, ma on własności charakterys-

tyczne dla siebie, przy czym przewodność elektryczna zależy będzie od tego czy związek chemiczny tworzy ze składnikiem stop heterogeniczny, czy roztwór stały. Podobne rozważania można przeprowadzić dla twarłości.

Ze względu na to, że osadzanie stopu galwanicznego polega na równoczesnym rozładowywaniu się na katodzie kilku kationów, należy rozpatrzyć ten przypadek bardziej szczegółowo.

Warunki współosadzania metali

W galwanotechnice ma się w zasadzie do czynienia z roztworami zawierającymi przynajmniej dwa rodzaje aktywnych elektrodoowo kationów (metal i wodoru). Dlatego też

należy rozpatrzyć warunki współosadzania kationów podczas elektrolizy.

Warunkiem osadzania stopu galwanicznego jest prowadzenie procesu dla potencjału katody E_s

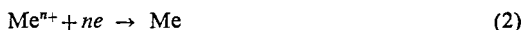
$$E_s = E_{01} + \eta_1 = E_{02} + \eta_2 = \dots = E_{0k} + \eta_k \quad (1)$$

gdzie: E_{01} , E_{02} , E_{0k} — potencjały równowagowe elektrody dla metali Me_1 , Me_2 , Me_k ; η_1 , η_2 , η_k — nadnapięcia osadzania metali Me_1 , Me_2 , Me_k .

Dalszym podstawowym warunkiem współosadzania stopów galwanicznych o określo-

nym składzie jest przebieg w stanie stacjonarnym (ustalonym) wszystkich szcztątkowych procesów elektrokryształizacji. Przy potencjale katody wg równania (1) musi być zachowana stałość cząstkowych gęstości prądu i_i (gęstość prądu, przy której osadza się metal Me_i) oraz stałość stężenia c_i bezpośrednio przy powierzchni katody jonów wszystkich osadzanych metali.

W najprostszym przypadku uzyskuje się stan stacjonarny, gdy szybkość reakcji przejścia



jest dużo mniejsza od szybkości dyfuzji jonów Me^{n+} do elektrody i stężenie tych jonów bezpośrednio przy powierzchni katody praktycznie się nie zmienia.

Jeśli podczas współosadzania dwóch metali o szybkości osadzania w obu procesach decydują reakcje przejścia (rozd. 1a), wtedy w określonym zakresie nadnapięcia przejścia η_p jego zależność od gęstości prądu spełnia równanie Tafela

dla metalu Me_1

$$\eta_{p,1} = E_s - E_{o1} = a_1 + b_1 \lg |i_1| \quad (3a)$$

dla metalu Me_2

$$\eta_{p,2} = E_s - E_{o2} = a_2 + b_2 \lg |i_2| \quad (3b)$$

gdzie:

$\eta = E_s - E_0$ wg definicji nadnapięcia,
 i_1, i_2 — gęstość prądu dla metalu Me_1, Me_2 ,

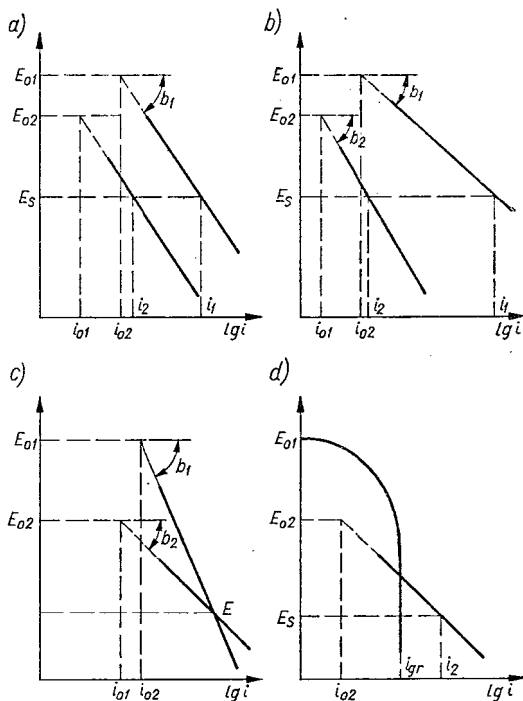
$$a_1 = \frac{2,3RT}{\alpha_{k,1}F} \lg i_{o1}; \quad a_2 = \frac{2,3RT}{\alpha_{k,2}F} \lg i_{o2};$$

$$b_1 = -\frac{2,3RT}{\alpha_{k,1}F}; \quad b_2 = \frac{2,3RT}{\alpha_{k,2}F};$$

$\alpha_{k,1}, \alpha_{k,2}$ — katodowy współczynnik przejścia dla metalu Me_1, Me_2 [3]; R — stała gazowa, T — temperatura bezwzględna, F — stała Faradaya.

Możliwe są dwa zasadnicze przypadki współwydzielania metali $b_1 = b_2$, tzn. $\alpha_{k,1} = \alpha_{k,2}$ wtedy stosunek $\lg i_1/\lg i_2$, a więc również stosunek i_1/i_2 będzie stały (rys. 19-2a) niezależnie od potencjału E_s w zakresie stosowalności równania Tafela; $b_1 \neq b_2$, tzn. $\alpha_{k,1} \neq \alpha_{k,2}$; wtedy stosunek $\lg i_1/\lg i_2$ będzie się zmieniać przy zmianie potencjału wydzielania E_s .

Jeśli $b_2 < b_1$, tzn. $\alpha_{k,2} > \alpha_{k,1}$ oraz $i_{o2} < i_{o1}$, wtedy proste Tafela będą rozbieżne, a stosunek i_1/i_2 będzie się zwiększać w miarę potencjału E_s w kierunku wartości ujemnych (rys. 19-2b). Natomiast gdy $b_2 > b_1$, tzn. $\alpha_{k,2} < \alpha_{k,1}$, proste Tafela będą zbieżne, przecinając się w punkcie E (rys. 19-2c). Przy potencjałach $E_s > E$



Rys. 19-2. Warunki współosadzania dwóch metali, gdy obydwa procesy są kontrolowane szybkością przeniesienia ładunku (a, b, c), lub gdy osadzanie metalu Me_1 kontrolowane jest transportem, tzn. szybkością dyfuzji (d): a) $\alpha_{k,1} = \alpha_{k,2}, i_{o1} > i_{o2}$, b) $\alpha_{k,2} > \alpha_{k,1}$ proste Tafela rozbieżne; c) $\alpha_{k,2} < \alpha_{k,1}$, proste Tafela zbieżne; d) $i_{gr} < i_2$, wg Bockrisa i Reddy'ego [3]

będzie przeważać osadzanie metalu Me_1 , a przy $E_s < E$ — metalu Me_2 .

Jeżeli reakcja przejścia dla metalu Me_1 jest bardzo szybka i wydzielanie jego jest kontrolowane transportem, wtedy w określonym zakresie nadnapięcia uzyskuje się gęstość granicznego prądu dyfuzji (rys. 19-2d). Gdy równocześnie dla wydzielania metalu Me_2 spełnione jest równanie (3b), wtedy udział metalu Me_2 w osadzie będzie większy, jeśli gęstość i_2 przewyższa gęstość prądu granicznego i_d dla metalu Me_1 .

Osadzanie stopu przy granicznym prądzie dyfuzji i_d dla jednego ze składników ma bardzo małe zastosowanie, gdyż jakość powłok osadzanych w tych warunkach jest zazwyczaj niezadowalająca.

Ogólnie można przyjąć za Brennerem [1] następującą klasyfikację współosadzania metali: współosadzanie prawidłowe, nieprawidłowe, równowagowe, anormalne, indukowane.

Współosadzanie prawidłowe. Współosadzanie prawidłowe charakteryzuje się osadzaniem

przy kontrolowanym procesie transportu masy. Efekty zmian parametrów osadzania są określone przez zmiany stężenia jonów metalu w katodowej warstwie dyfuzyjnej. Prawidłowe współosadzanie występuje zazwyczaj w kąpielach zawierających proste jony metali i gdy potencjały spoczynkowe metali różnią się wyraźnie między sobą, a osadzane metale nie tworzą stałego roztworu.

Współosadzanie nieprawidłowe. Współosadzanie nieprawidłowe zachodzi w kąpielach, w których potencjały metali bardzo silnie zależą od składu roztworu, np. od stężenia związków kompleksujących (osadzanie mosiądzu z kąpeli cyjankowych — tabl. 19-1)

Tablica 19-1. Potencjały osadzania z roztworów jonów prostych i kompleksowych (podano jako potencjały normalne)

Metal	Potencjały osadzania z roztworów, V	
	siarczanów	kompleksowych cyjanków
Srebro	0,80	-0,29
Miedź	0,34	-1,0
Kadm	-0,40	-0,9
Cynk	-0,76	-1,2

lub od selektywnej adsorpcji określonego związku powierzchniowo czynnego obecnego w roztworze (np. współosadzanie stopu Sn-Pb w obecności sulfonowanego fenolu). Nieprawidłowe współosadzanie zachodzi zazwyczaj w układach, w których potencjały spoczynkowe macierzystych metali zbliżone są do siebie, oraz w przypadku gdy metale te tworzą roztwory stałe.

Ten typ współosadzania jest najmniej dokładnie scharakteryzowany i zalicza się do niego przeważnie te układy, które nie pasują do pozostałych czterech typów.

Współosadzanie równowagowe. Współosadzanie równowagowe zachodzi w roztworach, które są w chemicznej równowadze z obydwojema metalami macierzystymi. Ten typ współosadzania występuje bardzo rzadko.

Współosadzanie anormalne. Współosadzanie anormalne charakteryzuje się uprzywilejowanym osadzaniem metalu mniej szlachetnego. Można to uzyskać w specjalnych warunkach doboru stężeń jonów metali i parametrów pracy.

Współosadzanie indukowane. Indukowane współosadzanie [1] „opornych” metali, jak W, Mo, Ge, V i innych, których nie można osadzić na katodzie w postaci czystej z roztwo-

rów wodnych, może następować w obecności indukujących ten proces kationów metali grupy żelaza Co, Ni, Fe.

Literatura

1. Brenner A. E.: *Electrodeposition of alloys*. New York—London. Academic Press 1963.
2. Федотов Н. Р., Бобыков Н. Н., Вячеславов Р. М., Грилихес С. Е.: *Электродитические сплавы*. Москва. Машгиз 1962.
3. Bockris J. O. M., Reddy A. K.: *Modern electrochemistry*. New York. Rosetta Edition 1973 s. 1223—1230.

b. Mosiądzowanie

Własności mosiądzu oraz zastosowanie powłok mosiężnych

Mosiądz jest stopem miedzi i cynku. Zawartość miedzi w mosiądzu może się wahać w granicach 47—96%. Mosiądze zawierające powyżej 61,5% Cu (poniżej 38,5% Zn) są jednofazowe — są to roztwory stałe (α -mosiądz), poniżej 61,5% zawartości miedzi mosiądze mają budowę dwufazową ($\alpha + \beta$). Gęstość pospolitych mosiądzów wynosi średnio 8,5 g/cm³, temperatura topnienia 910—960°C. Zabarwienie zależy od zawartości miedzi; zmienia się od czerwonożółtego (80—90% Cu) poprzez zielonożółte (55% Cu) do szarego (poniżej 33% Cu). Najczęściej stosowane są mosiądze o zawartości powyżej 65% Cu. Oczywiście jest, że mosiądze jednofazowe są bardziej odporne na korozję niż dwufazowe.

Powłoki mosiężne na stali są powłokami katodowymi, czyli ich wartość ochronna jest uzależniona od ich szczelności, a więc od braku porów. Jak wiadomo, powłoki stopowe z natury swojej są szczelniejsze od powłok jednometalowych. Tym niemniej — ze względu na długi czas ich osadzania — rzadko są stosowane jako tylko ochronne. Przeważnie stosuje się je jako powłoki dekoracyjne, a niekiedy jako powłoki techniczne.

Powłoki mosiężne na stali lub stopach cynku stosowane są głównie w celach dekoracyjnych. Na wyrobach oświetleniowych, okuciach meblowych i opakowaniach przemysłu kosmetycznego osadzane są zazwyczaj cienkie powłoki do grubości 5 μ m. Stosuje się również mosiądzowanie taśm stalowych, które mogą być poddawane dalszej obróbce plastycznej na zimno bez obawy zniszczenia powłoki mosiężnej. Grubsze powłoki mosiężne (ok. 12 μ m) na stali i odlewach cynkowych są zazwyczaj pasywowane, a niekiedy tylko barwione.

W celach dekoracyjnych można osadzać bardzo cienkie powłoki mosiężne na błyszczącej powłokę niklową i dodatkowo zabezpieczać je lakierem bezbarwnym. Jednym z częstszych technicznych zastosowań mosiądzowania elektrolitycznego jest pokrywanie wnętrzb zbiorników stalowych, wanien itp. przed wyłożeniem ich gumą. Wykorzystuje się tu zjawisko, że wykładzina gumowa w czasie wulkanizacji wskutek wytworzenia się siarczków miedzi i cynku daje trwałe mechaniczne połączenie z mosiądzem. Natomiast przy bezpośrednim gumowaniu wyrobów stalowych przyczepność wykładziny gumowej jest mała. Do tego celu stosuje się cienką, ok. 5 μm , powłokę mosiężną o zawartości 68—72% Cu. Wykłada się nią również łożyska toczne. Białym mosiądzem z zawartością 5—25% Cu stosowany jest jako powłoka ochronna, która może być poddawana obróbce chromianowania [1].

Typy kąpeli i technologie mosiądzowania

Duża różnica między potencjałami normalnymi miedzi (+0,521) i cynku (−0,763) uniemożliwia współosadzanie tych metali z roztworów ich soli prostych. W związku z tym do elektrolitycznego osadzania mosiądzu stosuje się roztwory związków kompleksowych, w których potencjały wydzielania miedzi i cynku wykazują zbliżone wartości (rozd. 19a).

Najbardziej rozpowszechnionymi kąpielami do mosiądzowania są kąpiele cyjankowe. Kąpiele bezcyjankowe otrzymywane z pirofosforanów, szczawianów, związków aminowych, siarczynów i rodanek nie znalazły szerszego zastosowania przemysłowego ze względu na złą trwałość odpowiednich kompleksów miedzi i cynku oraz na związane z tym trudności w prowadzeniu procesów mosiądzowania.

Rozróżnia się dwa typy kąpeli cyjankowych do mosiądzowania [1] — niskoalkaliczne (do pH 12), wysokoalkaliczne (powyżej pH 12).

Kąpiele niskoalkaliczne są bardziej znane i rozpowszechnione w przemyśle. Składy kąpeli wysokoalkalicznych umożliwiające stosowanie większych gęstości prądu są przedmiotem patentów [2—5].

Na skład osadzanego stopu ma wpływ wiele czynników. Może to być np. stosunek stężeń metali w kąpeli, stężenie wolnego cyjanku, wartość pH, stężenia innych dodatków itp.

Osadzanie mosiądzu z kąpeli cyjankowych zalicza się wg Brennera [6] do nieregularnego typu współosadzania metali. Miedź może zachowywać się jako łatwiej lub trudniej osadzany metal wskutek bardzo zbliżonych

potencjałów wydzielania miedzi i cynku, na wartość których łatwo wpływają zmiany w składzie kąpeli.

Stężenie wolnego cyjanku nie ma wyraźnego wpływu na skład osadzanego stopu, natomiast istotnie wpływa na wydajność katodową, zmniejszającą się w miarę wzrostu stężenia wolnego cyjanku [6]. Według Strova [1] duże znaczenie dla składu osadzanego stopu ma stosunek stężenia ogólnego cyjanku w przeliczeniu na NaCN do stężenia cynku w kąpeli. Za cyjanek ogólny przyjmuje się tę ilość cyjanku, która pozostaje po wytworzeniu cyjanomiedziny sodowego $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$. Niższe stosunki NaCN:Zn preferują osadzanie cynku (3:1—5:1), przy większych stężeniach powłoka zawiera więcej miedzi (np. przy stosunkach 7:1—9:1 osadza się stop o zawartości ok. 85% Cu). Natomiast stosunek obu stężeń metali, Cu:Zn, ma dużo mniejszy wpływ na skład powłoki i może być zmieniany w pewnych granicach bez istotnego znaczenia dla zabarwienia powłoki, zwłaszcza gdy utrzymywane jest odpowiednie stężenie amoniaku w kąpeli.

Amoniak wywiera wyraźny wpływ na osadzanie mosiądzu. Jego dodatek (co najmniej 0,5 ml 25-proc. roztworu w 1 l nowo sporządzonej kąpeli) umożliwia osadzanie prawidłowych powłok mosiężnych. Dodawanie amoniaku do pracujących kąpeli jest konieczne, ponieważ składnik ten jest lotny i z biegiem czasu i procesu zmniejsza się jego zawartość. Dotyczy to zwłaszcza kąpeli pracujących w podwyższonej temperaturze.

Kąpiele stosowane w urządzeniach obrotowych zawierają ogólnego cyjanku 10—15 g/l kąpeli do osadzania powłok cienkich lub 15—20 g/l kąpeli do powłok grubszych. W urządzeniach stacjonarnych w celu uzyskania lepszej przewodności kąpeli i właściwej rozpuszczalności anod stężenie cyjanku wynosi 20—25 g/l.

Utrzymanie wartości pH we właściwych granicach zapewni obecność węglanu (pH 11,5) i wodorowęglanu sodowego (pH 8,5) w odpowiednio dobranym stosunku stężeń. Przy mniejszych wartościach pH obserwuje się osadzanie powłok z większą zawartością miedzi, przy większych — powłoki zawierają więcej cynku.

Wyższe temperatury kąpeli, w których prowadzi się proces, sprzyjają osadzaniu się stopu o większej zawartości miedzi. Jednak stosowanie wyższych temperatur jest kłopotliwe z uwagi na szybsze ulatnianie się amoniaku z roztworu. Kąpiele zawierające zamiast amoniaku specjalne dodatki związków

aminowych, np. aminobutanolu, nie wykazują tych wad.

Typowe przykłady składu niskoalkalicz-

Tablica 19-2. Składy i parametry pracy kąpeli do mosiądzowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele	
	1	2
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>		
Skład preparatywny		
cyjanek miedziawy	50	30
cyjanek cynkowy	10	13
cyjanek sodowy	85	45
węglan sodowy	10	10
wodorowęglan sodowy	15	15
amoniak, ml/l	0,3	2,5
<i>Skład wg analizy</i>		
miedź	35	20
cynk	5,5	7,5
cyjanek sodowy (wolny)	20—22	1,2
<i>Parametry pracy</i>		
temperatura, °C	40—60	20—35
pH	9,8—11,0	9,8—10,2
gęstość prądu, A/dm ²	1—3	0,1—1,0
anody, % Cu	85	70
<i>Uwaga.</i> Przy sporządzaniu kąpeli węglany należy najpierw rozpuścić razem w oddzielnej porcji wody i w tej postaci dodać do rozpuszczonych pozostałych składników.		

nych kąpeli do mosiądzowania oraz parametry pracy podano w tabl. 19-2.

Zanieczyszczenia kąpeli metalami ciężkimi usuwa się zazwyczaj przy pomocy elektrolizy. Tylko niektóre zanieczyszczenia powodują już przy małych stężeniach zakłócenia w pracy kąpeli.

W tablicy 19-3 podano wpływ zanieczyszczeń na wygląd zewnętrzny powłok oraz metody ich usuwania.

Stosowane anody mosiężne powinny w przybliżeniu odpowiadać składowi osadzanych powłok. Do osadzania złotego mosiądzu używane są anody o zawartości 70% Cu i 30% Zn lub lepiej 80% Cu i 20% Zn, do osadzania powłok o odcieniu brązu — anody o zawartości 85—90% Cu. Sposób sporządzania anod (odlewy, walcowanie itp.) nie odgrywa specjalnej roli. Bardziej istotny jest skład kąpeli zapewniający właściwą rozpuszczalność anod. Anodowa gęstość prądu nie powinna przekraczać 1 A/dm².

Przy dobrej pracy anod tworzy się na ich powierzchni cienka, ścieralna warstewka koloru od brązowego do czarnego. Przy przekroczeniu dopuszczalnej gęstości prądu warstewka staje się trudno przewodząca prąd elektryczny i nie można jej ponownie łatwo rozpuścić.

Tablica 19-3. Ważniejsze zanieczyszczenia kąpeli do mosiądzowania, ich wpływ na wygląd zewnętrzny osadzanych powłok i sposoby usuwania zanieczyszczeń

Rodzaj zanieczyszczeń	Wpływ zanieczyszczenia na wygląd zewnętrzny powłoki mosiężnej	Sposoby usuwania zanieczyszczeń
Arsen	w małych stężeniach jako dodatek blaskotwórczy większe stężenie — szary osad	stosować małe gęstości prądu
Ołów	w małych stężeniach jako dodatek blaskotwórczy; większe stężenie — czerwone osady przy małych gęstościach prądu	łatwo usuwalny podczas elektrolizy
Cyna	przy większych stężeniach — czerwone osady przy małych gęstościach prądu	łatwo usuwalna podczas elektrolizy
Kadm	przy większych stężeniach — różowe powłoki	stosować małe gęstości prądu
Chrom	ciemne, nawet czarne osady	redukcja dwutlenkiem sodowym
Nikiel	szary lub biały, smarujący osad przy większych gęstościach prądu	sposób usuwania nie znany; zaleca się prowadzenie procesu przy nieco mniejszych gęstościach prądu
Żelazo	nie ma wpływu na wygląd zewnętrzny powłok	wytrąca się w postaci białego osadu, który należy odfiltrować
Węglany	pożądane jako bufony do 30 g/l, powyżej — ujemny wpływ na wygląd zewnętrzny powłok i reakcje elektrodowe	wymrażać okresowo lub ciągle przy zastosowaniu np. agregatów chłodniczych
Związki organiczne	różny wpływ ujemny	adsorpcja na węglu aktywnym

Przy operacjach wykańczających należy szczególną uwagę zwrócić na bardzo dokładne płukanie pomosiadzowanych wyrobów. Przy niedostatecznym wypłukaniu, zwłaszcza w przypadkach podłoża porowatego, powstają ciemne plamy w czasie magazynowania lub eksploatacji. Stosuje się często wykańczanie powłok mosiężnych przez obróbkę w kąpielach do chromianowania, np. w roztworze zawierającym 50 g/l bezwodnika chromowego.

Literatura

1. Dettner H. W., Elze J.: Handbuch der Galvanotechnik. Bd. 2. München. Carl Hanser Verlag 1966 s. 524—37.
2. Erdmann R.: *Metalloberfläche* 1952, 36, 182.
3. Patent 2891627 (1963), US.
4. Patent 2668795 (1954), US.
5. Patent 2838448 (1958), US.
6. Brenner A.: *Electrodeposition of alloys*. New York. Academic Press 1963.
7. Graham A. K.: *Plating* 1949, 36, 1120—1126.

c. Brązowanie

Własności brązów i zastosowanie powłok brązowych

Powłoki brązowe osadzone elektrolitycznie nie różnią się w zasadzie swymi własnościami od odpowiednich brązów hutniczych. Duża odporność na korozję stawia je w pierwszym rzędzie powłok mogących zastąpić powłoki niklowe. Odporność ta jest wynikiem dobrej szczelności powłok, które już przy grubości 10 μm są całkowicie pozbawione porów.

Zewnętrzny wygląd powłok brązowych zależy od ich składu, przy czym powłoki o zawartości do 3% Sn nie różnią się barwą od powłok miedzianych, natomiast przy ok. 12% Sn przybierają żółtawozielone zabarwienie, a od 22,5% Sn powłoki są białe. Najczęściej stosowane są powłoki, w których występuje tylko sama faza α (roztwór stały, układ regularny o sieci płasko centrowanej typu A1), a więc o zawartości nie większej niż 12% Sn [1].

Twardość elektrolitycznie osadzanych brązów zwiększa się ze zwiększaniem zawartości cyny i w zakresie 11,7—17,0% Sn twardość wg Brinella wynosi 220—345 kG/mm^2 [3], a więc jest większa od twardości miedzi. Powłoki brązowe są odporne na ścieranie i wykazują doskonałe własności przy tarciu ślizgowym.

Powłoki brązowe stosuje się w celach dekoracyjnych i technicznych. Znajdują one zastosowanie w łożyskach ślizgowych oraz jako ochrona przy azotowaniu. Używane są rów-

nież jako warstwa pośrednia przy osadzaniu innych metali, m.in. niklu, chromu lub złota. Można stosować je w zastępstwie niklu w trójwarstwowych powłokach. Ponieważ jednak przyczepność chromu do powłok brązowych jest dość słaba, zaleca się osadzanie cienkiej (2,5—5,0 μm) pośredniej warstwy niklu przed osadzeniem powłoki chromowej [2]. Taki układ trójwarstwowy wykazuje odporność korozyjną równą, a nawet lepszą od odporności trójwarstwowych powłok Cu-Ni-Cr.

Typy kąpeli i technologia brązowania

Najczęściej do brązowania stosowane są kąpiele cynianowo-cyjankowe. Wykazują one dużą makro- i mikrowgłębiość oraz łatwość w utrzymywaniu składu osadzanego stopu.

Kąpiele cynianowo-cyjankowe zawierają cynę w postaci kompleksowego związku $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, a miedź związana jest w kompleksie cyjankowym $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]$. Stosunek miedzi do cyny w kąpeli musi być dużo wyższy niż wymagany stosunek tych metali w powłoce, a to ze względu na dużo mniejszą aktywność jonów miedzi w roztworze w porównaniu z aktywnością jonów cyny. W związku z tym zmiana stężenia wolnego cyjanku ma mniejszy wpływ na skład osadzanego stopu niż zmiana wolnego wodorotlenku. Zwiększenie stężenia wolnego cyjanku w mniejszym stopniu hamuje osadzanie miedzi niż zwiększenie stężenia wolnego wodorotlenku — osadzanie cyny.

Przy zachowaniu odpowiedniego stosunku cyjanku do wodorotlenku bezwzględne stężenie składników nie ma istotnego wpływu. Jednak większe stężenia składników powodują zmniejszenie katodowej wydajności prądu [1].

Tablica 19-4. Skład i parametry pracy kąpeli cynianowo-cyjankowych do brązowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele		
	1[3]	2[4]	3[5]
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
Sn (jako cynian sodowy)	17	12	—
Sn (jako cynian potasowy)	—	—	14
Cu (jako cyjanek miedzianowy)	25	25	20
NaOH (wolny)	7,5	12	—
KOH (wolny)	—	—	10
NaCN (wolny)	15	17	—
KCN (wolny)	—	—	22
Sól Rochelle'a	—	—	45
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura, °C	60—70	60—70	60—70
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	2—5	2—5	2—6

W tabelicy 19-4 podano skład kąpiele cyna-cynkowo-cynkowych do osadzania brązów o zawartości 10—12% Sn. Kąpiel 3, otrzymywana z soli potasowych, umożliwia zwiększenie szybkości osadzania powłok dzięki wyższej przewodności kąpiele. Zazwyczaj szybkość osadzania wynosi ok. 50 $\mu\text{m/h}$ [1].

Szkodliwe zanieczyszczenia kąpiele metali ciężkimi usuwa się przez elektrolizę prądem o małej gęstości. Kąpiele są najbardziej wrażliwe na zanieczyszczenia arsenem i antymonem.

Ołów dopiero w większych stężeniach powoduje osadzanie jakościowo złych powłok. Małe zawartości Pb działają natomiast wyblyszczająco [6]. Nadmiar węglanów powoduje zmniejszenie wydajności anodowej prądu i w związku z tym należy je wytrącać przez wymrażanie.

Na anody stosuje się brązy o tym samym składzie co osadzany elektrolitycznie brąz, a więc zazwyczaj zawierające 12% Sn. Materiał na anody nie może zawierać fazy δ , dlatego też musi być poddany obróbce cieplnej w celu ujednoczenia i usunięcia tej fazy, która jest zawsze obecna w odlewach zawierających powyżej 5% Sn. Po obróbce cieplnej rozpuszczalność anod w prawidłowo sporządzonej kąpiele jest wystarczająco dobra. Nie można jednak stosować anodowych gęstości prądu powyżej 1,1 A/dm², gdyż następuje wtedy pasywacja powierzchni anod. W celu zwiększenia anodowej gęstości prądu należy stosować albo anody miedziane i cynowe w oddzielnych obwodach elektrycznych (cyna wymaga większego napięcia do przechodzenia w postać jonów Sn⁴⁺), albo same anody miedziane — najbardziej rozpowszechnione — w postaci kulek umieszczonych w stalowych koszach, a ubytek cyny uzupełniać cynianem miedziawym lub sodowym (zużycie cynianu sodowego wynosi ok. 600 g/l na każde 1000 A·h). Ponadto można stosować nierozpuszczalne anody ze stali kwasoodpornej lub węgla. Konieczne jest wtedy uzupełnienie kąpiele cynianem miedziawym [1].

Literatura

1. Cuthbertson J. W.: *Bronze*. Handbuch der Galvanotechnik Bd. 2. München. Carl Hanser Verlag 1966 s. 537—546.
2. Schmarling H.: *Electroplating* 1952, 5, 115.
3. Baier S., Mac Naughtan D. J.: *J. Electrodep. Tech. Soc.* 1939, 11, 1.
4. Lee W. T.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1958, 36, 51.
5. Lewenbeim F. A.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1954, 31, 386.
6. Angles R. M.: *Tin and its uses* 1959 (48) 10.

d. Osadzanie galwaniczne stopu cyna-ołów

Ze stosowanych w praktyce powłok stopowych cyna-ołów wymienić należy następujące:

1. Powłoki galwaniczne Sn-Pb o zawartości 5—6% Sn są stosowane w niektórych przypadkach jako powłoki ochronne dla stali przed korozją. Stosuje się je również dla celów technicznych w elektronice.

2. Powłoki stopowe Sn-Pb o zawartości 7—10% Sn stosuje się do pokrywania łożysk i części narażonych na działanie produktów naftowych (np. smarów), zwłaszcza podczas pracy w podwyższonej temperaturze.

3. Powłoki Sn-Pb o zawartości ok. 25% Sn bywają stosowane dla poprawy lutowności.

4. Powłoki Sn-Pb o zawartości 60—65% Sn są powszechnie stosowane do wyrobu obwodów drukowanych dwustronnych i wielowarstwowych. Stop o zawartości 62% Sn i 38% Pb jest eutektykiem i ma temperaturę topnienia 183°C.

Do osadzania galwanicznych powłok stopowych stosuje się z reguły kąpiele fluoroboranowe. W kąpielach tych potencjały wydzielenia się ołowiu i cyny są tak bliskie siebie, że można z nich praktycznie otrzymywać całą gamę stopów od czystej cyny do czystego ołowiu zależnie od wzajemnego stężenia ich jonów w kąpiele oraz użytych anod, których skład powinien odpowiadać żądanemu składowi powłoki. Oczywiście wprowadzenie do kąpiele dodatków rozdrabniających ziarno, przeciwnarostowych, błaskotwórczych itp. zmienia wzajemny stosunek ilościowy tych metali w powłoce; można je jednak tak dopasować, aby otrzymać żądany zarówno skład powłoki, jak i jej wygląd oraz inne własności.

W tabelicy 19-5 podano składy podstawowe kąpiele galwanicznych do osadzania powłok stopowych cyna-ołów o zawartości cyny 5—60% [5]. Kąpiele te pracują w temperaturze otoczenia, przy umiarkowanym mieszanii szyną katodową i gęstości prądu ok. 3 A/dm²; wydajność procesów jest stuprocentowa. Kąpiele zawierają niewielkie stężenia jonów cynowych oraz klej w ilości zależnej od żądanego składu stopu.

Jako substancje rozdrabniające ziarno i hamujące powstawanie narostów stosuje się, oprócz wymienionego kleju, również żelatynę i polimery tlenku etylenu bądź propylenu z pochodnymi fenolowymi lub pochodnymi kwasów tłuszczowych. Przy doborze tych do-

Tablica 19-5. Skład kąpeli fluoroboranowych do galwanicznego osadzania stopu Sn-Pb [5]

Zawartość Sn w powłoce %	Skład kąpeli								
	cyna			ołów		Sn + Pb mol/l	Sn		klej g/l
	ogólna g/l	Sn ²⁺ g/l	Sn ²⁺ mol/l	g/l	mol/l		Sn + Pb %		
5	5	4	0,034	90	0,435	0,469	4,3	0,5	
7	7	6	0,051	90	0,435	0,486	6,3	0,5	
10	10	9	0,076	90	0,435	0,511	9,1	0,5	
15	15	13	0,110	80	0,385	0,495	16	1,0	
25	25	22	0,185	65	0,314	0,500	25	1,5	
40	40	35	0,295	44	0,212	0,507	44	3,0	
50	50	45	0,380	35	0,170	0,550	56	4,0	
60	60	55	0,465	25	0,120	0,585	69	5,0	

datków należy zwrócić uwagę na to, że niektóre z nich (lub produkty ich rozkładu) wbudowują się w powłokę, powodując później zakłócenia, w postaci np. pęcherzowania, podczas obtapiania lub lutowania.

Wanny do kąpeli fluoroboranowych powinny być wyłożone polichlorkiem winylu, polichlorkiem winylidenu, polietylenem lub polipropylenem. Nie zaleca się stosowania wykładziny gumowej.

Tablica 19-6. Składy kąpeli do osadzania stopu Sn-Pb o zawartości 60% Sn

Składniki i parametry pracy kąpeli	Stężenie składników w kąpeli			
	1		2	
	preparatywne	wg analizy	preparatywne	wg analizy
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>				
fluoroboran cynawy	150	—	40	—
Sn (ogólna)	—	60	—	12—16
Sn ²⁺	—	55	—	—
fluoroboran ołowiawy	46	—	30	—
Pb	—	25	—	12—16
kwas fluoroborowy	40	40	35—45	35—45
kwas borowy	30	30	20—25	20—25
klej	5	—	—	—
rezorcyna	0,5	—	—	—
formaldehyd 40%, ml/l	—	—	35—45	—
dotatki blaskotwórcze produkcji węgierskiej, ml/l	—	—	180—200	—
<i>Parametry pracy</i>				
temperatura, °C	otoczenia		15—35	
gęstość prądu, A/dm ²	2—3		1—8	
mieszanie	słabe		dość intensywne	
stosunek sumaryczny powierzchni katody do anody	1:1		1:2	
filtracja	okresowa		ciągła	

Przykłady przemysłowych kąpeli do galwanicznego osadzania powłok stopowych Sn-Pb o zawartości 60% Sn podano w tabl. 19-6. Z kąpeli 2 uzyskuje się powłoki z polyskiem zachowujące dobrą lutowność przez dłuższy czas. Do kąpeli dodaje się substancje przeciwdziałające utlenianiu się cyny do czterowartościowej — rezorcynę i formaldehyd.

Literatura

1. Cuthbertson J. W.: Zinnlegierungen. Handbuch der Galvanotechnik Bd. 2. München. Carl Hanser Verlag 1966 s. 491.
2. Schaefer R. A.: *Iron Age* 1947, 159 (15), 60.
3. Mohler J. B., Sedusky H. J.: *Metal Finishing* 1947, 45 (12) 65.
4. Azzalino J.: *Plating* 1957, 44, 1180.
5. Carlson A. E., Kane J. M.: *Monthly Rev. Am. Electroplat. Soc.* 1946, 33, 255—260; Brenner A. E.:

Electrodeposition of alloys. New York. Academic Press 1963.

6. Fáth R., Hasko F.: Vorträge des III Galvanotechnischen Symposium. Budapest, 1—3 December 1970 s. 239.

e. Osadzanie galwaniczne stopu ołów-cyna-miedź

Własności i zastosowanie powłok

Powłoki ze stopu trójskładnikowego zawierającego ołów, cynę i miedź (w ilościach 87—90% Pb, 7—10% Sn, 3,0—3,5% Cu) są stosowane do produkcji panewek łożysk ślizgowych, jako tzw. trzecia warstwa o grubości 15—25 μm, przeciwdziałająca zacieraniu się w pierwszym okresie eksploatacji (w czasie docierania).

Powłoki te, jak wiele powłok stopowych trój- i więcej składnikowych, osadza się przy użyciu anod dwuskładnikowych; w tym przypadku anody są wykonane ze stopu 90% Pb, 10% Sn. Trzeci składnik osadzonej powłoki — miedź — wprowadza się do kąpeli okresowo, uzupełniając jego zawartość w miarę wyczerpywania się. Postępowanie takie jest konieczne z tego względu, że wiele stopów trójskładnikowych otrzymanych metodą hutniczą tworzy układ dwu- lub więcej fazowy i przy rozpuszczaniu się anody z takiego materiału faza rozpuszczona — zawierająca prawie w całości trzeci składnik (w tym przypadku miedź) — nie rozpuszcza się, lecz wydziela się w postaci szlamu, powłokę zaś tworzy stop praktycznie dwuskładnikowy.

Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu

Osadzanie omawianego stopu najdogodniej jest prowadzić w kąpeli fluoroboranowej, w której wartości potencjału wydzielania się poszczególnych składników nie różnią się znacznie, dzięki czemu można uzyskać powłoki stopowe o względnie ustabilizowanym składzie w dość szerokim zakresie gęstości prądu.

Typowa kąpiel do osadzania stopu Pb-Sn-Cu ma następujący skład i parametry pracy [1]:

Składniki kąpeli, g/l

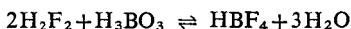
Pb	} (jako fluoroborany)	135—150
Sn		9—11
Cu		1,5—2,5
kwas fluoroborowy, HBF ₄ , wolny		20—40
kwas borowy, H ₃ BO ₃		25—30
hydrochinon		1,0—1,3
żelatyna		do 0,5

Parametry pracy

temperatura, °C	otoczenia
pH kąpeli	0,2—0,3
gęstość prądu, A/dm ²	4,5—9,0
anody stopowe	90% Pb 10% Sn

Składniki podstawowe jak fluoroborany ołowiu, cyny czy miedzi są źródłem składników stopowych.

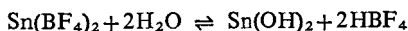
Kwas borowy w ilości 25—30 g/l (a nawet w pobliżu nasycenia roztworu) jest potrzebny do zahamowania hydrolizy kwasu fluoroborowego



tnz. do przesunięcia równowagi reakcji w prawo. Jest to konieczne, ponieważ w przypadku pojawienia się pewnych ilości jonu F⁻ nastąpiłoby wytrącenie nierozpuszczalnego fluoru ołowianego PbF₂.

Sam kwas borowy nie ma wpływu na warunki pracy kąpeli ani na własności lub charakter osadzanego stopu.

Wolny kwas fluoroborowy zwiększa trwałość kąpeli przez wstrzymanie hydrolizy jego soli, a zwłaszcza fluoroboranu cynawego



Ponadto kwas ten polepsza przewodność elektryczną kąpeli, ułatwia rozpuszczanie się anod i sprzyja powstawaniu powłok drobnoziarnistych, bez narostów.

Hydrochinon jako stosunkowo silny reduktor organiczny jest dodawany do kąpeli w celu ograniczenia skłonności utleniania się cyny dwuwartościowej do czterowartościowej.

Żelatynę dodaje się w celu niedopuszczenia do powstawania narostów (działanie w tym zakresie wolnego kwasu fluoroborowego jest ograniczone).

Poza wymienionymi dodatkami do kąpeli w literaturze (również w patentowej) opisanych jest wiele innych dodatków, jak zwilżacze, którym przypisuje się zdolność poprawiania głębokości kąpeli [2], organiczne kwasy sulfonowe zmniejszające skłonność do pittingu [3], rezorcynę [4], klej stolarski [5], β-naftol [6], tlenek etylenu z fenolem [7], pepton [8], fenol lub krezol i inne.

Rezorcyna, fenol, krezol i pepton poza poprawieniem gładkości i barwy powłoki wpływają jeszcze na zwiększenie zawartości cyny w stopie.

Literatura

- Brenner A. E.: Electrodeposition of alloys. New York—London. Academic Press 1963.
- Weisberg L.: *Trans. Electrochem. Soc.* 1941, 80, 656.

3. Patent 2523160 (1950), US.
4. Mohler J. B.: *Iron Age* 1950, 166, 92—95.
5. Du Rose A. H., Hutchison M. D.: *Plating* 1953, 40, 470—476.
6. Patent 2446450 (1953), US.
7. Patent 2734025 (1956), US.
8. Azzolino J.: *Plating* 1957, 44, 1180—1182.

f. Osadzanie galwaniczne stopu cyna-nikiel

Własności i zastosowanie powłok

Cyna i nikiel tworzą szereg stopów, wśród których znajduje się kilka związków między-metalicznych. Oba składniki wykazują dobrą odporność korozyjną, a niektóre ich stopy są szczególnie odporne na środowiska agresywne. Spośród nielicznych metali nikiel może być składnikiem stopu z cyną dla zastosowań, przy których metal styka się z żywnością. Cyna, znajdująca powszechne zastosowanie w produkcji opakowań do żywności, ma jedną zasadniczą wadę — jest bardzo miękka, co prowadzi do szybkiego ścierania się powłoki. W tym aspekcie nikiel jako składnik stopowy może być uważany za utwardzacz cyny, zwiększający trwałość powłoki. Ponadto wobec raczej wzrastającego światowego deficytu niklu, a w związku z tym rosnącej jego ceny, celowe jest zmniejszenie jego zużycia przez stosowanie zamiast powłok niklowych, tam gdzie to jest możliwe, powłok stopowych cyna-nikiel.

Próby osadzania stopu cyna-nikiel datują się od 1935 r., kiedy to Monk i Ellingham osadzali go z kąpeli alkaliczno-cyjankowej, tj. zawierającej cjanian sodowy i cyjanoniklan potasowy. Jednak kąpiel pracowała przy małych gęstościach prądu i była trudna do prowadzenia, co zadecydowało, że nie znalazła ona praktycznego zastosowania [1].

W latach późniejszych próbowano osadzać powłokę stopową cyna-nikiel w ten sposób, że nakładano na przemian kolejno kilka warstw cyny i niklu, po czym pokryty przedmiot poddawano obróbce cieplnej. Sposób ten, jako bardzo kłopotliwy również się nie przyjął. W 1951 r. Ireland i Parkinson [2] zgłosili patent na sposób osadzania stopu cyna-nikiel z kąpeli chlorkowo-fluorkowej. Proces osadzania powłok z tego stopu opublikowano w tym samym roku [3].

Powłoka stopowa zawierająca 65% cyny i 35% niklu (z niewielkimi odchyleniami w obie strony) jest błyszcząca, odznacza się ładną barwą o ciepłym różowawym odcieniu. Podany skład stopu jest różny od składu wszystkich stopów obu metali otrzymywanych inaczej niż elektrochemicznie, a istnieje

jących w stanie równowagi. Pomimo to stop jest trwały i nie rekrystalizuje do temp. 300°C. Ponadto powłoka ma niski współczynnik tarcia i jest bardziej odporna na korozję niż powłoki niklowe.

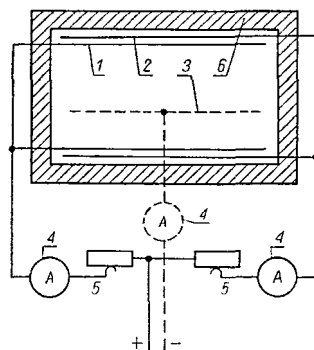
Powłokami stopowymi cyna-nikiel mogą być pokrywane sprzęty domowego użytku, np. lampy, nakrycia stołowe, naczynia do przypraw, armatura ogrzewcza, popielniczki, a także instrumenty muzyczne, biżuteria, galanteria, pompy, przepływomierze, aparatura spożywcza, lodówki, małe koła zębate oraz inne części narażone na ścieranie.

Typy kąpeli

Skład kąpeli do otrzymywania powłok cynowo-niklowych jest następujący (g/l):

chlórek cynawy, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
chlórek nikławy, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240
fluorek sodowy, NaF	38
wodorofluorek amonowy, NH_4HF_2	17,5—35,0

Składniki rozpuszcza się w następującej kolejności: w ok. 3/4 przewidzianej objętości kąpeli rozpuszcza się w wodzie destylowanej NH_4HF_2 17,5 g/l, NaF 38 g/l i po dobrym wymieszaniu wprowadza chlórek nikławy, a na końcu chlórek cynawy. Po uzupełnieniu wodą do przewidzianej objętości i po upływie 24 h oznacza się fluorki oraz wolny kwas fluorowodorowy; końcowa analiza kąpeli powinna wykazać fluorków 29 g/l, wolnego kwasu fluorowodorowego 6 g/l. Na zakończenie kąpeli należy przefiltrować. Stosowanie anod stopowych jest niemożliwe z tego względu, że anod jednofazowych o składzie odpowiadającym składowi powłoki nie można otrzymać metodą hutniczą. Anody wielofazowe, o przeciętnym składzie odpowiadającym składowi po-



Rys. 19-3. Schemat układu elektrycznego o dwóch niezależnie regulowanych obwodach anodowych do osadzania powłok stopowych cyna-nikiel: 1 — prąd do anod niklowych, 2 — prąd do anod cynowych, 3 — prąd katodowy, 4 — amperomierz, 5 — oporniki regulacyjne, 6 — wanna galwaniczna

włoki, wydzielają bardzo dużo szlamu i praktycznie nie nadają się do użycia. Dlatego najlepiej jest stosować osobne anody cynowe i niklowe na dwóch różnych obwodach anodowych (rys. 19-3).

Omawiany proces można prowadzić w wannach sporządzonych z niklu, wówczas wykładzina jest zbędna i można zastosować płaszcz wodny ogrzewany bądź parą, bądź elektrycznością. Można również wanny wykonywać ze stali i wyłożyć je polietylenem, polipropylenem, metakrylanami lub gumą nie zawierającą wolnej siarki ani wypełniaczy. Mogą być również użyte wanny wykonane całkowicie z tworzyw sztucznych — polipropylenu, laminatów poliestrowych i wykładziną winidurową oraz z winiduru, jeżeli wytrzymałyby temperaturę pracy kąpeli. Wanny ogrzewa się bezpośrednio grzałkami nurnikowymi w obudowie z blachy niklowej, w ostateczności ze stali węglowej poniklowanej na grubość co najmniej 30 μm . Pożądana jest automatyczna regulacja temperatury (obudowa termometru również niklowa). Wszystkie części stykające się z kąpielą powinny być wykonane z poprzednio wymienionych materiałów lub zaopatrzone w odpowiednią powłokę.

Kąpiel zawiera wolny fluorowodor, co przy pracy w podwyższonej temperaturze stwarza zarówno ostre warunki korozyjne dla otaczającego sprzętu, jak i trudne warunki pracy rozpatrywane pod kątem bhp. Z tego względu niezbędna jest nienagannie działająca instalacja wyciągowo-szczelinowa wzdłuż dłuższych boków wanny. Oczywiście instalacja wyciągowa powinna być wykonana z materiałów odpornych na działanie kwasu solnego i fluorowodorowego.

Skład i parametry pracy kąpeli utrzymuje się w następujących granicach:

Składniki kąpeli, g/l

Sn^{2+}	22—26
Ni^{2+}	50—60
F^- (całkowite)	28—38
HF (wolny)	5—6

Parametry pracy

katodowa gęstość prądu, A/dm ²	1,6—2,7
gęstość prądu, A/dm ²	
anody Sn	co najmniej 5,4
anody Ni	1,0—5,4
temperatura, °C	65—70

Zaleca się utrzymywanie górnej granicy katodowej gęstości prądu.

Kąpiel jest stosunkowo mało wrażliwa na zanieczyszczenia. Tym niemniej następujące

zawartości zanieczyszczeń nie powinny być przekraczane (g/l):

ołowiu	0,025
miedzi	0,2
antymonu	0,4
kadmu	1,5
cynku	1,5
żelaza	0,5

Zawartość Sn^{4+} powyżej 12 g/l jest szkodliwa. Korzystne jest jednak to, że powstający anion kompleksowy SnF_6^{2-} jest trudno rozpuszczalny i nadmiar jego wytrąca się w postaci osadu, podczas gdy anion kompleksowy SnF_4^{2-} , biorący pozytywny udział w osadzaniu powłoki, pozostaje w roztworze. W ten sposób zawartość Sn^{4+} pozostaje w kąpeli niezmienna i wynosi 6—12 g/l, czyli w granicach dopuszczalnych.

Pewną niedogodnością omawianego procesu są różne zakresy gęstości prądu na anodach cynowych i niklowych. Stałe utrzymywanie jednej wartości 5,4 A/dm² jest trudne w praktyce.

Wanna musi być zaopatrzona w urządzenia do poruszania katody z prędkością 6—8 m/min, przy czym lepszy jest ruch pionowy katody.

Koniecznym urządzeniem do prowadzenia procesu jest filtr galwaniczny podłączony stale do wanny i pracujący w sposób ciągły.

Literatura

1. Monk R. G., Ellingham H. J. T.: *Trans. Faraday Soc.* 1935, 31, 1460.
2. Patent 661154 (1851), GB.
3. Parkinson N.: *J. Electrodep. Tech. Soc.* 1951, 72, 129.
4. Galvanische Zinn-Nickel-Legierungs-Überzüge. Zinn-Informations-Büro 1954.
5. Bagdach S.: *Biul. IMP* 1965, 11 (9) 43—52.

g. Osadzanie galwaniczne stopu wolfram-kobalt i wolfram-nikiel

Własności i zastosowanie powłok

Elektrolitycznie można osadzać powłoki stopowe wolframu (65%) z metalami grupy żelaza. Twardość HV takich stopów jest większa od twardości ich składników i np. dla powłoki W-Co może dochodzić do 700 kg/mm². Obróbka cieplna zwiększa jeszcze tę twardość. Ważną cechą jest tzw. twardość na gorąco, którą wykazują stopy wolframu; do temp. 600°C nie następuje jej istotny spadek, a po ochłodzeniu twardość wraca do poziomu wyjściowego lub jest nawet nieco większa.

Plastyczność powłok stopowych wolframu maleje w miarę wzrostu zawartości wolfra-

mu. Wszystkie stopy z metalami grupy żelaza zawierające ok. 50% W są kruche niezależnie od warunków elektrolitycznego osadzania. Stopy z niklem lub kobaltem zawierające poniżej 50% W są lekko plastyczne. Stopy W-Ni zawierające nieco więcej niż 20% W stają się plastyczne po ogrzaniu do temp. 600°C, a stopy W-Co zawierające do 12% W są plastyczne po ogrzaniu do temp. 900°C.

Rozszerzalność cieplna stopów wolnych od obcych wtrąceń odpowiada rozszerzalności stopów hutniczych. W obecności wtrąceń obserwuje się nienormalne wydłużenie w wyższej temperaturze.

Opór elektryczny stopów wolframu jest znacznie większy niż samych składników i zwiększa się w miarę zwiększania zawartości wolframu w stopie. Własności magnetyczne stopów zmniejszają się przy zwiększaniu zawartości wolframu. Stopy W-Co zawierające do 30% W są jeszcze magnetyczne.

Powłoki stopowe W-Co i W-Ni mają zastosowanie wyłącznie techniczne. Szczególnie nadają się jako pokrycia styków w przekaźnikach i przełącznikach na dość duże moce, gdyż wykazują małe wartości przeniesienia materiału w łuku elektrycznym.

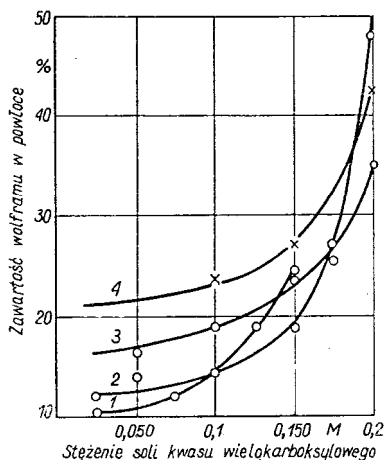
Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu

Kąpiele słabo kwaśne

Z roztworów wodnych wolfram można osadzać jedynie w postaci stopu z innym metalem, przy czym zawartość jego w stopie może dochodzić do ok. 50%.

Z kąpeli kwaśnych (pH ok. 3,5) można osadzać stopy wolframu z metalami grupy żelaza, zawierające maksimum 10% W w powłoce. Jednak tak osadzone powłoki nie są jakościowo dobre, a niska ich jakość powodowana jest prawdopodobnie inkluzją mechaniczną częściowo zredukowanych związków wolframu [2].

W Instytucie Mechaniki Precyzyjnej opracowano słabo kwaśną kąpiel cytrynianową zawierającą oprócz podstawowych składników — wolframianu sodowego, siarczanu kobaltu lub niklu oraz glukonianu sodowego — również czynnik chelatujący (sól kwasu wielokarboksylowego) mający istotny wpływ zarówno na pracę kąpeli, jak i na jakość osadzanych powłok. Z kąpeli tej można osadzać blyszczące stopy wolframu z kobaltem o zawartości do ok. 40% W (rys. 19-4). Powłoki takie wykazują doskonale własności, zwłaszcza w zastosowaniu do pokrywania styków w przekaźnikach na wyższe moce [5, 6]. Skład

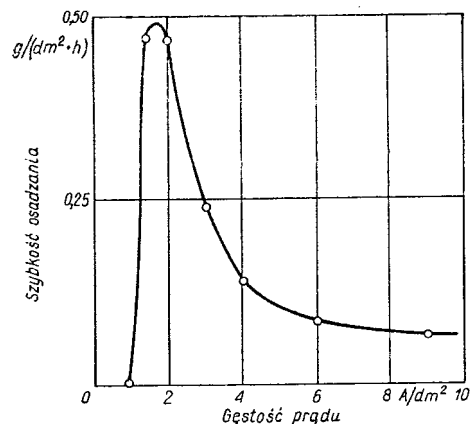


Rys. 19-4. Wpływ stężenia soli kwasu wielokarboksylowego w kąpeli na zawartość wolframu w powłoce W-Co w zależności od stosowanej gęstości prądu [3, 4]
temp. 25°C, pH 4,2
1 — 1,0 A/dm², 2 — 2,0 A/dm², 3 — 4,0 A/dm², 4 — 6,0 A/dm²

i parametry pracy kąpeli do osadzania stopowych powłok wolframu z kobaltem są następujące:

Składniki kąpeli, g/l	
wolframian sodowy, Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	36
siarczan kobaltowy, CoSO ₄ · 7H ₂ O	60
kwas cytrynowy, C ₆ H ₈ O ₇	20
glukonian sodowy, C ₆ H ₁₁ O ₇ Na	150
sól kwasu wielokarboksylowego	50

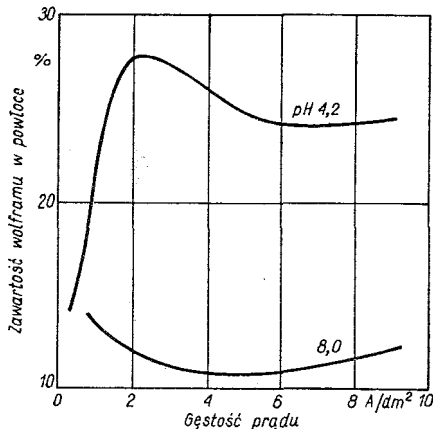
Parametry pracy	
temperatura, °C	35—45
pH kąpeli	4,0—4,5
gęstość prądu, A/dm ²	1,5—2,5



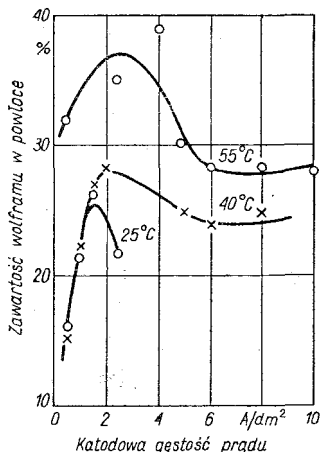
Rys. 19-5. Wpływ katodowej gęstości prądu na szybkość osadzania stopowych powłok W-Co [3, 4]
temp. 25°C, pH 4,2, mieszanie sprężonym powietrzem

Szybkość osadzania stopowych powłok W-Co w tej kąpeli zależy w dużej mierze od stosowanej gęstości prądu. Jak widać z wykresu na rys. 19-5, największy przyrost masy stopowej powłoki W-Co obserwuje się przy gęstości prądu ok. 2 A/dm².

Zawartość wolframu w stopowej powłoce zależy w głównej mierze od dwóch parametrów pracy kąpeli — pH i temperatury kąpeli (rys. 19-6 i 19-7).



Rys. 19-6. Wpływ gęstości prądu na ilość osadzonego wolframu w powłoce przy różnych wartościach pH kąpeli w temp. 40°C [3, 4]



Rys. 19-7. Wpływ katodowej gęstości prądu galvanicznego osadzania stopu W-Co na zawartość wolframu w powłokach w zależności od stosowanej temperatury kąpeli [3, 4]
pH 4,2, mieszanie szyną katodową

Kąpiele zasadowe

Z kąpeli zasadowych (pH 7—9) łatwo osadza się podwójne stopy wolframu z metalami grupy żelaza. Stopy trójskładnikowe otrzy-

muje się również łatwo przez proste zmieszanie dwóch odpowiednich kąpeli. Z tych stopów najłatwiej osadza się stop W-Co (do 65% W); w stopie W-Ni można uzyskać maksimum 30% W. Stwierdzono, że ze wzrostem zawartości wolframu w stopie pogarszają się jego własności mechaniczne przy równoczesnym spadku wydajności katodowej kąpeli.

Głównymi składnikami kąpeli alkalicznych są, oprócz soli metali podstawowych, sole amonowe, amoniak w nadmiarze oraz czynnik kompleksujący jony metalu z grupy żelaza. Kąpiele do osadzania stopu W-Co i W-Ni zawierają przeważnie cytryniany lub winiany.

W tablicach 19-7 i 19-8 podano najczęściej stosowane składy kąpeli zasadowych i parametry pracy przy osadzaniu stopów W-Co i W-Ni.

Amoniak i sole amonowe odgrywają istotną rolę w kąpielach do osadzania stopów wolframu. W połączeniu z hydroksykwasami zwią-

Tablica 19-7. Składy i parametry pracy kąpeli do osadzania stopu W-Co

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele		
	1[7]	2[8]	3[9]
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	45	70	28
CoSO ₄ · 7H ₂ O	120	60	70
KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	400	—	—
kwas cytrynowy	—	66	125
chlorek amonowy	50	—	50
NH ₃	do pH 8,5	—	do pH 8,2
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura, °C	20	70—90	50—55
pH	8,5	7	8,2
gęstość prądu, A/dm ²	2—5	2—15	16—20
zawartość W w powłoce, %	30—35	50	65

Tablica 19-8. Skład i parametry pracy kąpeli do osadzania stopu W-Ni [10]

Składniki i parametry pracy kąpeli	Stężenie
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
wolfram (jako wolframian sodowy)	68
nikiel (jako siarczan nikielowy)	13
cytrynian sodowy	200
chlorek amonowy	50
<i>Parametry pracy</i>	
temperatura, °C	90
pH	8,5
gęstość prądu, A/dm ²	20
zawartość W w powłoce, %	33

szają rozpuszczalność metali grupy żelaza i w ten sposób stabilizują kąpiel przed stopniowym wypadaniem osadu wolframianów metali; podwyższają one wydajność katodową i jakość powłok. Nadmiar NH_3 w nieobecności hydroksykwasów obniża wydajność katodową [2]. Przez dodatek NH_3 można znacznie zwiększyć rozpuszczalność wolframianów (do 600 g/l w obecności soli amonowych, do 200 g/l bez soli amonowych).

Ze względu na lotność amoniaku w kąpeli zasadowej w podwyższonej temperaturze istnieje konieczność jego stałego uzupełniania. W przypadku stosowania pokrywy na wannie trzeba dodawać do wanny o pojemności 30 l ok. 1 l 30-proc. roztworu amoniaku dziennie.

Do utrzymania w roztworze metali grupy żelaza nie wystarcza sam amoniak (który tworzy silniejsze kompleksy z kobaltem niż z niklem), gdyż w miarę upływu czasu wytrącają się one z roztworu. Dopiero dodatek kwasów organicznych umożliwia sporządzenie stosunkowo stężonych roztworów. Hydroksykwas organiczne stanowią jak dotychczas najlepszy dodatek kompleksujący.

Zanieczyszczenia kąpeli metalami obcymi nie są szczególnie groźne i zawartość metali mniej szlachetnych może dochodzić nawet do kilku gramów na litr. Jednak metale bardziej szlachetne (np. miedź) przeszkadzają już w stężeniach ok. 0,1 g/l i dlatego przy pokrywaniu mosiądzu należy stosować wstępne kobałtowanie w kąpeli kwaśnej.

Niewielkie ilości związków siarki inhibują wydzielanie wolframu.

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na zawartość wolframu w stopie z kobaltem lub z niklem jest stężenie wolframianu w kąpeli. Początkowo (ze wzrostem stężenia W w kąpeli) zawartość wolframu w powłoce zwiększa się bardzo szybko, a od ok. 30% zawartości wolframu w kąpeli wzrost ten jest już nieznaczny.

Wzrost całkowitego stężenia wolframu (przy stałym stosunku do drugiego metalu) powinien mieć negatywny wpływ na zawartość wolframu w powłoce, ponieważ osadza się on trudniej niż np. Co lub Ni. Stwierdzono jednak, że zwiększenie całkowitego stężenia metalu powoduje zwiększenie (nawet powyżej 50% W w stopie z kobaltem) zawartości wolframu przy jednoczesnym spadku wydajności [10, 11].

Wpływ pH jest w obszarze zasadowym nieznaczny, zawartość wolframu w stopie w miarę wzrostu pH stale się zwiększa, co związane jest nie tyle z samą kwasowością, co z charakterem jonów metali grupy żelaza, które

w obszarze kwaśnym występują jako jony proste, a w obszarze zasadowym już jako jony kompleksowe. Wspomniany efekt jest znacznie wyraźniejszy w kąpielach bez amoniaku niż w kąpielach zawierających amoniak.

Gęstość prądu ma niewielki wpływ na zawartość wolframu, jednak z jej wzrostem zwiększa się nieco zawartość wolframu w stopach z kobaltem i niklem, przy czym jednocześnie spada wydajność prądowa.

Temperatura ma niewielki wpływ na zmiany zawartości wolframu w powłokach, ale za to duży na jakość powłok i wydajność prądową. Reguła, że wzrostowi zawartości W w stopie towarzyszy spadek wydajności, nie dotyczy temperatury. Wzrost temperatury bowiem powoduje znaczny wzrost wydajności i pewien wzrost zawartości wolframu w powłoce stopowej.

Jako anody można stosować wolfram lub w zależności od rodzaju kąpeli kobalt lub nikiel. Anody niklowe rozpuszczają się trudniej niż kobałtowe. Przy anodowej gęstości prądu powyżej 0,3 A/dm² anody niklowe ulegają pasywacji.

Literatura

1. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej (tł. z ang.). Warszawa, PWN 1978.
2. Brenner A. E.: Electrodeposition of alloys. New York—London. Academic Press 1969 s. 411—496.
3. Socha J., Zak T., Safarzyński S.: *Powłoki Ochronne* 1978, 1, 6—14; 2, 2—7; 3, 2—10; 6, 2—9; 1979, 4, 2—10; patent 61826, PL.
4. Socha J., Zak T., Safarzyński S.: *Metalloberfläche* 1979, 33, 7, 277—281; 8, 316—319; 9, 375—380; 10, 423—427; 12, 540—545.
5. Francyk J., Zołnierczyk T.: *Powłoki Ochronne* 1979, 4, 5, 59—65.
6. Francyk J., Zołnierczyk T.: *Metalloberfläche* 1930, 34, 1, 6—11.
7. Brenner A. E., Burkhead P., Seegmiller E.: *J. Research Nat. Bur. Standards* 1947, 39, 351.
8. Clark W. E., Holt M. L.: *J. Electrochem. Soc.* 1948, 94, 244—252.
9. Hoar T. P., Bucklow I. A.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1955, 32, 186—210.
10. Roy D. L., Udupa H. V. K., Dey B. B.: *Proc. 8 CITCE* 1958, 469—475.
11. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Заёниц А. И.: *Ж. Прикл. Химии* 1958, 31, 234—239.

h. Osadzanie galwaniczne stopu nikiel-żelazo

Własności i zastosowanie powłok

Możliwość otrzymania galwanicznych stopów niklu z żelazem była od dawna przedmiotem licznych badań, głównie pod kątem ich za-

stosowania w przemyśle elektronicznym na pokrycia magnetyczne [1]. Szybki rozwój tej metody nastąpił jednak dopiero w ostatnich latach, kiedy stwierdzono możliwość dla pewnych zastosowań zastąpienia tym stopem błyszczących powłok niklowych.

Istnieją dwa technologiczne typy kąpeli galwanicznych, z których można osadzać stopowe powłoki niklu z żelazem. Pierwszy typ to konwencjonalna kąpiel do niklowania z dodatkiem reduktora utrzymującego duże stężenie jonów żelazowych w kąpeli. Drugi typ kąpeli, to kąpiele niskostężeniowe zawierające dodatek substancji kompleksującej jony żelazowe, przez co zapobiega się wytrącaniu wodorotlenków tego metalu. Powszechne zastosowanie znalazł drugi typ kąpeli.

Popularność metody osadzania stopów Ni-Fe wynika przede wszystkim z efektów ekonomicznych uzyskiwanych z zastosowania tej technologii. Uzyskuje się obniżenie kosztów osadzania o 15–20% w porównaniu z kosztami osadzania błyszczących powłok niklowych.

Błyszczące powłoki Ni-Fe stosuje się do lekkich i średnich warunków użytkowania. Pokrywa się nimi części rowerowe, okucia meblowe, zabawki, sprzęt sportowy, narzędzia, armaturę łazienkową itp., w większości przypadków stosując dodatkowe zabezpieczenie powłoką chromową.

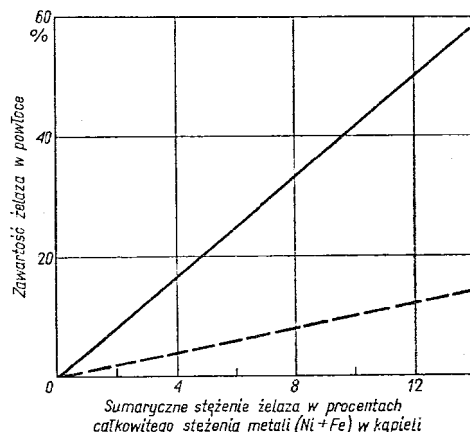
Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu

Powłoki stopowe Ni-Fe osadza się zarówno z konwencjonalnych kąpeli do niklowania typu Wattsa, do których po pewnej modyfikacji dodaje się kompleksowe związki żelaza [2, 3], jak i z kąpeli niskostężeniowych [4–7]. Podstawowy skład niskostężeniowej kąpeli technologicznej wg Claussa i Tremmela [8] jest następujący (g/l):

siarczan niklawy	75
chlorek niklawy	75
kwasy borowy	45
siarczan żelazawy	10

Kąpiel ta charakteryzuje się mniejszą zawartością siarczanu niklawego w porównaniu z konwencjonalnymi kąpielami do niklowania, zawiera jednak jednocześnie większe stężenie chlorku niklawego. Sumaryczne jednak stężenie jonów niklawych jest mniejsze od jonów tego metalu w kąpeli Wattsa. Tendencja ta obserwowana jest we wszystkich opisanych technologiach osadzania stopowych powłok Ni-Fe. Pożądane jest, aby stężenie jonów żelazowych nie przekraczało 40–50% całkowitego

tego stężenia jonów żelaza, gdyż większe stężenie jonów Fe^{3+} obniża zdolność wygładzającą kąpeli i jej wydajność prądową, a także plastyczność powłok [9]. Małą zawartość jonów żelazowych w kąpeli można utrzymać nie przekraczając wartości pH 3,8.



Rys. 19-8. Wpływ sumarycznego stężenia żelaza w kąpeli na zawartość żelaza w stopowej powłoce Ni-Fe [10]
— — — procentowo równa zawartość żelaza w kąpeli i w powłoce

Sumaryczne stężenie jonów żelaza ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) w kąpeli ma zasadniczy wpływ na skład stopu. Na rys. 19-8 przedstawiono tę zależność dla kąpeli zawierającej Ni^{2+} 38 g/l, H_3BO_3 40 g/l i substancji stabilizującej 25 g/l [10]. Jak widać, w omawianym układzie preferowane jest wydzielanie elektrolityczne żelaza.

Bardzo istotnym składnikiem kąpeli do osadzania stopowych powłok Ni-Fe jest substancja stabilizująca (kompleksująca) jony żelaza w kąpeli. Odpowiednim czynnikiem kompleksotwórczym może być kwas askorbinowy, kwas cytrynowy, kwas jabłkowy, kwas glukonowy, kwas glutaminowy, kwas glikolowy, a także związki zawierające w cząsteczce atom azotu lub grupę aminową, jak np. kwas nitylotrójoctowy, kwas etylenodwuamino-czteroocetowy oraz rozpuszczalne w wodzie sole tych kwasów [11].

Substancje dodatkowe wprowadzane do kąpeli do osadzania stopowych powłok Ni-Fe (blaskotwórcze, obniżające naprężenia własne w powłokach itp.) mają pewne cechy wspólne z dodatkami stosowanymi w kąpielach do niklowania z połykiem.

Stosowanie dodatków blaskotwórczych w kąpielach do osadzania powłok Ni-Fe po-

woduje, podobnie jak w kąpielach do niklowania z połyskiem, wbudowywanie się siarki w powłoki stopowe w podobnych ilościach, tj. ok. 0,05%.

Wartość pH w kąpeli do osadzania stopowych powłok Ni-Fe jest mniejsza niż w procesie niklowania z połyskiem. Błyszczące powłoki otrzymuje się w zakresie pH 3,0—3,8, przy czym optymalna wartość wynosi 3,5. Zmiany pH mają nieznaczny wpływ na skład powłoki [10]. Małe wartości pH kąpeli wynikają z konieczności utrzymywania małego stężenia jonów żelazowych w kąpeli.

Bardzo ważnym parametrem w procesie osadzania powłok stopowych Ni-Fe jest temperatura kąpeli. Optymalna jej wartość wynosi 65—68°C. Obniżenie temperatury powoduje utratę połysku, a także spadek katodowej wydajności prądowej (tabl. 19-9).

Tablica 19-9. Wpływ temperatury kąpeli do osadzania stopowych powłok Ni-Fe na katodową wydajność prądową [10]

Temperatura kąpeli °C	Wydajność katodowa %
43,5	82,5
60,0	92,0
68,5	96,6
Kąpiel Watta do niklowania	95,5

Tablica 19-10. Zależność ilości żelaza w stopowej powłoce Ni-Fe od stosowanej gęstości prądu osadzania [10]

Katodowa gęstość prądu A/dm ²	Zawartość żelaza w powłoce %
1	17,2
3	18,3
6	17,3
Zawartość składnika w kąpeli, g/l	
Ni ²⁺ — 37,9	
Fe — 2,0	

Gęstość prądu ma niewielki wpływ na skład osadzonej powłoki stopowej. Z danych liczbowych w tabl. 19-10 wynika, że prawie stała jest zawartość żelaza w powłoce w zakresie gęstości prądu osadzania 1—6 A/dm². Pomimo stosunkowo małego stężenia soli metali podstawowych w kąpeli można, podobnie jak przy niklowaniu z połyskiem, stosować duże katodowe gęstości prądu. I tak np. przy mieszaniu kąpeli powietrzem stosuje się gęstości prądu w granicach 2—11 A/dm² (optymalna wartość 5,3 A/dm²), przy mieszaniu szyną ka-

todową 2,0—6,5 A/dm² (optimum 4,3 A/dm²), natomiast dla kąpeli stosowanych w bębnach zakres stosowanych gęstości prądu wynosi 0,5—1,6 A/dm² przy optymalnej wartości 1,0 A/dm².

Typ mieszania, w mniejszym stopniu jego intensywność, ma obok stosunku stężeń Ni:Fe w kąpeli zasadniczy wpływ na skład powłoki. W kąpeli mieszanej szyną katodową stężenie żelaza musi być dwukrotnie większe, aby otrzymać taką samą zawartość żelaza w powłoce, jaką otrzymuje się w kąpeli mieszanej powietrzem.

Urządzenia i oprzyrządowanie

Urządzenia i oprzyrządowanie do osadzania stopowych powłok Ni-Fe nie różnią się w zasadzie od tych, jakie stosuje się przy niklowaniu z połyskiem. W porównaniu z kąpielami do niklowania z połyskiem, gdzie nie zawsze wymagana jest ciągła filtracja, omawiana kąpiel powinna być filtrowana w sposób ciągły przez węgiel aktywny (200 g węgla na 1000 l kąpeli). Konieczna jest ponadto cotygodniowa wymiana wkładu filtrującego, aby zapobiec blokowaniu się filtra.

Anody

W charakterze anod stosuje się przeważnie granulki lub kostki niklowe i żelazne umieszczone w oddzielnych koszach tytanowych. Dla kąpeli mieszanych powietrzem powierzchnia anod żelaznych powinna wynosić 10% całkowitej powierzchni anodowej, dla kąpeli mieszanych mechanicznie powinna być raczej większa. Anody żelazne muszą być dużej czystości — sumaryczna ilość zanieczyszczeń nie może przekroczyć 0,15% (głównie C, Si i Mn).

i. Osadzanie galwaniczne stopu kobalt-molibden

Własności fizyczne molibdenu

Własności fizyczne molibdenu, ogólnie biorąc, są gorsze od własności wolframu (str. 325) z wyjątkiem plastyczności. W wielu przypadkach udało się jednak uzyskać stopy molibdenu z różnymi metalami (niklem, kobaltem, żelazem, tytanem) o bardzo dobrych własnościach fizycznych.

Typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu

Z roztworów wodnych molibden można osadzać jedynie w postaci stopu z innym metalem. Pierwszą pracą z zakresu elektrolitycznego osadzania stopów molibdenu mających

wartość techniczną wykonał w latach czterdziestych naszego wieku Myers [13]. Od tego czasu zbadano szereg kąpeli do osadzania galwanicznego stopu tego metalu, przede wszystkim kąpiele pirofosforanowe, cytrynianowe i amonowe [14].

Stopowe powłoki molibdenu z innymi metalami, a zwłaszcza z metalami grupy żelaza, osadza się można z kąpeli

1) kwaśnych, przy czym kąpiele te mogą zawierać zarówno składniki nieorganiczne jak i organiczne — z tych ostatnich wymienia się przede wszystkim hydroksykwasy oraz związki chelatujące;

2) zasadowych, przy czym z tej grupy kąpeli wymienia się głównie kąpiele amoniakalne, pirofosforanowe, węglanowe i inne, zawierające składnik kompleksotwórczy.

Z kąpeli kwaśnych bez dodatku czynników kompleksotwórczych nie można osadzać stopów zawierających powyżej 3% molibdenu, a ponadto powłoki uzyskiwane z tych kąpeli są złej jakości (mają ciemne smugi). Znaczne obniżenie pH kąpeli, poniżej 2, usuwa tę niedogodność, jednak sprzyja redukcji molibdenu do związków o kolorze niebieskim, które mają tendencję do wbudowywania się w powłokę stopową.

Kąpiele zawierające czynnik kompleksujący umożliwiają uzyskiwanie stopów bogatszych w molibden i o lepszej jakości. Przyjmuje się, że następuje tu kompleksowanie raczej molibdenu niż metalu grupy żelaza i buforowanie warstwy przykatodowej. Związki typu oksykwasów mogą z wiązać częściowo zredukowany molibden, dzięki czemu nie wbudowuje się on w powłokę.

Kąpiele cytrynianowe wg badań Seima, McElwee i Holta [15] dostarczają najlepszych powłok przy małych stężeniach molibdenu w kąpeli i przy pH 4—6.

Również kąpiele alkaliczne zawierające amoniak dostarczają użytecznych powłok stopowych. Ze stosowanych cytrynianowych, winianowych i pirofosforanowych kąpeli te ostatnie wydają się najpraktyczniejsze.

Kąpiele pirofosforanowe opracowane przez Myersa [13] były badane przez Krohna i współpracowników [16, 17]. Według literatury stanowią one dużą grupę kąpeli, z których można uzyskać przydatne powłoki stopowe Co-Mo i Fe-Mo. Zawartość molibdenu w powłokach może dochodzić do 60%, jednak stwierdzono równocześnie zawartość 5—15% wtrąceń niemetalicznych (tlenki). Ta duża zawartość tlenków jest przypuszczalnie powodowana niską wydajnością katodową i wą-

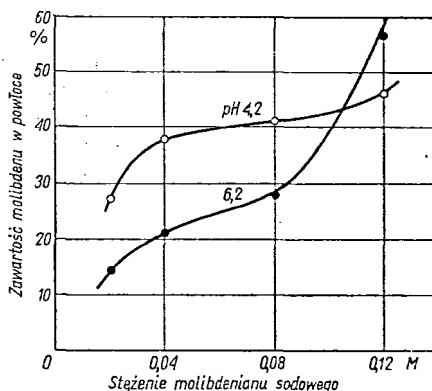
skim obszarem pH, w którym kompleks pirofosforanowy jest trwały.

W Instytucie Mechaniki Precyzyjnej opracowano słabo kwaśną kąpiel cytrynianową zawierającą oprócz podstawowych składników — molibdenianu sodowego, siarczany kobaltu lub niklu oraz glukonianu sodowego — również czynnik chelatujący (sól kwasu wielokarboksyowego), mający istotny wpływ zarówno na pracę kąpeli, jak i na jakość osadzania powłok stopowych [18, 19]. Skład i parametry pracy kąpeli do osadzania stopowych powłok molibdenu z kobaltem są następujące:

Składniki kąpeli, g/l	
molibdenian sodowy, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20
siarczan kobaltawy, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90
kwas cytrynowy, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	40
glukonian sodowy, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$	150
sól kwasu wielokarboksyowego	50

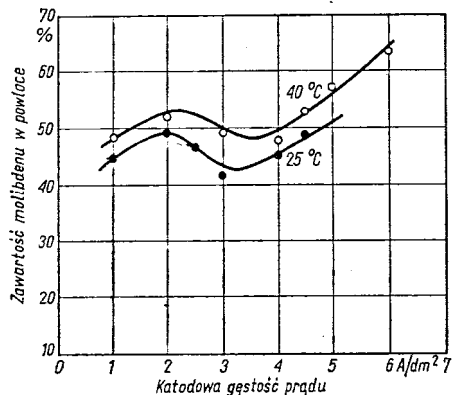
Parametry pracy	
temperatura, °C	25—50
pH kąpeli	4,0—4,5
gęstość prądu, A/dm ²	1,5—2,5

Wartość pH omawianej kąpeli ma duży wpływ na zawartość molibdenu w osadzanych powłokach. Zwiększenie pH kąpeli powoduje znaczne zmniejszenie zawartości molibdenu w osadzanych powłokach (rys. 19-9).



Rys. 19-9. Wpływ stężenia molibdenianu sodowego $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w kąpeli do osadzania bluszczącej galwanicznej powłoki stopowej kobaltu z molibdenem na ilość osadzonego molibdenu w powłoce przy różnych wartościach pH kąpeli [18, 19] temp. 40°C, gęstość prądu 3,0 A/dm²

Podwyższenie temperatury kąpeli powoduje wzrost zawartości molibdenu w osadzonym stopie (rys. 19-10). Nie można jednak nieograniczenie podwyższać temperatury kąpeli, bowiem po przekroczeniu 50°C zaczyna



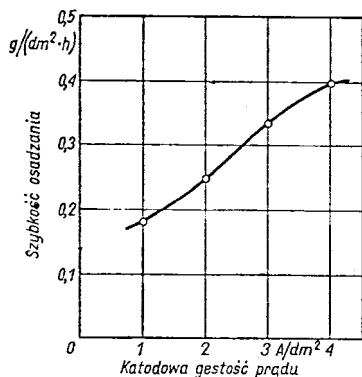
Rys. 19-10. Wpływ katodowej gęstości prądu galwanicznego na zawartość molibdenu w powłokach w zależności od stosowanej temperatury kąpeli [18, 19]
pH kąpeli 4,2, mieszanie szyną katodową

biec konkurencyjny proces wbudowywania się tlenków w powłokę stopową.

Stopowe powłoki molibdenu z kobaltem znalazły zastosowanie m.in. w niektórych przekładnikach hermetycznych na wyższe moce.

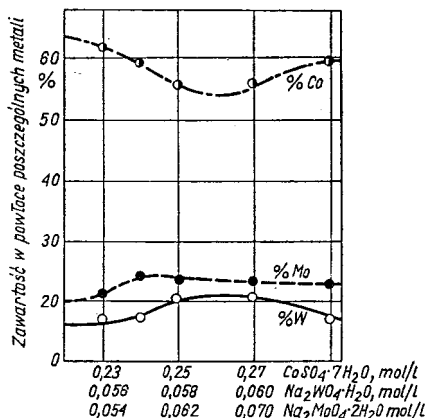
j. Osadzanie galwaniczne stopu kobalt-wolfram-molibden

Przez zmieszanie w odpowiednim stosunku składników kąpeli do osadzania stopów dwuskładnikowych wolframu i molibdenu z metalami grupy żelaza można w większości przypadków uzyskać kąpeli do osadzania stopu trójskładnikowego. Socha i współpr. [18, 19] uzyskali kąpeli do osadzania błyszczących po-

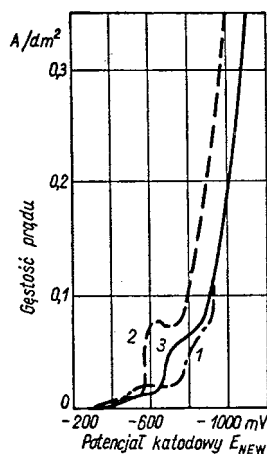


Rys. 19-11. Wpływ katodowej gęstości prądu na szybkość osadzania powłoki stopowej W-Mo-Co dla podanego optymalnego składu kąpeli [18, 19]
temp. 40°C, pH kąpeli 4,2

włok Co-W-Mo po zmieszaniu kąpeli do osadzania stopów Co-W i Co-Mo, omówionych w tym rozdziale. Było to możliwe z tego względu, że obie te kąpeli różnią się w swoim podstawowym składzie tylko wielkością stężenia soli kobaltu. Z przeprowadzonych badań wynika, że optymalne stężenie $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w kąpeli do osadzania stopu Co-W-Mo wynosi 70 g/l.



Rys. 19-12. Wpływ składu kąpeli do osadzania powłok trójskładnikowych W-Mo-Co na zawartość poszczególnych metali w powłokach [18, 19]
temp. 40°C, pH roztworu 4,2



Rys. 19-13. Krzywe polaryzacji katodowej wykonane w kąpeli do galwanicznego osadzania stopu wolframu z kobaltem (1), w kąpeli do galwanicznego osadzania molibdenu z kobaltem (2) oraz w mieszaninie tych kąpeli w stosunku 1:1 (3) [18, 19]
temperatura roztworu 40°C, pH kąpeli 4,2, bez mieszania

Szybkość osadzania powłoki Co-W-Mo charakteryzuje się podobną zależnością jak w przypadku kąpeli do osadzania stopów

dwuskładnikowych (rys. 19-11). Przy zwiększaniu gęstości prądu do ok. 3,0—3,5 A/dm² następuje wzrost szybkości osadzania powłoki; po przekroczeniu tego progu charakter ten jest mniej wyraźny.

Jak widać z wykresów na rys. 19-12, stężenie siarczanu kobaltowego w kąpeli 70 g/l (ok. 0,25 mol/l) można uznać za optymalne również w aspekcie chemicznego składu powłoki. Przy tym bowiem stężeniu CoSO₄·7H₂O w kąpeli osadza się powłoka trójskładnikowa o maksymalnej zawartości metali trudnotopliwych w swym składzie.

Osadzanie stopu trójskładnikowego Co-W-Mo zachodzi przypuszczalnie przy podobnym mechanizmie jak stopów dwuskładnikowych, przy czym można przypuszczać, że różnice pomiędzy jonami molibdenianowymi i wolframianowymi ulegają pewnej kompensacji. Świadczyć o tym mogą krzywe polaryzacji na rys. 19-13, z których wynika, że w obszarze odpowiadającym technologicznym warunkom elektroredukcji (od -700 do -900 mV) energia elektroredukcji niezbędna do otrzymania stopu trójskładnikowego jest jakby wypośredkowana pomiędzy energią niezbędną do trudniejszego osadzania stopu W-Co i łatwiejszego osadzania stopu Mo-Co, tj. osadzania przy mniejszej polaryzacji.

Literatura

1. Patent 257257 (1967), US.
2. Levy E. M.: *Plating* 1969, 56, 8, 903—908.
3. Mac R. D., Gow K. V.: *Plating* 1970, 57, 6, 626—628.
4. Patent 3878067, US.
5. Patent 4089754, US.
6. Patent 1504078, GB.
7. Patent 2261353, FR.
8. Clauss R. J., Tremmel R. A.: *Interfinish* '76.
9. Clauss R. J., Tremmel R. A.: *Galvano-Organo* 1975, 453.
10. Kleine J.: *Electroplating and Metal Finishing* 1975, 28, 1, 14—17.
11. Ott R., Metzger W.: *Metalloberfläche* 1975, 29, 1, 1—4.
12. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.
13. Myers H. S.: The electrodeposition of molybdenium. Ph. D. Thesis Columbia University 1941.
14. Францеву-Заблудовская Т. Ф.: *Ж. Прикл. Химии* 1952, 25, 350—361.
15. Seim H. J., Holt M. L.: *J. Electrochem. Soc.* 1949, 96, 205—213.
16. Krohn A., Brown T. H.: *J. Electrochem. Soc.* 1961, 108, 60—64.
17. Krohn A. C. W.: *Plating* 1967, 45, 2, 153—156.
18. Socha J., Zak T., Safarzyński S.: *Powłoki Ochronne* 1978, 1, 64; 2, 2—7; 3, 2—10; 6, 2—9; 1979, 4, 2—10.
19. Socha J., Zak T., Safarzyński S.: *Metalloberfläche* 1979, 33, 7, 277—281; 8, 316—319; 9, 375—380; 10, 423—427; 12, 540—545.

Rozdział 20

Bezprądowe osadzanie metali

dr inż. Stanisław Bagdach

a. Klasyfikacja metod bezprądowego osadzania metali	334
Pokrywanie przez wymianę	334
Pokrywanie kontaktowe	335
Pokrywanie przez redukcję chemiczną	335
Pokrywanie katalityczne	335
b. Cynowanie	335
Cynowanie przez wymianę	335
Cynowanie kontaktowe	336
c. Miedziowanie	336
Miedziowanie przez wymianę	336
Miedziowanie kontaktowe	336
Miedziowanie katalityczne	336
d. Niklowanie	337
Niklowanie przez wymianę	337
Niklowanie kontaktowe	337
Niklowanie chemiczne (katalityczne)	337
e. Srebrzenie	339
Srebrzenie przez wymianę	339
Srebrzenie przez redukcję chemiczną	339
f. Złocenie	340
Literatura	341

a. Klasyfikacja metod bezprądowego osadzania metali

Pokrywanie przez wymianę

Metoda opiera się na znanym powszechnie zjawisku, że metale mniej szlachetne (bardziej elektroujemne) wypierają z roztworu metale bardziej szlachetne (bardziej elektrododatnie).

Tak więc przedmiot żelazny po zanurzeniu w roztworze siarczanu miedziowego pokrywa się miedzią.

Pokrywanie miedzią przedmiotu żelaznego (czy stalowego) zachodzi tylko do momentu, gdy cały przedmiot zostanie pokryty powłoką miedzi i nie ma styku kąpieli z żelazem.

Powłoki otrzymane w ten sposób są bardzo cienkie (0,02—0,5 μm) i mogą być stosowane głównie do celów dekoracyjnych, a tylko niekiedy jako powłoki o wartości technicznej.

Szybkość pokrywania zależy od stężenia roztworu, temperatury oraz różnicy potencjałów w szeregu napięciowym metalu pokrywającego i pokrywającego. Struktura osadzonego metalu, tzn. czy wydzielony metal utworzy zwartą powłokę, czy wydzieli się w postaci gąbczastej lub proszkowatej, zależy od szybkości osadzania oraz intensywności mieszania kąpieli podczas procesu. Należy zaznaczyć, że przy bardzo dużych odległościach w szeregu napięciowym metali pokrywanych i pokrywających, tj. gdy szybkość osadzania powłoki jest bardzo duża (np. cynk i srebro), nawet przy bardzo małym stężeniu kąpieli i intensywnym mieszaniu nie udaje się uzyskać powłoki prawidłowej. Dlatego proces pokrywania przez wymianę stosuje się z reguły do metali o niewielkiej różnicy potencjałów, tj. takich, które w szeregu napięciowym nie dzieli zbyt wielka odległość (np. Sn-Fe, Ni-Fe).

Pokrywanie kontaktowe

Pokrywanie kontaktowe jest pokrywaniem galwanicznym, przy czym źródłem prądu nie jest prostownik, prądnica czy akumulator, lecz ogniwo powstające w wyniku zanurzenia w roztworze dwóch metali stykających się ze sobą. Przedmiot pokrywany staje się wówczas katodą i pokrywa się metalem, którego jony znajdują się w roztworze, drugi zaś — odpowiednio dobrany metal stanowi anodę i rozpuszcza się, przechodząc w stan jonowy. Warunkiem osadzania się powłoki na przedmiocie jest jego stykanie się (kontakt) w roztworze z metalem kontaktowym.

Metoda kontaktowa umożliwia osadzanie powłok o znacznie większej grubości niż metoda wymiany, jednak proces przebiega stosunkowo powoli. Stosuje się ją głównie do pokrywania drobnicy powłoką o grubości 1—2 μm .

Pokrywanie przez redukcję chemiczną

Redukcja pierwiastka metalicznego z jego postaci jonowej do postaci wolnej (metalicznej) odbywa się wskutek przyłączenia do jonu odpowiedniej liczby elektronów, a więc ładunków elektrycznych. Czynnikiem powodującym to zjawisko jest substancja zdolna do oddawania elektronów (elektronodawca), zwana *reduktorem*. Jest to zazwyczaj, choć nie zawsze, związek organiczny.

Ponieważ redukcja metali z soli prostych odbywa się z reguły bardzo szybko, przez co nie można otrzymać prawidłowych pokryć, dlatego w tym przypadku stosuje się związki kompleksowe metalu, jakim zamierza się pokryć dane wyroby. W zależności od trwałości związku kompleksowego i potencjału redukcyjnego reduktora pokrywanie odbywa się z mniejszą lub większą szybkością (oczywiście odgrywają tu rolę również inne czynniki, jak pH, wzajemne stężenie soli metalu i reduktora oraz temperatura).

Redukcja rozpoczyna się w momencie dodania do kąpeli reduktora, a przebiega w całej masie roztworu, i tylko pewna część wydzielonego metalu osadza się w postaci powłoki na przedmiocie. Jest to więc metoda nieekonomiczna, powodująca znacznie większe zużycie materiałów, niż jest niezbędne do wytworzenia powłoki. Dlatego metodę tę stosuje się tylko tam, gdzie inne sposoby zawiodą. W praktyce stosuje się tylko do srebrzenia nieprzewodników (szkła, tworzyw sztucznych) i to przeważnie jako metodę pistoletową. W metodzie tej roztwór zawierający związki srebra miesza się z reduktorem

w dyszy pistoletu, po czym mieszanina jest wyrzucana przez pistolet ze strumieniem powietrza na powierzchnię srebrzoną. W starszych zakładach lub przy małej produkcji można stosować metodę wannową (zwana także kąpielową lub kołyskową), przy której srebrzone wyroby umieszcza się w naczyniu o odpowiednim kształcie i następnie zlewa świeżo zmieszane roztwory — srebrzący i redukujący.

W celu wymuszenia osadzania się srebra w postaci powłoki stosuje się odpowiednią obróbkę przygotowawczą (co omówiono w rozdziale dotyczącym galwanicznego pokrywania tworzyw sztucznych).

Pokrywanie katalityczne

Pokrywanie katalityczne jest szczególną odmianą pokrywania przez redukcję. Rodzaj i stężenie związku metalu, którym zamierza się pokrywać, rodzaj i stężenie reduktora oraz innych składników pomocniczych są tak dobrane, aby po sporządzeniu kąpeli (niekiedy nawet w podwyższonej temperaturze) reakcja redukcji nie zachodziła. Rozpoczyna się ona dopiero w momencie, gdy kąpiel zetknie się z katalizatorem, przy czym redukcja zachodzi tylko na jego powierzchni. Katalizatorem takim może być metal, z którego wykonano pokrywany przedmiot — jest to pożądane, ale nie konieczne, gdyż pierwsze pokrycie można uzyskać przez styk metalu pokrywanego z katalizatorem. Natomiast warunkiem koniecznym jest, aby reakcję redukcji katalizował metal osadzany, gdyż dzięki temu po pokryciu podłoża reakcja redukcji będzie dalej dzięki autokatalizie i następuje osadzanie powłoki aż do żądanej grubości. Dzięki temu, że reakcja redukcji przebiega tylko na powierzchni katalizującej, unika się zasadniczej niedogodności występującej przy pokrywaniu przez redukcję chemiczną, tj. znacznych strat materiałowych.

b. Cynowanie

Cynowanie przez wymianę

Cynowanie przez wymianę stosowane jest do wyrobów stalowych, żeliwnych lub staliwnych w przypadkach, gdy wystarcza osadzenie bardzo cienkiej powłoki (np. dla polepszenia lutowalności). Odtłuszczone, wytrawione i dobrze wypłukane przedmioty wsypuje się do bębna perforowanego lub z siatki; bęben wykonany jest z miedzi. Całość zanurza się w następującej kąpeli:

<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
chlorek cynawy $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,5
siarczan glinowo-amonowy $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	15

<i>Parametry pracy</i>	
temperatura, °C	100
liczba obrotów bębna, min^{-1}	ok. 10
czas zanurzenia, min	3—5

Cynowanie kontaktowe

Cynowanie kontaktowe stosuje się do drobnych wyrobów miedzianych lub mosiężnych, jak guziki, klamerki, spinki. Po odtuszczeniu i wytrawieniu wyblyszczającym w tzw. gelbrynie i dobrym wypłukaniu, wyroby wsypuje się do bębna z tworzywa sztucznego (najlepiej z polipropylenu) i zanurza w jednej z kąpeli podanych w tabl. 20-1.

Tablica 20-1. Kąpiele do cynowania kontaktowego

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele	
	1	2
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>		
chlorek cynawy $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	25
wodorotlenek sodowy NaOH	60	—
winian sodowo-potasowy	—	10
kontakt, % wag. w stosunku do wsadu	Al 25	Zn 40
<i>Parametry pracy</i>		
temperatura, °C	90	80
czas, h	2—4	2—4
liczba obrotów bębna, min^{-1}	ok. 10	ok. 10

c. Miedziowanie

Miedziowanie przez wymianę

Miedziowanie przez wymianę stosuje się, jak już wspomniano, tylko dla celów dekoracyj-

Tablica 20-2. Kąpiele do miedziowania przez wymianę

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele		
	1	2	3
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>			
siarczan miedziowy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5—10	50	37,5
kwas siarkowy H_2SO_4	5—10	—	—
woda amoniakalna (25-proc.), ml/l	—	50	—
wersenian czterosodowy	—	—	87,5
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura, °C	oto- cze- nia	40—60	20—50
czas, min	1—5	1—5	1—10
pH — kwas winowy do słabo kwaśnej reakcji	—	4—5	—

nych. Dobrze odtuszczone, wytrawione i zaktywowane przedmioty zanurza się w jednej z podanych kąpeli przy intensywnym mieszaniu. Zabieg miedziowania można wykonywać również przez pocieranie pokrywanej powierzchni tamponem bawełnianym zwilżanym kąpielą. Kąpiele do miedziowania przez wymianę podano w tabl. 20-2.

Miedziowanie kontaktowe

Miedziowanie kontaktowe umożliwia uzyskanie powłok miedzianych na wyrobach stalowych o niezłej przyczepności. Przygotowane do pokrycia wyroby wsypuje się do bębna z kawałkami aluminium lub cynku — podobnie jak przy cynowaniu kontaktowym — i zanurza w kąpeli wg tabl. 20-3.

Tablica 20-3. Kąpiele do miedziowania kontaktowego

Składniki kąpeli i parametry pracy	A	B
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>		
siarczan miedziowy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75	150
winian sodowo-potasowy $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	375	—
glioksal	—	20
kwas cytrynowy	—	10
kwas siarkowy H_2SO_4	—	20
wodorotlenek sodowy NaOH	200	—
<i>Parametry pracy</i>		
temperatura °C	20	20
czas zanurzenia, min	15—120	2

Miedziowanie katalityczne

Miedziowanie katalityczne jest stosowane do pokrywania nieprzewodników w celu nadania ich powierzchni własności przewodzenia prądu elektrycznego, co umożliwia dalsze osadzanie powłok za pomocą prądu elektrycznego, tj. pokrywanie galwaniczne. Powierzchnia miedzianego nieprzewodnika musi być uprzednio uczulona i zaktywowana przez osadzenie na niej drobnych ilości katalizatora, jakim może być srebro, złoto, platyna i pallad. Obróbkę taką omówiono w rozdz. 21.

Przykładem kąpeli do chemicznego miedziowania katalitycznego może być:

<i>Roztwór I</i> — siarczan miedziowy (g/l)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	35
	wodorotlenek sodowy NaOH	50
	winian sodowo-potasowy $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	170
<i>Roztwór II</i> — formaldehyd HCHO (40-proc.)		

Do użytku bierze się 5 cz. obj. roztworu I + 1 cz. obj. roztworu II. Miedziowanie prowadzi się w temperaturze otoczenia, a czas zanurzenia wynosi 15—30 min. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń własnych zaleca się stosować tę kąpiel rozcieńczoną wodą w stosunku od 1:1 do 1:3.

Ogólną wadą kąpeli do katalitycznego miedziowania jest ich mała stabilność. Kąpiel o zwiększonej stabilności opracowana w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie ma następujący skład:

Składniki kąpeli, ml	
koncentrat K-23 ¹⁾	50—100
wodorotlenek sodowy, g/l	5—10
formaldehid 37-proc.	5—15
stabilizator	1,5—3,0

Parametry pracy	
pH kąpeli	12—13
temperatura, °C	28—30
czas zanurzania, min	15—25

d. Niklowanie

Niklowanie przez wymianę

Niklowanie przez wymianę umożliwia uzyskanie bardzo cienkich powłok niklowych na stali (ok. 0,1 μm). Odtłuszczone, odrzewione, wytrawione i zaktywowane przedmioty zanurza się w następującej kąpeli:

Składniki kąpeli, g/l	
chlerek niklowy NiCl ₂ · 6H ₂ O	600
kwas borowy H ₃ BO ₃	30

Parametry pracy	
pH kąpeli	3,5—4,5
temperatura, °C	79
pożądanе mieszanie	

W krajach wysokoprzemysłowych niklowanie przeprowadza się w wielkich instalacjach automatycznych. Kąpiel, która z biegiem pracy ubożeje w nikiel i wzbogaca się w żelazo, jest regenerowana węglanem niklowym; przy odpowiednim pH zachodzi reakcja

$$4\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NiCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{FeOHCO}_3 + 4\text{NiCl}_2$$

Zasadowy węglan żelazowy odfiltrowuje się, a kąpiel zawraca do produkcji.

Niklowanie kontaktowe

Niklowanie kontaktowe odbywa się w analogiczny sposób jak opisane poprzednio procesy kontaktowe. Stosuje się następującą kąpiel:

¹⁾ koncentrat K-23 oraz stabilizator dostarcza na zamówienie Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie.

Składniki kąpeli, g/l	
siarczan niklawo-amonowy Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	320
kwas cytrynowy	15
chlerek amonowy NH ₄ Cl	65

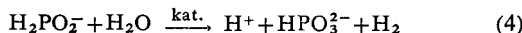
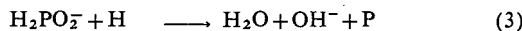
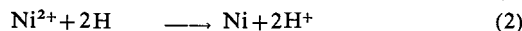
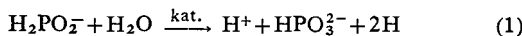
Parametry pracy	
temperatura, °C	100
kontakt	cyna lub aluminium

Niklowanie chemiczne (katalityczne)

Podstawa procesu

Osadzanie powłoki niklowej bez użycia prądu elektrycznego przeprowadza się w wyniku redukcji niklu wodorem *in statu nascendi*.

Mechanizm chemicznego niklowania nie jest dokładnie znany. Istnieje kilka teorii próbujących wyjaśnić ten mechanizm. Najprawdopodobniej podczas pokrywania zachodzą następujące reakcje:



Pierwsze dwie reakcje są reakcjami głównymi; reakcja (1) dostarcza reduktora, tj. wodoru *in statu nascendi*, reakcja (2) jest reakcją redukcji niklu z postaci jonowej do atomowej. Reakcje (3) i (4) są reakcjami ubocznymi, obniżającymi wydajność procesu. Poniważ jednak reakcja (2) zachodzi najszybciej, znaczna część wodoru atomowego wydzielonego w reakcji (1) zostaje zużyta do redukcji niklu, pod warunkiem dostatecznego stężenia jonów niklawych przy powierzchni pokrywanej (a tym samym w kąpeli). Jednak reakcje (3) i (4) — choć w małym udziale — przebiegają w czasie procesu. W wyniku reakcji (3) powstaje wolny fosfor tworzący z wydzielonym niklem roztwór stały. Powłoka niklu osadzonego chemicznie zawiera 7—10% fosforu, który zmienia jej własności zarówno fizyczne, jak i chemiczne. Reakcja (4) jest zjawiskiem szkodliwym ze względu na bezproduktywne zużycie reduktora. Reakcja (3) (której nie można bezkrytycznie uznać za niepożądaną) łącznie z reakcją (4) obniżają teoretyczną wydajność procesu nawet do 33%.

Proces chemicznego niklowania ma charakter katalityczny, tj. redukcja przebiega tylko w styczności z katalizatorem. Katalizatorami tej reakcji jest kobalt, żelazo, glin oraz sam nikiel. Pokrywanie innych metali, nie będących katalizatorami wspomnianej reakcji redukcji (np. miedzi i jego stopów),

dokonywane przez krótkotrwały styk metalu pokrywanego z metalem katalizującym. Po wytworzeniu na powierzchni pierwszych zarodków niklu reakcja dalej przebiega samorzutnie na zasadzie autokatalizy.

Jako reduktora używa się zazwyczaj podfosforynów ($H_2PO_2^-$), które są silnymi reduktorami stosowanymi do wydzielania wielu metali z roztworów ich soli. Istnieje również metoda chemicznego niklowania przy użyciu borowodorków jako reduktorów.

Znane są zarówno kwaśne jak i alkaliczne kąpiele do niklowania chemicznego, przy czym istotne jest utrzymywanie określonego pH. Z tego względu do kąpeli dodaje się związki buforujące (zazwyczaj są to sole kwasów organicznych), utrzymujące żądany odczyn kąpeli.

Własności i zastosowanie powłok

W porównaniu z powłokami niklowymi otrzymywanymi metodą galwaniczną powłoki otrzymywane metodą chemiczną wykazują następujące zalety:

1) powłoka niklowa tworzy warstwę jednakowej grubości na wszystkich powierzchniach, do których dochodzi kąpiel, niezależnie od kształtu pokrywanego przedmiotu,

2) budowa powłoki jest jednolita i niezależna od struktury podłoża,

3) wykazują większą twardość, która może być zwiększona przez późniejszą obróbkę cieplną,

4) wykazują lepszą odporność na korozję,

5) można je osadzać bezpośrednio na aluminium,

6) wykazują dobrą lutowalność.

Omawianą powłokę tworzy roztwór stały fosforu (7—10%) w niklu; powłoka jest bezpostaciowa.

Zestawienie najważniejszych własności fi-

Tablica 20-4. Najważniejsze własności fizyczne powłoki niklowej osadzonej katalitycznie

Masa właściwa	$7,85 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$
Współczynnik rozszerzalności liniowej	$13 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$
Opór elektryczny właściwy	$60 \Omega \cdot \text{cm}$
Temperatura topnienia	890°C
Przewodność cieplna	$0,44 \text{—} 5,66 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$
Twardość średnia HV	500 kG/mm^2 (po obróbce cieplnej do 1000)
Podatność magnetyczna	mała, ok. 4%, podczas gdy ta sama wartość dla niklu nakładanego metodą elektrolityczną wynosi 37,3%
Plastyczność	ok. 2% (po obróbce cieplnej do ok. 6%)

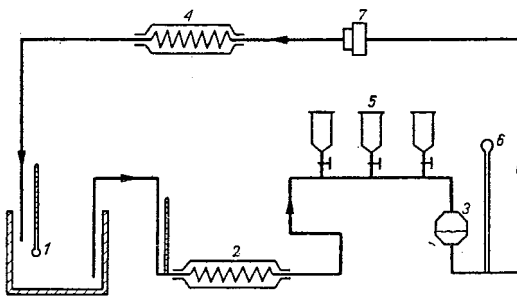
zycznych powłok niklowych osadzonych katalitycznie podano w tabl. 20-4.

Proces niklowania chemicznego rozszerza znacznie zakres stosowania powłok niklowych, jednak nie stanowi konkurencji dla niklowania galwanicznego ze względu na:

1) koszt składników kąpeli do chemicznego niklowania, który jest wyższy niż w przypadku kąpeli galwanicznej,

2) największą trudnością w szerokim zastosowaniu chemicznego niklowania jest regeneracja kąpeli. Większość kąpeli do niklowania nie nadaje się do regeneracji, a zawarte w nich składniki można wykorzystać zaledwie w ok. 50% (gdy zawartość składników spadnie poniżej tej wartości, kąpiel staje się bezużyteczna). Jest to spowodowane głównie nagromadzeniem się w kąpeli fosforynu sodowego — reakcja (1) i (4). Należy jednak zaznaczyć, że istnieją kąpiele o tak zestawionych składnikach, że powstający fosforyn sodowy jest unieszkodliwiany, co umożliwia nie tylko regenerację kąpeli, ale nawet pracę ciągłą. Kąpielą taką dysponuje także Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie.

Ideowy schemat instalacji do chemicznego niklowania metodą ciągłą przedstawiono na rys. 20-1.



Rys. 20-1. Schemat urządzenia do chemicznego (katalitycznego) niklowania, z ciągłą regeneracją kąpeli

1 — wanna robocza z kąpielą, 2 — schładzacz kąpeli do temp. 60°C , 3 — filtr, 4 — podgrzewacz kąpeli, 5 — zbiorniki i dozowniki roztworów regeneracyjnych, 6 — pehametr, 7 — pompa

Składniki kąpeli i parametry pracy

Podstawowymi składnikami kąpeli do chemicznego niklowania są sól niklowa, podfosforyn sodowy (reduktor), czynnik kompleksujący jony niklowe oraz bufor (stabilizujący pH).

Przykłady kąpeli kwaśnych do chemicznego (katalitycznego) niklowania podano w tabl. 20-5.

Tablica 20-5. Przykłady kwaśnych kąpiel do nikiłowania katalitycznego

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele kwaśne	
	1	2
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>		
chlorek nikiłowy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	—
podfosforyn sodowy $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	24
glikolen sodowy $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_3$	50	—
siarczan nikiłowy $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	80
octan sodowy CH_3COONa	—	12
kwas borowy H_3BO_3	—	8
chlorek amonowy	—	6
<i>Parametry pracy</i>		
pH	4,6	4,8—5,8
temperatura, °C	96—98	94

Twarde, błyszczące i gładkie powłoki o małych naprężeniach własnych można otrzymać z kąpeli 2. W ciągu godziny uzyskuje się powłokę o grubości 20 μm . Dobre wyniki otrzymuje się przy obciążeniu kąpeli do 1,0 dm^2/l . Kwas borowy działa nie tylko buforująco, ale również dyspergująco na jony Ni^{2+} , dzięki czemu otrzymuje się powłoki gładkie, bez zmniejszenia szybkości osadzania.

Kąpiele alkaliczne. Do chemicznego nikiłowania aluminium stosuje się kąpiel alkaliczną z dodatkiem octanu kobaltowego

<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
chlorek nikiłowy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
podfosforyn sodowy $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10
cytrynian sodowy $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98
chlorek amonowy NH_4Cl	48
octan kobaltowy $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12

Parametry pracy

pH kąpeli (ustalone przy pomocy amoniaku)	9,0—9,2
temperatura, °C	92

Urządzenia

W dużych urządzeniach zalecane jest stosowanie wanien ze stali kwasoodpornej, przy czym konieczne jest dodanie do kąpeli inhibitora redukcji. Inhibitor taki opracowano w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej.

e. Srebrzenie**Srebrzenie przez wymianę**

Srebrzenie przez wymianę jest stosowane do bardzo cienkiego pokrywania wyrobów miedzianych i mosiężnych. Bywa stosowane w galwanoplastyce przy osadzaniu warstw dzielących, w niektórych przypadkach w elek-

trotechnice oraz do dekoracyjnego srebrzenia wyrobów nie narażonych na ścieranie.

Odtłuszczone i zaktywowane przedmioty zanurza się do jednej z kąpeli podanych w tabl. 20-6. Kąpiel 1 sporządza się przez

Tablica 20-6. Kąpiele do srebrzenia przez wymianę

Składniki kąpeli, g/l	Kąpiele	
	1	2
chlorek srebrowy AgCl	7	—
cyjanek sodowy NaCN	20	35
azotan srebrowy AgNO_3	—	10
Temperatura, °C	30—40	80—90

roztarcie obu składników z małą ilością wody i po rozpuszczeniu uzupełnia się wodą do końcowej objętości. Kąpiel tę można stosować również przez pocieranie przedmiotów zwilżonym w niej tamponem bawełnianym, w temperaturze otoczenia.

Srebrzenie przez redukcję chemiczną

Srebrzenie przez redukcję chemiczną stosuje się do wyrobu lusterek oraz do pokrywania tworzyw sztucznych i innych nieprzewodników. Otrzymana tą metodą powłoka jest cienka (0,1—1,0 μm) i wrażliwa na czynniki mechaniczne i chemiczne. Dlatego przed srebrzeniem od spodu (jak przy wyrobie lusterek) zazwyczaj zabezpiecza się ją dodatkową powłoką z miedzi (osadzoną chemicznie lub galwanicznie) i lakierem ochronnym. W przypadku srebrzenia dekoracyjnego wierzchniego warstwę srebra zabezpiecza się lakierem transparentowym bezbarwnym lub barwnym, zależnie odżądanego efektu. Przy galwanicznym pokrywaniu tworzyw sztucznych powłoka srebra otrzymanego w wyniku redukcji chemicznej służy jako warstwa przewodząca prąd i umożliwiająca dalsze osadzanie galwaniczne powłok metalowych. Należy jednak zaznaczyć, że do tego ostatniego celu srebrzenie zastąpiono z dobrym skutkiem miedziowaniem lub nikiłowaniem katalitycznym.

Kąpiele do srebrzenia chemicznego

We wszystkich kąpielach do chemicznego srebrzenia srebro występuje w postaci związków aminosrebrowych. Reduktorem z reguły jest aldehyd mrowkowy lub np. cukier prosty — glikoza. Formaldehyd zastosowany sam powoduje powstawanie powłok srebrnych

o lekko żółtawym odcieniu, co nie kwalifikuje go do kąpeli używanych do wyrobu luster. Bywają stosowane również mieszanki reduktorów, np. formaldehydu i glikozy. Niekiedy używa się kąpeli z hydrazyną lub jej pochodnymi jako reduktorem.

Uwaga! Związki amminosrebrne w roztworach zapasowych i w kąpeli w stanie suchym mają własności wybuchowe. Dlatego nie należy dopuszczać do ich wyschnięcia. Naczynia i miejsce pracy starannie trzeba sputkiwać wodą. Butelki zamyka się korkami gumowymi lub z tworzyw sztucznych, przy czym należy uważać, aby szyjki butelek były czyste. W przypadku zauważenia na butelce suchej soli nie należy jej dotykać, lecz uprzednio zwilżyć wodą i osad sputkać.

Wszystkie podane kąpiele nadają się do pokrywania przedmiotów przez zanurzenie. W tym celu roztwory robocze I i II (tabl. 20-7) miesza się w podanym stosunku i na-

Tablica 20-7. Kąpiele do chemicznego srebrzenia przez redukcję

Składniki	A	B	C	D
I. Roztwór srebrzący				
azotan srebrowy AgNO_3 cz., g/l	20	20	20	15
amoniak NH_3 (w postaci wody amoniakalnej)*	4	4	4	3
wodorotlenek sodowy	10	—	—	8
amoniak NH_3 (w postaci wody amoniakalnej)**	4	—	—	3
II. Roztwór redukujący				
glikoza bezw. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, g/l	—	—	—	7,5
cukier trzcinowy inwertowany, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, g/l	75	—	—	—
formaldehyd 40-proc., ml/l	—	52,5	—	7,5
siarczan hydrazyny, g/l	—	—	17,5	—
glioksal 30-proc., ml/l	—	—	45	—
Stosunek roboczy objętości roztworów I:II	20:3	1:1	1:1	1:1
* Do zupełnego rozpuszczenia się osadu, lecz bez nadmiaru.				
** Powtórne dodanie amoniaku.				

tychmiast po zmieszaniu wylewa na powierzchnię srebrzoną. Przedmiot niemetalowy, który ma być srebrzony, powinien być uprzednio oczyszczony, uczulony i sputkany wodą destylowaną (przygotowanie powierzchni podano w rozdz. 21). Powierzchnia jego musi być całkowicie zwilżalna. Roztwory stosuje się w takiej objętości, aby uzyskać pełne zanurzenie przedmiotu. W czasie procesu srebrzenia należy bez przerwy kołysać na-

czyniem z pokrywaniem przedmiotem, powodując krążenie kąpeli. Czas srebrzenia wynosi 2—15 min w zależności od kąpeli, żądanej grubości powłoki i jej wyglądu (im grubsza powłoka, tym bardziej matowa).

Po zmieszaniu roztworów I i II zachodzi redukcja srebra w całej masie kąpeli. Kąpiel szybko żółknie, ciemnieje, wytrąca się metaliczne srebro w postaci pyłu. Jedyne na powierzchniach uczulonych srebro osadza się w postaci powłoki o połysku odpowiadającym gładkości podłoża. Po pewnym czasie osad w kąpeli nieco jaśnieje, co jest oznaką końca reakcji. Przedmioty po wyjęciu z naczynia opłukuje się wodą destylowaną, następnie wodociągową i suszy.

Zużyte roztwory zawierają pył srebra, który należy zbierać. Jest to konieczne z uwagi na światowy deficyt srebra, jego cenę oraz fakt, że podczas chemicznego srebrzenia na przedmiocie osadza się zaledwie ok. 10% użytego srebra, reszta pozostaje w postaci zawiesiny w kąpeli.

Do srebrzenia metodą pistoletową nadają się kąpiele C i D.

Dotychczas nie są znane metody srebrzenia katalitycznego.

f. Złocenie

Bezprądowe osadzanie powłok złotych jest znane bardzo dawno, jednak osadzanie grubszych powłok złotych bez zewnętrznego źródła prądu zaczęto stosować, jak podaje literatura, dopiero od ok. 20 lat. Chemiczne złocenie przy użyciu reduktorów znanych z innych technologii znajduje obecnie coraz szersze zastosowanie, głównie do celów technicznych. Powłoki osadzone z tych kąpeli charakteryzują się większą jednorodnością i można je osadzać na częściach drobnych o skomplikowanych kształtach, takich jak np. przepusty tranzystorów. Ze względu na małą twardość czystego złota, a takie powłoki otrzymuje się przy chemicznym złoceniu, nie należy ich stosować do pokrywania części narażonych na ścieranie.

Rozróżnia się złocenie

1) przez wymianę — w przypadku złocenia przedmiotów pospolitego użytku, tj. pokrywania powłoką złotą rzędu dziesiątych części mikrometra wyłącznie dla nadania im wyglądu przedmiotów złotych; kąpiele takie otrzymuje się z kompleksów cyjankowych, analogicznie jak w przypadku srebrzenia;

2) chemiczne przez redukcję;

3) chemiczne katalityczne.

W skład kąpeli do złocenia chemicznego wchodzi chlorek złotowy lub kompleksowe cyjanki złota wraz z różnymi dodatkami kompleksującymi i powierzchniowo czynnymi. Z dodatków tych należy wymienić cytryniany, kwas cytrynowy i winowy, sól sodową N,N-dwuetyloglicyny, węglany lub wodorowęglany.

Często wspomina się również o buforowa-

niu kąpeli chlorkiem amonowym lub wodoroftalanem potasowym.

Jako reduktor stosuje się przede wszystkim podfosforyn sodowy, hydrazynę oraz formalinę.

Składniki i parametry pracy kąpeli, które znalazły zastosowanie w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej, zestawiono w tabl. 20-8 i 20-9.

Tablica 20-8. Kąpiele do złocenia przez redukcję

Skład kąpeli i parametry pracy	A	B
<i>Roztwór 1</i> chlorek złotowy (50—51% Au), g woda	16 do 1000 ml	37,5 do 1000 ml
<i>Roztwór 2</i> wodorotlenek sodowy, NaOH, g węglan sodowy, Na ₂ CO ₃ , g woda	60 — do 1000 ml	— 100 do 1000 ml
<i>Roztwór 3</i> glikoza D(+), C ₆ H ₁₂ O ₆ , g alkohol etylowy 80-proc., C ₂ H ₅ OH, ml formaldehid 40-proc., HCHO, ml woda	8 100 100 do 1000 ml	— — 130 do 1000 ml
Stosunek objętościowy roztworów 1: 2: 3 + + woda, cz. obj. (zalecane)	64: 16: 1 —	1: 1: 1 3
Temperatura, °C	20—30	10—15

Tablica 20-9. Kąpiele do katalitycznego złocenia

Składniki kąpeli i parametry pracy	A	B	C
<i>Składniki kąpeli</i> , g/l cyjank złotowy Au(CN) ₃ cyjank złotowo-potasowy KAu(CN) ₄	2,0 —	— 2,0	— 28,0
cyjank potasowy KCN	2,0	—	—
kwas cytrynowy	—	—	60,0
cytrynian sodowy	—	50,0	—
chlorek amonowy NH ₄ Cl	—	75,0	—
podfosforyn sodowy	10,0	10,0	—
kwas wolframowy	—	—	45,0
wodorotlenek sodowy	—	—	16,0
N,N-dwuetyloglicyna (sól sodowa)	—	—	3,75
wodoroftalan potasowy	—	—	25,0
<i>Parametry pracy</i> pH	13,5	7,0—7,5	5,0—5,5
temperatura pracy, °C	96	96	87—94

Charakterystyka powłok

Połysk powłok złotych osadzonych chemicznie odzwierciedla dokładnie połysk podłoża. Powyżej jednak grubości 5 μm obserwuje się lekkie zmatowienie powierzchni.

Badania metalograficzne wykazują bezpostaciową strukturę warstwy złotej. W czasie trawienia wodą królewską (20% HNO₃ stęż. + +80% HCl stęż.) warstwa ulega równomiernemu rozpuszczaniu. Śladów budowy dendrytycznej nie ujawniono.

Zaletą powłok złotych osadzonych chemicznie w porównaniu z powłokami galwanicznymi jest ich duża szczelność, co umożliwia stosowanie cieńszych powłok niż powłoki osadzone galwanicznie przy zachowaniu identycznej odporności korozyjnej.

Usuwanie powłok wadliwych

Powłoki złote usuwa się metodą chemiczną w roztworze zawierającym cyjanek potasowy w ilości 50 g/l. Podczas rozpuszczania złota dodaje się kroplami 30-proc. nadtlenuku wodoru (perhydrołu).

Literatura

- Zang K.: *Galvanotechnik* 1965, 56, 6, 347—358.
- Lukas R. M.: *Plating* 1964, 51 (10) 969—971.
- Дяков А. А., Розенблюй Р. Г.: *Журн. Прикл. Химии* 1965, 38, 589—596.
- Goldenstein A., Rostoker W., Schossberger F., Gutzeit G.: *J. Electrochem. Soc.* 1977, 104 (2) 104.
- Горбунова К. М., Никифорова А. А.: *Физико-химические основы процесса химического никелирования*. Москва. АНСССР 1960.
- Socha J.: *Mechanik* 1967, 40 (8) 449—452.
- Bagdach S.: *Inżynieria i aparatura chemiczna* 1970 (2).
- Rogendorf W.: *Praktische Galvanotechnik*. Saugau/Württemberg. Eugen G. Leutze-Verlag 1963.

9. Kowalski Z., Bagdach S.: Metalizowanie tworzyw sztucznych i innych nieprzewodników. Warszawa. WNT 1965.
10. Wein S.: Silver Films. U.S. Department of Commerce Office of Technical Service P.B. 111 236.
11. Grossman H., Keil A.: *Deutsche Goldschmiede Ztg.* (1962), 60 (10) 745—746.
12. Hata T., Hanata T.: *Metals (Japan)* 1963, 33 (20) 57—60.
13. Walton R. F.: *J. Electrochem. Soc.* 1916, 108 (8) 467—474.
14. Patent 1208147 (1965), DAS.
15. Patent 2969295 (1961), US.
16. Patent 1316 (1964), JP.
17. Patent 3923431 (1962), US.
18. Swan S. D., Gostin E. L.: *Metal Finishing* 1961, 59, 52.
19. Patent 1331963, FR.
20. Patent 2976181 (1961), US.
21. Goldie W.: *Oberfläche* 1968, 2, 53—55.
22. Patent 3099576 (1966), US.
23. Patent 3266929 (1966), US.
24. Socha J., Żak T.: *Prace IMP* 1968, 16 (2) 1—2.

Galwaniczne pokrywanie tworzyw sztucznych

dr inż. Stanisław Bagdach

a. Wiadomości wstępne	343
b. Cechy galwanicznego pokrywania wyrobów z tworzyw sztucznych	344
c. Zastosowanie galwanicznie pokrywanych tworzyw sztucznych	345
d. Przyczepność powłok galwanicznych do tworzyw sztucznych	345
e. Wymagania stawiane wyrobom przeznaczonym do galwanicznego pokrywania oraz formom do ich wtrysku	347
f. Wymagania stawiane warunkom wtrysku	347
g. Przebieg procesu technologicznego	349
h. Kontrola wyprasek	352
Wady powstające w procesie wytwarzania wyrobów z ABS pokrywanych galwanicznie	352
Kontrola wyprasek przed obróbką chemiczną i galwaniczną	353
Kontrola jakości kształtek w czasie obróbki chemicznej	355
Kontrola po chemicznym pokryciu	355
i. Badanie powłok	356
j. Urządzenia	356
Literatura	356

a. Wiadomości wstępne

Z chwilą wprowadzenia tworzyw sztucznych do techniki i życia codziennego rozpoczęły się usiłowania pokrywania wyrobów z tych tworzyw powłoką metalową. Było to spowodowane przede wszystkim chęcią nadania wyrobom z tworzyw bardziej dekoracyjnego wyglądu, co jest zrozumiałe, gdyż pierwsze tworzywa nie miały atrakcyjnych barw.

Problem pokrywania galwanicznego tworzyw sztucznych rozwiązano dopiero w latach pięćdziesiątych, kiedy to pojawiają się pierwsze kąpiele — przydatne w skali przemysłowej — umożliwiające otrzymywanie powłok galwanicznych niektórych metali, m.in. miedzianych i niklowych z polyskiem, bez potrzeby ich polerowania. W niedługim czasie rozwiązano też problem przyczepności powłoki do tworzywa sztucznego. Wiąże się to bezpośrednio z wprowadzeniem na rynek światowy odmiennego od dotychczasowych tworzywa, tj. kopolimeru akrylonitrylu butadienu i styrenu.

Pierwszą partię tego kopolimeru (ABS) wyprodukowano w USA przez firmę U.S. Rubber

już w latach czterdziestych. Tworzywo to wykazywało już wtedy interesujące — z technicznego punktu widzenia — własności.

Każdy ze składników użytych do syntezy przekazywał nowemu tworzywu część swych cech charakterystycznych, a więc akrylonitryl — odporność chemiczną i cieplną, butadien — udurowienie, styren — sztywność i twardość. Jednak ówczesny ABS nie odznaczał się atrakcyjnym wyglądem i napotymano na dość znaczne trudności w jego przetwórstwie. Pomimo to był produkowany, chociaż w niewielkich ilościach.

W firmie Marbon Chemicals Co w 1955 r. wyprodukowano nową odmianę ABS nazwaną Cyclocac. Tworzywo to można było formować wtryskowo, przy czym uzyskiwano gładką i błyszczącą powierzchnię.

W 1962 r. stwierdzono, że powłoki galwaniczne osadzone na ABS wykazują wyraźnie lepszą przyczepność do podłoża niż w przypadku innych tworzyw, a w 1964 r. wyprodukowano nowy gatunek ABS szczególnie przydatny do pokrywania galwanicznego. Obecnie produkuje się kilka gatunków:

Cycolac EP 3510 i EP 3540, Terluran 122-G, Novodur PM2C i PM3C, Urtal M122 g, Lustran PG 299, Lacquran, Polysar A, Bexan ABS, Sicoflex, Lovcaril, Denka, Dylel, Sconater i in. Należy podkreślić, że tworzywa te różnią się od siebie pod względem własności mechanicznych, łatwości obróbki plastycznej, chemicznej, a także uzyskiwanej przyczepności powłok na nich osadzonych. Różnice te są niekiedy dość znaczne.

Ponadto stwierdzono, że powłoki galwaniczne można osadzać na wyroby z polipropylenu, przy czym przyczepność powłok galwanicznych, jaką można otrzymać na tym tworzywie, jest 2—3 razy większa niż w przypadku ABS. Niestety obróbka chemiczna tego tworzywa jest bardzo kłopotliwa, co w znacznym stopniu ogranicza jego rozpowszechnianie. Czynione próby modyfikacji polipropylenu w celu ułatwienia jego obróbki uwiecznione zostały, jak dotychczas, połowicznym sukcesem; udało się otrzymać polipropyleń łatwiejszy do obróbki, lecz przyczepność powłok uzyskiwana na nim jest mniej więcej taka sama jak na ABS. Tak więc, jak na razie, polipropyleń nie stał się konkurencyjnym tworzywem w stosunku do ABS.

Stosowane technologie pokrywania tworzyw sztucznych różnią się między sobą zarówno poszczególnymi operacjami, jak i otrzymanymi wynikami. Wiele firm galwanotechnicznych i chemicznych opracowało procesy galwanicznego osadzania powłok na tworzywa sztuczne ABS, np. Enplate (Enthone), Macuplex (Mc Dermid), Metalyt (Blasberg), Noviganth (Schering), Shipley-Process i inne.

b. Cechy galwanicznego pokrywania wyrobów z tworzywa sztucznych

Jedną z najistotniejszych zalet stosowania wyrobów z tworzywa sztucznych pokrywanych galwanicznie jest znaczna oszczędność na ro-

boczeniu w porównaniu z pracochłonnością wykonywania takich samych wyrobów z metalu. Części metalowe, nawet precyzyjne odlewy ciśnieniowe, wymagają mechanicznej obróbki przed pokrywaniem galwanicznym. Do operacji koniecznych zalicza się okrawanie, opiłowanie, szlifowanie, polerowanie, ponadto dla wyrobów odlewanych i toczonych — odlewanie, toczenie, frezowanie, wiercenie, gwintowanie, a dla wyrobów z blachy — trasowanie, wykrawanie, gięcie, pasowanie, spawanie lub lutowanie i prostowanie. Wszystkie te operacje okazują się zbędne przy wyrobach z tworzywa sztucznego (pod warunkiem prawidłowego wykonania formy). Po otwarciu formy i odcięciu wlewka przedmiot nie wymaga żadnej obróbki mechanicznej.

Obróbka chemiczna i galwaniczna tworzyw sztucznych jest podobnie pracochłonna, jak galwaniczne pokrywanie aluminium, jego stopów lub stopów cynkowych (znali).

Bardzo ważną zaletą stosowania tworzyw sztucznych jest możliwość zmniejszenia masy wyrobu. Gęstość ABS wynosi 1,04—1,07 g/cm³, a więc wyroby z niego są 2—3 razy lżejsze od takich samych wyrobów aluminiowych, 5—7 razy lżejsze od wyrobów stalowych lub ze stopów cynkowych i 7—9 razy lżejsze od wyrobów miedzianych, mosiężnych lub brązowych.

Istotną zaletą omawianego procesu jest całkowita odporność ABS na korozję, gdyż nawet po uszkodzeniu powłoki galwanicznej nie występują ogniwa elektrochemiczne pomiędzy powłoką i podłożem.

Niektóre własności mechaniczne ABS na przykładzie tworzywa Cycolac EP 3510 podano w tabl. 21-1. Należy zwrócić uwagę na zmianę tych własności po pokryciu kształtki powłoką galwaniczną trójwarstwową 30 μm Cu + 15 μm Ni + 0,25 μm Cr.

Reasumując, można stwierdzić, że wyroby z ABS (i polipropylenu) po pokryciu galwanicznym

Tablica 21-1. Niektóre własności mechaniczne tworzywa Cycolac EP 3510 bez powłoki galwanicznej i po pokryciu powłoką galwaniczną trójwarstwową 30 μm Cu + 15 μm Ni + 0,25 μm Cr (wg danych firmy Marbon Chemicals Co)

Własności tworzywa Cycolac EP 3510	Metoda badania wg ASTM	Cycolac EP 3510		Wzrost wartości %
		bez pokrycia	z pokryciem	
Wytrzymałość na rozciąganie w temp. 23°C, MPa	D638-61T	38,6	51,3	33
Moduł sprężystości przy rozciąganiu w temp. 23°C, MPa	D638-61T	2138	4217	97
Moduł sprężystości przy zginaniu w temp. 23°C, MPa	D790-61	2138	6178	189
Wytrzymałość na płynięcie przy zginaniu w temp. 23°C, MPa	D790-61	59	82,4	40
Temperatura ugięcia, próbka nieodprężona, °C				
przy obciążeniu 1,814 MPa		88	101	14,8
0,511 MPa	D648-56	96	132	37,5

1) uzyskują wyższe walory dekoracyjne w porównaniu z wyrobami z tworzyw nie-metalizowanych,

2) wykazują lepszą odporność mechaniczną i ciepłą powłoki metalowej w stosunku do powłok nakładanych np. próżniowo z zabezpieczeniem lakierem,

3) mają znacznie lepszą odporność korozyjną od analogicznych wyrobów metalowych,

4) umożliwiają zaoszczędzenie metali nieżelaznych,

5) są wielokrotnie lżejsze od analogicznych wyrobów metalowych,

6) są znacznie tańsze od wyrobów z metalu (np. oszczędność na robociznie wynosi 30—90%).

c. Zastosowanie galwanicznie pokrywanych tworzyw sztucznych

Z wymienionych powyżej względów tworzywa sztuczne pokrywane galwanicznie znalazły zastosowanie w przemyśle samochodowym (korpusy lamp, zewnętrzne elementy ozdobne), okrętowym (elementy wewnętrzne kabin, klamki), sanitarnym (armatura wodna, baterie łazienkowe, spusty umywalni, wieszaki itp.), radiowym (pokrętła, elementy ozdobne), meblowym (okucia meblowe), drobnym (wózki dziecięce, zabawki trwałego użytku), chemicznym i innych. O rozwoju omawianej technologii może świadczyć to, że w 1965 r. w St. Zjednoczonych wyprodukowano 1500 ton wyrobów pokrywanych galwanicznie, w Europie 300 ton, a w 1970 r. produkcja w USA wynosiła ok. 30 000 ton, w Europie ok. 20 000 ton.

W latach siedemdziesiątych dała się zauważyć stagnacja, a nawet pewien regres w omawianej dziedzinie. Powodem tego było odejście w znacznej mierze przemysłu samochodowego od błyszczących powłok w zewnętrznym wystroju pojazdów i częściowego zastąpienia wystrojem w kolorze czarnym, co umożliwiło stosowanie wyrobów tworzywowych bez pokrycia galwanicznego. Pokrywanie galwaniczne galanterii osobistej i technicznej częściowo skompensowało wspomniany regres. Obecnie zużycie ABS w świecie pokrywanego galwanicznie utrzymuje się na poziomie ok. 45 000 ton rocznie.

Wyroby z innych tworzyw łącznie nie przekraczają 8% ilości zużywanego ABS.

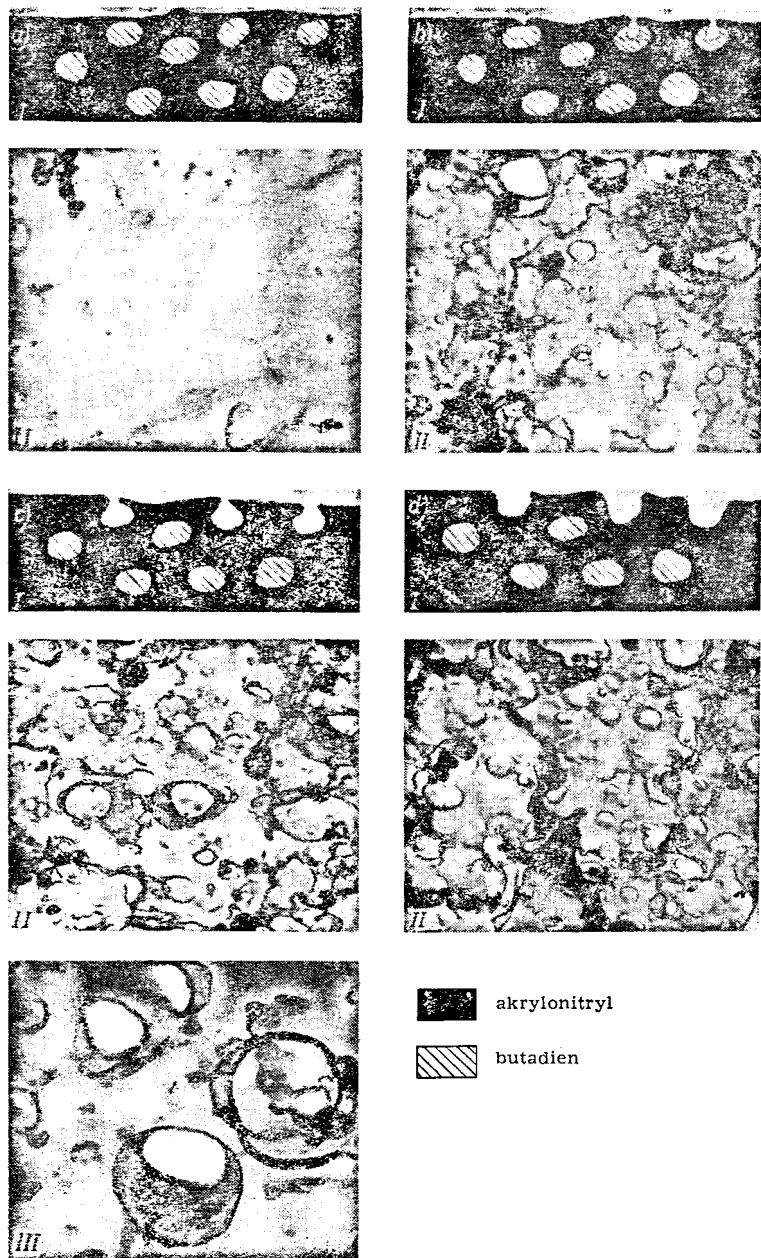
d. Przyczepność powłok galwanicznych do tworzyw sztucznych

Powłoki galwaniczne wykazują lepszą przyczepność do ABS niż np. polistyrenu, poli-amidu, polimetakrylanu ze względu na szczególną strukturę ABS oraz jego skład chemiczny. W tworzywie tym, w masie kopolimeru znajduje się pewna ilość niezwiązanego polibutadienu w postaci fazy rozproszonej, tj. w postaci drobnych, o kształcie kulistym, cząstek o wymiarach nie przekraczających 1 μm . Polibutadien rozłożony jest względnie równomiernie w masie tworzywa. Jak wiadomo, jest on znacznie mniej odporny chemicznie od pozostałych komponentów tworzywa oraz od kopolimeru. Dotyczy to m.in. odporności na czynniki utleniające. Pod wpływem bardzo silnych środków utleniających w środowisku kwaśnym znajdujące się na powierzchni i tuż pod nią cząstki butadienu (rys. 21-1a) ulegają wytrawieniu (rys. 21-1b), wskutek czego na powierzchni powstają mikrojamki o średnicy wylotu z reguły mniejszej od średnicy samej jamki (rys. 21-1c). Jeżeli na tak wytrawionej powierzchni osadzi się metal, to nie będzie go można wyrwać z jamki bez uszkodzenia tworzywa. W ten sposób uzyskuje się mechaniczne zakotwiczenie powłoki metalowej w tworzywie. Ponieważ wspomniane wytrawienia są rzędu do 1 μm , na powierzchni wyrobu nie występuje widoczne okiem nieuzbrojonym schropowacenie, lecz jedynie bardzo subtelne zmatowienie, które bez trudności niwelują później osadzone powłoki błyszczące (jak wiadomo kąpieli do osadzania powłok z polyskiem z reguły wykazują działanie wygładzające).

Nadmierne trawienie powoduje zanik korzystnej struktury powierzchni, gdyż jamki ulegają roztrawieniu i wyloty ich są większe (lub równe) od średnicy, przez co „zatraskowy” mechanizm przyczepności przestaje działać (rys. 21-1d).

Aby zachować omówioną strukturę tworzywa w gotowym wyrobie, muszą być zachowane odpowiednie warunki wtrysku, odpowiedni kształt wyrobu oraz stosowane specjalne formy. Zapobiega to, w miarę możliwości, powstawianiu odkształceń cząstek kulistych fazy rozproszonej, a w przypadku utworzonych odkształceń umożliwia powrót do pierwotnego kształtu.

W przypadku polipropylenu istnieje tylko jeden składnik, ale dwie fazy: izotaktyczna — pseudokrystaliczna i ataktyczna — bezpostaciowa. Faza bezpostaciowa jest mniej



Rys. 21-1. Schemat kolejnych faz trawienia tworzywa ABS(I) i wygląd powierzchni pod mikroskopem elektronowym (II) (powiększenie 10 000-krotne), prawidłowe wytrawienie (III) (powiększenie 45 000-krotne): a) przed trawieniem — butadien znajdujący się przy powierzchni rozplaszczony jest przez formę, b) początkowa faza trawienia — butadien na powierzchni wypraski uległ całkowitemu rozpuszczeniu, a butadien znajdujący się pod powierzchnią został częściowo rozpuszczony, c) właściwie wytrawiona powierzchnia charakteryzująca się mikrowytrawieniami o średnicy większej od swego wylotu, d) powierzchnia przetrawiona — zniszczenie struktury powierzchni koniecznej do uzyskania należytej przyczepności powłoki galwanicznej

odporna na czynniki trawiące, wobec czego trawienie przebiega w pierwszym rzędzie na granicy pseudokrystalitów, wskutek czego w polipropylenie powstają mikrospeknięcia rozgałęzione w głąb, w których zakotwicza się powłoka metalowa.

e. Wymagania stawiane wyrobom przeznaczonym do galwanicznego pokrywania oraz formom do ich wtrysku

Przy konstruowaniu części z tworzyw sztucznych przeznaczonych do galwanicznego pokrywania należy przestrzegać pewnych zasad wynikających z konieczności jednoczesnego uwzględniania warunków dotyczących formowania dość specyficznego tworzywa i warunków, jakie narzuca galwanotechnika. Należy również pamiętać, że każdy defekt powierzchni wyrobu, niekiedy trudny do zobaczenia, ulegnie wyeksponowaniu i podkreśleniu po osadzeniu błyszczącej powłoki metalowej. Z tego względu trzeba szczególnie starannie dobierać kształt wyrobu i obrabiać powierzchnię formy, aby zapewnić wyrobom powierzchnię bez takich wad, jak rysy, skaleczenia, matowe miejsca, bez zakłębnień wskutek skurczu tworzywa itp. Zasady te są następujące:

1. Należy unikać dużych płaskich i gładkich powierzchni.
2. Krawędzie i naroża powinny mieć promień zaokrąglenia nie mniejszy niż 0,3 mm.
3. Chropowatość powierzchni form powinna być klasy co najmniej dwunastej ($\nabla 12$).
4. Otwory ślepe nie mogą być głębsze niż wynosi ich średnica. W przypadkach koniecznych, w drodze wyjątku, należy stosować specjalne sposoby zabezpieczające przed gromadzeniem się cieczy w zagłębieniach i przenoszenia kąpieli z wanny do wanny.
5. Wyroby i formy powinny być tak skonstruowane, aby nie potrzebna było stosować szkodliwych środków smarowniczych.
6. Kanały w formie, doprowadzające tworzywo do gniazd, powinny być o co najmniej 50% szersze niż w przypadku tworzyw tradycyjnych (np. polimetakrylanu metylu).
7. W przypadku wyrobów moletowanych (np. pokrętła radiowe) rowki powinny być możliwie grube i zaokrąglone, zgodnie z punktem 2.
8. Formy należy wykonywać z nieporowatej stali chromowej wysokiej jakości. Chromowanie galwaniczne form nie jest zalecane z uwagi na późniejsze trudności ich rege-

racji. Ponadto chrom w podwyższonej temperaturze powoduje depolimeryzację niektórych tworzyw.

f. Wymagania stawiane warunkom wtrysku

Sformułowane poniżej wymagania podyktowane są wspomnianą poprzednio koniecznością zachowania naturalnej struktury tworzywa. Odstępstwa od nich mogą pociągać za sobą następujące skutki:

- 1) brak przyczepności powłoki galwanicznej do tworzywa wskutek deformacji cząstek polibutadienowych;
- 2) odkształcanie się wyrobu podczas obróbki w ciepłych i gorących kąpielach, a nawet w czasie składowania;
- 3) rozpuszczanie się rozproszonej fazy polibutadienowej w kopolimerze, a więc zanik tej fazy, której obecność nie tylko umożliwia potrzebną przyczepność powłoki, ale nadaje tworzywu elastyczność i wysoką udarność; zanik tej fazy objawia się m.in. kruchością tworzywa (przy zginaniu próbka łamie się z charakterystycznym trzaskiem, podczas gdy normalnie próbka daje się zgiąć pod kątem 180° , a złamanie następuje po kilku kolejnych zgięciach).

Oczywiście wady te mogą wystąpić nie na całym wyrobie, lecz tylko na jego części, co można zaobserwować podczas późniejszej obróbki chemicznej.

W zależności od pochodzenia tworzywa (od różnych producentów) poszczególne parametry kształtowania wyrobów z ABS (i polipropylenu) mogą — niekiedy dość poważnie różnić się między sobą. Na przykład przepis fabryczny dla Cycloacu EP 3510 podaje temperaturę wtrysku 270° , dla Terluranu O-Galvano 240°C , przy czym nawet niewielkie odstępstwa od właściwej temperatury mogą wywołać skutki podane poprzednio.

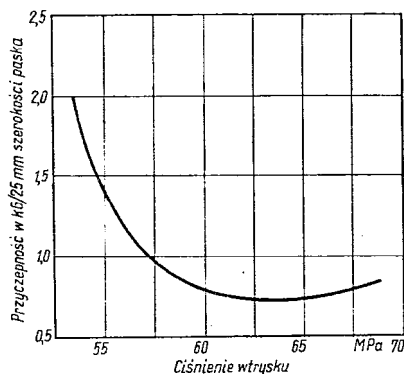
Ponieważ dokładne sprecyzowanie wszystkich warunków dla wszystkich tworzyw nie jest możliwe, trzeba ograniczyć się do kilku zasad ogólnych, które łącznie z instrukcją fabryczną pomogą dopracować szczegółową technologię przetwórstwa tworzywa. Należy zaznaczyć, że dane dotyczące przetwórstwa podawane przez producenta tworzywa powinny być traktowane jak ramowe, od których dane konkretne dla określonego wyrobu, formy czy wtryskarki mogą nieco odbiegać.

Zasady dotyczące formowania są następujące:

1. Należy stosować możliwie wysokie temperatury wtrysku. Tworzywo niedogrzone wykazuje zbyt małą płynność, skutkiem czego wypraska będzie mieć naprężenia; odkształcone podczas wtrysku kuliste cząstki polibutadienu są rozciągnięte do postaci płatków czy nitek i nie będą miały warunków powrotu do pierwotnej postaci. Jak wspomniano, wskutek tego może występować deformacja wyrobu i brak przyczepności powłoki. Jednak zbyt wysoka temperatura spowoduje zanik fazy polibutadienowej.

2. Należy stosować możliwie długi czas wtrysku. Zazwyczaj waha się on w zakresie 3—200 s, zależnie od wielkości wypraski. Warunek ten, łącznie z warunkiem podanym poprzednio dla form, a dotyczącym konieczności powiększenia przelotów kanałów doprowadzających tworzywo, ma na celu niedopuszczenie do nadmiernej deformacji fazy rozproszonej, tj. polibutadienu, podczas wtrysku, gdyż ułatwi to powrót cząstkom do ich pierwotnego kształtu. Z warunku tego wynika, że należy stosować wtryskarki ślimakowe.

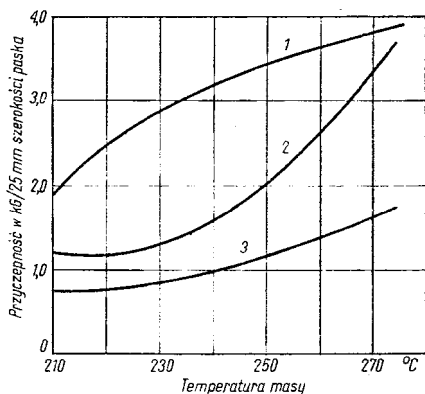
3. Należy stosować możliwie niskie ciśnienie podczas wtrysku, 49—54 MPa. Warunek ten jest logiczną konsekwencją dwóch poprzednich.



Rys. 21-2. Przyczepność powłoki galwanicznej do tworzywa Cyclocac EP 3510 w zależności od ciśnienia wtrysku (wg firmy Marbon Chemicals Co) temperatura formy 65°C, temperatura masy 235°C, czas wtrysku 2 s

Wpływ czynników omówionych powyżej, tj. temperatury, czasu oraz ciśnienia wtrysku, na przyczepność powłok galwanicznych przedstawiają wykresy na rys. 21-2 i 21-3.

4. Należy stosować formę termostatowaną. Temperatura formy w zależności od tworzywa i wyrobu powinna wynosić 60—80°C i być utrzymywana z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$. Warunek



Rys. 21-3. Przyczepność powłoki galwanicznej do tworzywa Cyclocac EP 3510 w zależności od temperatury i czasu wtrysku (wg firmy Marbon Chemicals Co)

1 — 10 s, 2 — 5 s, 3 — 2 s, temperatura formy 80°C

ten podobnie jak poprzednie ma na celu umożliwienie cząstkom polibutadienu powrotu do kulistego kształtu i usunięcie naprężeń w wyprasce.

5. Pojemność cylindra wtryskarki i formy (wraz z kanałami doprowadzającymi tworzywo) należy tak dobrać, aby pojemność cylindra wynosiła 70—80% pojemności formy. Tworzywo bowiem nie może przebywać zbyt długo w cylindrze, gdyż nie tylko zbyt wysoka temperatura, lecz i zbyt długi czas ogrzewania mogą spowodować zanik fazy rozproszonej.

6. Ustawienie cyklu pracy wtryskarki powinno się odbywać nie tylko przy ustalonych ściśle parametrach pracy, lecz również przy ustalonej co do sekundy przerwie między cyklami. Prawidłowe formowanie wyrobów z ABS możliwe jest jedynie przy użyciu wtryskarek w pełni zautomatyzowanych. Tylko w ten sposób można mieć pewność prawidłowej i powtarzalnej przeróbki plastycznej tego tworzywa.

7. Nie należy stosować żadnych środków smarujących ułatwiających odjęcie wypraski od formy. Szczególnie szkodliwe są środki silikonowe, które nie tylko nie dają się usunąć zupełnie z wypraski, ale również z formy. Praktycznie biorąc, forma raz posmarowana smarem silikonowym nie nadaje się do formowania wyprasek przeznaczonych do galwanicznego pokrywania. Oleje i smary pochodzenia naftowego wsiąkają w tworzywo i nie można ich potem usunąć. Obecność olejów i smarów powoduje trwałą hydrofobizację powierzchni wypraski i uniemożliwia prawidłową obróbkę chemiczną. Nie jest wska-

zane również stosowanie innych środków, np. roztworów mydeł. Jeżeli zachodzi niezbędna potrzeba smarowania jakiejś części formy (np. wypychaczy), należy tego dokonywać przy użyciu koloidalnego grafitu lub dwusiarczku molibdenu, starannie usuwając go z tych powierzchni formy, które stykają się z tworzywem.

8. Po uformowaniu wyprasek nie należy od razu poddawać ich obróbce chemicznej i galwanicznej. Wypraski trzeba sezonować w temperaturze otoczenia przez co najmniej 4 doby w celu uspokojenia tworzywa.

Uwaga. W przypadku otrzymania wyprasek z niewielkimi naprężeniami można je niekiedy uratować przez wygrzewanie 2–3 h w temp. 80°C i następne normalne sezonowanie.

g. Przebieg procesu technologicznego

Operacje technologiczne stosowane są w celu

1) rozwinięcia powierzchni tworzywa w taki sposób, aby uzyskać dobre zaczepienie się metalu z tworzywem, co omówiono w rozdz. 21d;

2) nadanie przewodności elektrycznej powierzchni tworzywa; jest to osiągnięte przez

nałożenie powłoki metalu w wyniku redukcji chemicznej lub katalitycznej;

3) galwanicznego pokrycia wyrobu z tworzywa sztucznego.

Technologia pokrywania tworzyw sztucznych powłoką galwaniczną nie odbiega od technologii stosowanych przy pokrywaniu podłoża metalowych. Wobec tego zagadnienie to potraktowano skrótowo.

Schemat omawianego procesu technologicznego przedstawiono na rys. 21-4.

Przebieg procesu I jest przebiegiem klasycznym i wymaga zmiany zawieszek po chemicznym pokryciu metalem.

Po sezonowaniu wyroby w miarę potrzeby myje się w benzynie ekstrakcyjnej i odtuszcza chemicznie w 5-proc. roztworze wodorotlenku sodowego w temp. 50°C przez 10 min. W zasadzie należy jednak unikać zatłuszczenia i zabrudzenia wyrobów (np. od rąk) przez wyeliminowanie dotykania ich i odpowiednio czyste składowanie. Następnie przedmioty zamocowane na zawieszkach ze stali kwasoodpornej (18% Cr, 8% Ni) zanurza się w kąpeli trawiącej.

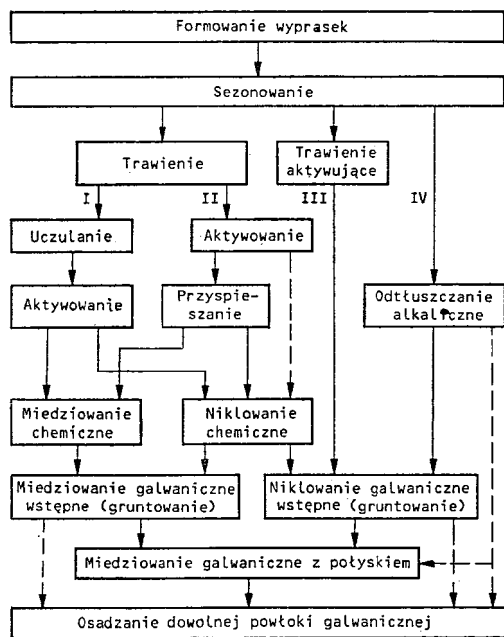
Kąpiele trawiące do tworzyw sztucznych ABS otrzymywane są ze związków chromu sześciowartościowego, jak bezwodnik chromowy, dwuchromiany i chromiany zazwyczaj sodowe lub potasowe, oraz z kwasu siarkowego.

Pierwszy z tych składników wykazuje silne własności utleniające, drugi jako czynnik zakwaszający wzmaga utleniające działanie pierwszego czynnika i rozpuszcza znaczną część produktów utleniania.

Oprócz wymienionych składników kąpeli do trawienia może zawierać jeszcze zwiłzacz i moderatory.

Ponieważ tworzywo ABS ma z natury powierzchnię hydrofobową, obecność zwiłzacza odpornego na utlenianie ułatwia kontakt kąpeli z powierzchnią tworzywa, dzięki czemu uzyskuje się bardziej równomierne trawienie i niewielkie skrócenie czasu tej operacji. Należy zaznaczyć, że większość kąpeli w przemyśle zarówno krajowym jak i za granicą doskonale pracuje bez zwiłzacza, który jest artykułem importowanym. Jako przykład stosowanych zwiłzaczy można wymienić Wetting Agent FC-95 firmy 3M Corporation, USA oraz Chrom-Bad-Netzmittel firmy Schering AG, Berlin Zachodni.

Moderatorami trawienia nazywa się dodatki, które łagodzą agresywność czynnika trawiącego w stosunku do matrycy ABS, nie zmniejszając zbyt szybko wytrawienia polibutadienu. Zastosowanie moderatora rozszerza



Rys. 21-4. Schemat przebiegów technologicznych galwanicznego pokrywania tworzyw sztucznych typu ABS

--- przebiegi niezalecane

więc przedział czasu, w którym tworzywo jest już odpowiednio wytrawione, a więc zwiększa tolerancję czasową operacji trawienia. Niestety działania moderatora towarzyszy wydłużeniu całkowitego czasu trawienia, co w przypadku np. produkcji zautomatyzowanej nie jest korzystne. Ponadto w liniach zautomatyzowanych przy jednakowym czasie trawienia oraz termostataowaniu kąpeli tolerancja czasowa jest sprawą drugorzędną. Dlatego stosowanie moderatorów praktycznie ograniczyło się do linii o ręcznej obsłudze, a i to tylko tam, gdzie istnieje obawa nieprzeprzeżenia warunków technologicznych. Jako moderatora używa się najczęściej kwasu fosforowego.

Tablica 21-2. Typowe kąpiele do trawienia tworzyw ABS

Składniki i parametry pracy	Kąpiele			
	1	2	3	4
<i>Składniki kąpeli</i>				
bezwodnik chromowy CrO ₃ , g	50	—	350	800— —900
dwuchromian potasowy K ₂ Cr ₂ O ₇ , g	—	40	—	—
kwas siarkowy, H ₂ SO ₄ (d = 1,84), ml	1500	1500	450	50—100
kwas fosforowy, H ₃ PO ₄ (d = 1,70) ml	—	500	—	—
woda, ml	250	800	do 1000	do 1000
Ekwiwalent CrO ₃ , g/l	28	25,5	350	800— —900
<i>Parametry pracy</i>				
temperatura, °C	60	60—70	60—70	60—70
czas w zależności od ga- tunku tworzywa, min	3—7	5—30	8—15	3—15

W tablicy 21-2 podano typowe składy kąpeli do trawienia tworzyw ABS. Kąpiele 1 i 2 zawierające znaczne ilości kwasu siarkowego podczas dłuższego przestoju wskutek sorpcji wody zwiększają swoją objętość. Po takiej przerwie kąpiel należy dłuższy czas ogrzewać, aby odparować zbędną wodę, a ponadto wanna musi być odpowiednio wyższa (ok. 15%), aby kąpiel się nie wylała. Ponadto kąpiele te należy — o ile zajdzie tego potrzeba — uzupełniać wodą tylko na zimno i z zachowaniem dużej ostrożności, aby uniknąć pryskania rozgrzewającej się kąpeli i ewentualnego poparzenia.

Kąpiel 4 jest wprawdzie efektywna, lecz mało ekonomiczna w praktyce przemysłowej. Bardzo stężony roztwór bezwodnika chromowego wskutek znacznej lepkości jest w du-

żych ilościach wynoszony na przedmiotach, co powoduje zrozumiałe straty.

Obecnie najbardziej rozpowszechniona jest kąpiel 3, która nie ma wad kąpeli 1 i 2, umożliwia stosowanie względnie krótkich czasów trawienia i nie wykazuje nadmiernej lepkości. Podobnie jak kąpiel 1 i 4 wymaga ścisłego przestrzegania czasu trawienia i temperatury ($\pm 0,5$ min i $\pm 1^\circ\text{C}$), co predestynuje ją przede wszystkim do automatów; bardzo często jest jednak stosowana w liniach o ręcznej obsłudze.

Konserwacja kąpeli trawiących jest stosunkowo prosta. Polega na oznaczeniu zawartości Cr(VI), najlepiej jako CrO₃. Brakujące ilości Cr(VI) uzupełnia się bezwodnikiem chromowym. Ponadto wykonuje się pomiar gęstości kąpeli w stosunku do kąpeli świeżo sporządzonej i uzupełnia wodą lub kwasem siarkowym (kąpiel 2 uzupełnia się mieszaniną stężonych kwasów siarkowego i fosforowego w stosunku objętościowym 3:1). Pomiary gęstości kąpeli należy wykonywać zawsze w tej samej temperaturze. Okresowo oznacza się zawartość Cr³⁺. Gdy zawartość jonu Cr³⁺ osiągnie 25 g/l dla kąpeli 2 lub 50 g/l dla kąpeli pozostałych, wówczas kąpiele należy wymienić. Czyniono próby regeneracji elektrolitycznej kąpeli typu 1, 3 i 4 przez stosowanie dużych powierzchni katody (najlepiej ołowianej wykładziny wanny) i małych powierzchni anody wykonanej z ołowiu tak, aby uzyskać na katodzie gęstość prądu poniżej 5 A/dm², a na anodzie 8—10 A/dm². Wartości gęstości prądu na anodzie 10 A/dm² nie należy przekraczać ze względu na pasywowanie się anod. Trzeba jednak zaznaczyć, że metoda ta nie jest zbyt efektywna. Utlenianie się bowiem Cr(III) do Cr(VI) zachodzi względnie powoli, co wymaga codziennej regeneracji przez ok. 8 h, a ponadto w metodzie tej nie usuwa się szlamów potrawieni-nych.

Po wytrawieniu wyroby płucze się w płuczce odzyskowej jedno- lub dwukrotnie i zanurza w kąpeli redukującej w celu przeprowadzenia pozostałych resztek Cr(VI) do Cr(III). Jest to konieczne, gdyż przeniesione ślady Cr(VI) w następnych kąpielach mających charakter redukujący będą wywierać szkodliwy wpływ na ich pracę. Ścieki z płukania redukcyjnego mogą być łączone ze ściekami kwaśno-alkalicznymi.

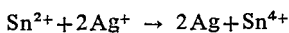
Kąpiel redukująca jest to 5—7-proc. roztwór kwasu solnego, siarczynu, wodorosiarczynu lub pirosiarczynu sodu. Stosowanie soli potasowych jako znaczne droższych nie jest wskazane. Neutralizację prowadzi się przez

kilkakrotne zanurzenie (1—3 min) wyrobów w kąpeli o temperaturze otoczenia. Po redukcji wyroby płucze się dokładnie i zanurza w kąpeli uczulającej o składzie

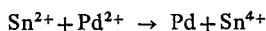
chlorek cynawy SnCl_2	10 g/l
kwasy solny HCl ($d = 1,19$)	40—50 ml/l
temperatura	otoczenia
czas zanurzenia	1—3 min

Po uczuleniu wyroby płucze się dokładnie wodą początkowo wodociągową, a następnie destylowaną i zanurza w kąpeli aktywującej.

Aktywowanie ma na celu osadzenie drobnych ilości metalu szlachetnego na powierzchni wyrobu w miejscu poprzednio zaadsorbowanych jonów cynawych. Tak wydzielony metal szlachetny jest katalizatorem dla późniejszego chemicznego pokrywania tworzywa. Kąpielami aktywującymi są roztwory soli srebra, złota, platyny i palladu. Najczęściej stosuje się sole srebra i palladu. Podczas aktywacji zachodzą reakcje



lub



Kąpiele aktywujące mają następujący skład:

Kąpiel 1

azotan srebrowy AgNO_3 cz.	2 g/l
woda amoniakalna 25-proc. NH_3 cz.	10—100 ml/l

Kąpiel 2

chlorek palladowy cz.	0,2 g/l
kwasy solny ($d = 1,19$) cz.	10 ml/l

Uwaga. Nie należy dopuszczać do wykryszalowania i wyschnięcia kąpeli 1, ponieważ azotan ammosrebrowy w stanie suchym ma silne własności wybuchowe. Po zakończeniu pracy stanowisko należy starannie spłukać wodą. Przechowywanie kąpeli 1 w butelkach zamkniętych, zwłaszcza w butelkach ze szlifem, jest niedopuszczalne.

Podane kąpiele aktywujące stosuje się w temperaturze otoczenia. Czas zanurzenia wynosi 1—3 min. Przy stosowaniu kąpeli 1 wyrób pokrywa się bardzo jasno brązowym równomiernym nalotem. Nierównomierna barwa nalotu świadczy o wadliwym wtrysku wypraski. Barwa ciemnobrązowa do czarnej świadczy o przetrzawieniu wypraski. Kąpiel aktywująca otrzymana z AgNO_3 powinna być bezbarwna. Zciemnienie tej kąpeli świadczy o zanieczyszczeniu jej jonami cyny, czyli o niedostatecznym wypłukaniu po uczuleniu; kąpiel taka nie powinna być używana.

Po aktywacji wyroby płucze się najpierw w wodzie destylowanej, a następnie dokładnie w wodzie wodociągowej przez co najmniej 1 min. W przypadku kąpeli 1 zamiast wody destylowanej można używać 1-proc. roztworu amoniaku.

Dokładnie wypłukane przedmioty przenosi się do kąpeli do chemicznego miedziowania lub niklowania. Składy tych kąpeli oraz parametry ich pracy podano w rozdz. 20 dotyczącym bezprądowego osadzania metali. Grubość osadzanych w nich powłok powinna wynosić 0,1—0,3 μm .

Następnie przedmioty płucze się dokładnie, zawieszają na zawieszkach galwanizerskich i pokrywa wstępnie na grubość 3—5 μm w kąpeli gruntującej.

Gruntowanie ma na celu pogrubienie bardzo cienkiej powłoki miedzianej, aby nie uległa spaleniowi przy stosowaniu normalnych gęstości prądu. Chemiczną powłokę miedzianą pogrubia się w następującej kąpeli:

<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
siarczan miedziowy	150
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cz.	
kwasy siarkowy H_2SO_4	30

Parametry pracy

temperatura	otoczenia
katodowa gęstość prądu, A/dm^2	0,3—1,0
czas, min	10—15

Zabieg ten może być wykonany również w alkalicznej kąpeli pirofosforanowej odznaczającej się dużą węglębnością, dzięki czemu następuje szybkie wzmocnienie styku elektrycznego w miejscach, w których zawieszka dotyka powłoki.

Powłokę osadzoną chemicznie można pogrubiać również niklem w kąpeli typu Watta

<i>Składniki kąpeli, g/l</i>	
siarczan niklowy	
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cz.	150
chlorek niklowy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz.	30
siarczan sodowy Na_2SO_4 lub magnezowy	
MgSO_4	30
kwasy borowy H_3BO_3	30

Parametry pracy

temperatura, $^{\circ}\text{C}$	20—35
katodowa gęstość prądu, A/dm^2	0,3—1,0
czas, min	10—15

Pokryte w kąpielach gruntujących części spłukuje się wodą, dotrawia w 6—8-proc. kwasie siarkowym i po ponownym oplotowaniu pokrywa galwanicznie.

Zazwyczaj stosuje się najpierw miedziowanie kwaśne z połykiem w kąpielach siarczanowych, albo (rzadziej) pirofosforanowych. Istotne jest, aby powłoki miedziane otrzymywane z tych kąpeli były plastyczne i prawie wolne od naprężeń. Miedziana powłoka z połykiem nie tylko wygładza mikrochropowatości powierzchni wyrobu, ale również łagodzi naprężenia pomiędzy podłożem (tworzywem) i warstwą wierzchnią (np. niklem), powstające wskutek znacznie różniących się ich współczynników rozszerzalności cieplnej; ponadto powłoki niklowe nigdy praktycznie nie są wolne od naprężeń.

Na błyszczącej powłoce miedzianej można już osadzać dowolną powłokę galwaniczną. Należy przestrzegać zasady, że grubość powłoki miedzianej powinna być co najmniej dwukrotnie większa od sumy grubości powłok na nią nałożonych i nie mniejsza niż 10 μm .

Przebieg procesu II (rys. 21-4) jest modyfikacją procesu poprzedniego. Różni się on od przebiegu klasycznego tym, że zamiast uczulania w solach cynawych stosuje się aktywowanie w roztworach palladu, a następnie zaadsorbowany pallad w postaci jonowej lub koloidalnej zostaje w kąpeli przyspieszającej (zamiast aktywującej wg przebiegu I) zredukowany do palladu metalicznego lub — w przypadku palladu koloidalnego — zostaje pozbawiony warstewki ochronnej. Wyższość tego procesu polega na tym, że istnieje możliwość dobrania takich warunków i materiałów, że adsorpcja palladu zachodzi selektywnie, prawie wyłącznie na wytrawionej powierzchni ABS. W ten sposób można uniknąć zmiany zawieszek w czasie procesu, czyli całość obróbki chemicznej i galwanicznej dokonać na jednej i tej samej zawieszce, co umożliwi automatyzację procesu.

Przebieg procesu III (rys. 21-4) jest dalszym udoskonaleniem omawianego procesu. Połączono w nim trawienie, uczulanie, aktywację i przyspieszanie w jedną operację. Należy jednak zaznaczyć, że przebieg ten w swej dotychczasowej postaci może być stosowany tylko w przypadku nielicznych odmian tworzywa ABS.

Przebieg procesu IV (rys. 21-4) odnosi się — jak dotychczas — tylko do jednego tworzywa o nazwie Caprez DPP. Jest to tworzywo polipropylenowe o dość znacznej zawartości grafitu, wskutek czego wykazuje przewodność elektryczną. Według danych firmowych wypraskę po odfuszczeniu można bezpośrednio pokrywać galwanicznie, uzyskując dobrze przyczepne pokrycie. Dotychczas brak jednak

danych o szerszym zastosowaniu tego tworzywa i procesu zwanego w skrócie DPP (direct plating process).

W Instytucie Mechaniki Precyzyjnej opracowano technologie galwanicznego pokrywania tworzyw sztucznych wg przebiegu I i II i wprowadzono je do przemysłu.

h. Kontrola wyprasek

Otrzymanie prawidłowego pokrycia galwanicznego jest uzależnione nie tylko od prawidłowości procesu technologicznego pokrywania, ale również — i to w nie mniejszym stopniu — od jakości wyprasek z ABS. Ponieważ wady pokrycia ujawniają się dopiero po jego wykonaniu, przyczyn ich powstawania zazwyczaj szuka się w galwanizerni. Tymczasem, wskutek wadliwego wtrysku, co przy kontroli rutynowej nie jest wykrywalne, wady pokrycia mają często swoje źródło już w procesie formowania wyprasek. Z tego względu wskazane jest przeprowadzanie kontroli wyprasek kierowanych do galwanizerni.

Wady powstające w procesie wytwarzania wyrobów z ABS pokrywanych galwanicznie

Wady powstające podczas produkcji galwanicznie pokrywanych wyrobów z ABS można podzielić na trzy kategorie:

1. Wady wynikające z przeróbki plastycznej, widoczne i łatwe do stwierdzenia, jak niecałkowite wypełnienie formy, przegrzanie tworzywa, pęcherze, rozwarstwienia, łuszczenia, wypłytki (grat), zapadnięcia, deformacje, linie łączenia itp.

2. Wady wynikające z obróbki chemicznej i galwanicznej łatwe do stwierdzenia i nie pozostawiające wątpliwości co do miejsca ich powstawania, np. przypalenia powłoki, łuszczenie się poszczególnych warstw powłoki metalowej, narosty, nadmierne naprężenia w powłoce itp.

3. Wady zazwyczaj niewidoczne, ujawniające się podczas i po dalszej obróbce chemicznej albo galwanicznej lub podczas badania gotowego wyrobu, mające swoje źródło zarówno w doborze tworzywa, jego formowaniu, jak i obróbce chemicznej i galwanicznej, często niezależnie od miejsca ich ujawnienia. Typowym przykładem takiego wieloznacznego objawu jest niedostateczna przyczepność powłoki galwanicznej do podłoża z ABS, ponieważ przyczyną tego zjawiska może być nierównomierne chłodzenie kształtki po wtrysku, niewłaściwe tworzywo, zanieczyszczenie

obcym tworzywem, przegrzanie tworzywa, porowatość kształtki, niedogrzenie tworzywa, smarowanie formy środkami ułatwiającymi wyjęcie kształtki, wadliwy skład kąpeli trawiącej, niewłaściwe parametry trawienia, oraz nieodpowiednie przeprowadzenie prób na przyczepność.

W takiej sytuacji jedynym rozwiązaniem umożliwiającym ocenę jakości wypraski oraz miejsca powstawania braków jest przeprowadzenie pełnych badań, omówionych poniżej, dla każdej partii kształtek na próbkach pobranych losowo.

Kontrola wyprasek przed obróbką chemiczną i galwaniczną

Przychodzące z oddziały formowania wyroby bada się w celu sprawdzenia czy proces formowania przebiegał prawidłowo, a więc czy wypełnienie formy było całkowite, czy występują zapadnięcia, pęcherze, widoczne linie łączenia, spęknięcia, zarysowania, skórka pomarańczowa oraz czy gładkość powierzchni jest wystarczająca.

Jednocześnie kształtki z ABS przeznaczone do galwanicznego pokrywania należy poddać badaniom uzupełniającym w celu częściowego choćby wyeliminowania wad ukrytych, powstałych podczas formowania, których nie można było wykryć przy kontroli rutynowej¹⁾.

Do takich badań zalicza się następujące kontrole:

Kontrola zgodności masy kształtek z masą wzorca. W galwanizerni powinna znajdować się zawsze pewna liczba kształtek każdego produkowanego rodzaju z pewnością dobrych pod każdym względem. Z kształtkami tymi bardzo często porównuje się egzemplarze badane bądź to w celu stwierdzenia ich jakości, bądź też ustalenia przydatności kąpeli galwanicznych. Należy posiadać kształtki z każdego gniazda każdej formy.

Kontrolując masę kształtek bada się, czy czas wtrysku nie był zbyt krótki.

Masa kształtek badanych nie powinna być mniejsza o więcej niż 5% od kształtek wzorcowych. Za mała masa kształtek świadczy o ich porowatości spowodowanej zbyt szybkim wtryskiem, co prowadzi do znacznego pogorszenia przyczepności później osadzonej powłoki metalowej.

¹⁾ Wypraski można poddawać badaniom po upływie ok. 100 h (tj. 4 dni) od chwili ich wtrysku i co najmniej po 24 h po zakończonym pokrywaniu galwanicznym.

Kontrola łamliwości kształtki. Zbyt długie ogrzewanie tworzywa ABS w maszynie wtryskowej lub zastosowanie zbyt wysokiej temperatury powoduje zanik zdyspergowanych w tworzywie cząstek wolnego polibutadienu. Objawia się to przed obróbką elektrochemiczną kruchością kształtki, a po pokryciu dodatkowo brakiem lub niedopuszczalnym spadkiem przyczepności powłoki.

Próbkę, najlepiej o wydłużonym kształcie (z braku takiej można użyć odpowiedni odcinek wlewka), zgina się pod kątem 180°. Po pierwszym zgięciu próbka nie powinna się łamać, co może nastąpić przy zgięciu drugim lub zgięciach następnym, przy czym drugie lub następne zgięcie obejmuje wyprostowanie próbki do jej pierwotnego położenia i ponowne jej zgięcie.

Próbka w żadnym przypadku nie powinna być krucha i dać się łamać od pierwszego zgięcia z charakterystycznym suchym trzaskiem. Kruchość wypraski świadczy o zbyt wysokiej temperaturze wtrysku lub o zbyt długim przebywaniu tworzywa w cylindrze wtryskarki (np. wskutek przerwy w pracy lub zbyt dużej pojemności cylindra w stosunku do pojemności formy).

Wprawdzie opisana próba jest bardzo prosta i z pewnością niezbyt dokładna, to jednak jest ona bardzo użyteczna w praktyce przemysłowej i umożliwia wyeliminowanie pewnej części wadliwych kształtek.

Klasyfikacja naprężeń własnych kształtek. Naprężenia własne kształtki z tworzywa ABS przeznaczonego do galwanicznego pokrywania mogą być następujących rodzajów:

1. Naprężenia cieplne wywołane nierównomiernym chłodzeniem kształtki.

2. Mikronaprężenia spowodowane segregacją cząstek wolnego polibutadienu wskutek czego w kształtce powstają obszary bogatsze i uboższe w ten składnik. W wyniku tego obszary uboższe w polibutadien ulegają później słabszemu wytrawieniu, obszary bogatsze zaś w ten składnik ulegają przetrwaniu, co w obu przypadkach prowadzi do spadku przyczepności poniżej dopuszczalnego poziomu.

3. Mikronaprężenia spowodowane deformacją cząstek polibutadienu, których naturalnym kształtem jest kula. Nadmierne deformowanie cząstek polibutadienu, np. przez zastosowanie zbyt krótkiego czasu wtrysku, zbyt niskiej temperatury oraz zbyt wąskich kanałów w formie powodują pogorszenie przyczepności powłoki wskutek niedostatecznego zakotwiczenia powłoki metalowej w tworzywie.

4. Naprężenia kombinowane (łączne), tj. różne kombinacje wszystkich poprzednio wymienionych rodzajów naprężeń, należą do najczęściej występujących.

Kontrola naprężeń cieplnych. Kształtki umieszcza się w suszarce z obiegiem powietrza dla zapewnienia równomiernego rozkładu temperatury, która powinna wynosić $80 \pm 2^\circ\text{C}$, w taki sposób, by nie dotykały się wzajemnie i nie ulegały skupionym naciskom (nawet pod wpływem własnego ciężaru).

Po dwóch godzinach ogrzewania kształtki swobodnie chłodzi się na powietrzu do temperatury otoczenia (przez ok. 1 h) i porównuje się je z wypraskami wzorcowymi. Niedopuszczalne naprężenia cieplne ujawniają się w postaci widocznych deformacji wyprasek poddawanych próbie.

Odmianą opisanej próby jest zanurzenie badanej kształtki w wodzie o temperaturze otoczenia, a następnie podgrzewanie wody do 80°C , lecz nie szybciej niż $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ i utrzymywanie tej temperatury przez 2 h. W czasie ogrzewania kształtkę swobodnie zanurzoną w wodzie należy obserwować. Na podstawie odczytów temperatury oraz rodzaju i wielkości deformacji tak ogrzewanej próbki można wnioskować o prawidłowości przeprowadzonego procesu formowania i ewentualnie ustalić potrzebne zmiany w technice wtrysku, by uniknąć ujawnionych wad w dalszej produkcji.

Ujawnione w czasie próby deformacje świadczą o jednym lub więcej takich błędów, jak

- 1) czas chłodzenia w formie zbyt krótki,
- 2) niewłaściwa temperatura formy,
- 3) niewłaściwy układ kanałów chłodzących w formie,
- 4) niewłaściwy czas przebywania kształtki pod ciśnieniem po wtrysku.

Należy nadmienić, że przyczyną deformacji kształtek może być również nieodpowiednie ich opakowanie i składowanie.

Kontrola naprężeń wywołanych segregacją polibutadienu. Badanie kształtek w kwasie octowym przeprowadza się następująco:

Kształtkę zanurza się dokładnie na 30 s do lodowatego kwasu octowego, po czym szybko opłukuje, suszy i poddaje oględzinom.

Nierównomierne zbielenie kształtki świadczy o nierównomiernym rozłożeniu polibutadienu w kształtce, czego wynikiem może być słaba przyczepność zarówno w miejscach zbyt silnie jak i słabo zaatakowanych przez kwas octowy. Wyjątkowo duże naprężenia ujawniają się w postaci spękań włoskowatych.

Należy jednak zaznaczyć, że próba z kwasem octowym jest niezwykle ostra i ujawnia nawet takie naprężenia, które jeszcze nie powodują dyskwalifikacji wyprasek. Dlatego bardziej odpowiednia jest próba z alkoholem metylowym, wykonywana następująco:

Próbkę zanurza się na 15 min w 100-proc. alkoholu metylowym, następnie suszy (np. podmuchem chłodnego powietrza) i poddaje oględzinom jak powyżej. Próba ta ujawnia jedynie szkodliwe naprężenia w wyprase.

Inną metodą wykrycia mikronaprężeń spowodowanych segregacją polibutadienu w kształtce jest próba z azotanem srebra opisana w dalszym tekście.

Kontrola naprężeń spowodowanych deformacją cząstek polibutadienu. Od kształtu cząstek polibutadienu znajdujących się w tworzywie ABS zależy przyczepność później osadzonej powłoki galwanicznej. Zagłębienia powstające po wytrawieniu cząstek polibutadienu wypełniają się metalem powłoki w czasie późniejszego bezprądowego niklowania (lub miedziowania), dzięki czemu zostaje ona trwale związana z tworzywem ABS będącym materiałem podłoża. Idealnym kształtem dla cząstek polibutadienu byłby kształt kulisty. Taki kształt mają cząstki polibutadienu w granulacie. Podczas formowania wtryskowego, kiedy tworzywo płynie i przeciska się przez kanały i wlewy, cząstki te mogą ulec nawet daleko idącej deformacji. Stosując możliwie wysoką temperaturę, niskie ciśnienie, małą szybkość wtrysku, względnie długie czasy przebywania kształtek w gorącej formie (pod ciśnieniem) oraz spełniając szereg warunków konstrukcyjnych dla form i wtryskarek, można ograniczyć deformację cząstek polibutadienu oraz umożliwić ich samorzutny, choćby częściowy, powrót do pierwotnej kulistej postaci. W tym celu m.in. sezonuje się wypraski.

W praktyce niezbyt często ma się do czynienia z wypraskami o niezdeformowanej strukturze polibutadienu. Dopuszczalne są niezbyt wielkie odchylenia od idealnego kształtu kuli, przy czym istotne jest, aby cząstki polibutadienu miały taki kształt, żeby po ich wytrawieniu otrzymać mikrozagłębienia o średnicy otworu mniejszej od średnicy samego zagłębienia.

Kontrola stopnia deformacji cząstek polibutadienu jest możliwa przy zastosowaniu elektronowego mikroskopu skaningowego, co oczywiście wyklucza to badanie z codziennej praktyki przemysłowej. Badania takie przeprowadza się tylko w szczególnych przypadkach, np. gdy kształtki przeszły już przez

wszystkie próby bez zastrzeżeń, gdy sprawdzono prawidłowość całego procesu technologicznego pokrywania, a pomimo to nie uzyskano odpowiedniej przyczepności powłoki galwanicznej.

Usuwanie tych naprężeń jest względnie łatwe i polega na wygrzewaniu kształtek przez 2 h w temp. 80°C.

Należy jednak zaznaczyć, że deformacja cząstek polibutadienu, jako zjawisko wyodrębnione, występuje bardzo rzadko. Naprężenia omawianego rodzaju towarzyszą prawie zawsze naprężeniom cieplnym oraz wywołanym segregacją polibutadienu.

Kontrola jakości kształtek w czasie obróbki chemicznej

Wiele wad, których nie można — jak dotychczas — wykryć przed pokryciem, można stwierdzić w czasie obróbki chemicznej. Oprócz tego niektóre wady kształtek omówione poprzednio mogą ujawnić się podczas procesu technologicznego.

Kontrola kształtek po trawieniu. Wytrawioną w normalnych warunkach kształtkę płucze się starannie i suszy, a następnie poddaje kontroli wizualnej. Kształtka powinna mieć powierzchnię równomiernie matową, nieco jaśniejszą od kształtki nie trawionej, która na powierzchniach widocznych powinna mieć połysk.

Nierównomiernie matowa powierzchnia, tj. błyszczące plamki na matowym tle (niekiedy widoczne dopiero pod lupą), lub cała powierzchnia błyszcząca kształtki mogą świadczyć o smarowaniu formy środkami ułatwiającymi wyjmowanie kształtek. Szczególnie niebezpieczne są związki silikonowe; nawet w śladowych ilościach powodują one trwałą odporność powierzchni na czynniki trawiące. Są bardzo trudne do usunięcia z formy nawet rozpuszczalnikami organicznymi i przy pomocy ultradźwięków. Używanie tych środków — zwłaszcza w postaci mgły aerozolowej — jest szczególnie szkodliwe nawet wówczas, gdy używa się ich przy innej maszynie w tym samym pomieszczeniu.

Należy jednak zaznaczyć, że opisane objawy mogą wystąpić również z innych przyczyn, np. gdy skład lub/i parametry pracy kąpieli trawiącej są poza granicami tolerancji. Dlatego w przypadku wystąpienia wad należy najpierw wykluczyć inne przyczyny, zanim podejmie się konkluzję o wadliwości kształtki.

Jeśli po trawieniu ujawniają się pęcherze, to świadczy to o wadzie kształtki, której przy-

czyną była najprawdopodobniej zbyt niska temperatura tworzywa podczas wtrysku, zbyt niska temperatura formy lub niedostateczne wysuszenie granulatu przed wtryskiem.

Zdeformowanie kształtki świadczy o istnieniu zbyt dużych naprężeń cieplnych pozostałych po formowaniu, które ujawniły się podczas trawienia w podwyższonej temperaturze, tj. 65—75°C.

Należy jednak wziąć pod uwagę, że podobne deformacje mogą wystąpić również w przypadku zbyt silnego naprężenia drutów mocujących zawieszki.

Kontrola po aktywacji. W przypadku stosowania klasycznej metody aktywowania w roztworze chlorku cynawego, a następnie w roztworze soli amonowo-srebrowych, np.

Roztwór I

SnCl ₂ ·2H ₂ O	50 g/l
HCl(d = 1,19)	50 ml/l

Roztwór II

AgNO ₃	1 g/l
NH ₄ OH (25-proc. NH ₃)	10 ml/l

można wizualnie stwierdzić, czy kształtka została wytrawiona prawidłowo, względnie czy została prawidłowo uformowana. Jednolity jasnobrązowy kolor wypraski świadczy o równomiernym rozkładzie cząstek butadienu w kształtce i o prawidłowo przeprowadzonym trawieniu.

Obecność miejsc ciemniejszych i jaśniejszych świadczy o

1) nierównomiernym rozkładzie cząstek butadienu,

2) częściowym zanieczyszczeniu powierzchni kształtki środkiem ułatwiającym wyjęcie wypraski z formy,

3) zanieczyszczeniu ABS innym tworzywem wskutek np. niedostatecznego oczyszczenia wtryskarki po poprzednim tworzywie,

4) braku lub niedostatecznym mieszanii kąpieli trawiącej.

Kolor kształtki jednolicie ciemnobrązowy, a nawet prawie czarny, świadczy o przetrawieniu wypraski.

Uwaga. Ostatnia z wymienionych wad nie dyskwalifikuje kształtki, lecz świadczy o błędach w trawieniu.

Kontrola po chemicznym pokryciu

Wygląd kształtki po chemicznym pokryciu może dostarczyć informacji dotyczących zarówno jakości otrzymanej od pokrycia wypraski, jak i prawidłowości prowadzenia procesu.

W przypadku kształtki mającej nie pokryte strefy przyczyny są takie same jak wymienione w punktach 1—4. Ponadto porowatość wypraski — skutek zbyt szybkiego wtrysku — może spowodować pozostawienie w porach związków chromu sześciowartościowego, które inhibują aktywację i chemiczne pokrywanie. To samo zjawisko może być również wywołane wyczerpaniem się kąpieli neutralizującej, zbyt dużym stężeniem CrO_3 w płuczce odzyskowej lub wyczerpaniem się kąpieli aktywującej.

Jeżeli powłoka metalowa (Cu lub Ni) osadzona bezprądowo ma połysk, świadczy to o niedostatecznym wytrawieniu kształtki wskutek niewłaściwej pracy kąpieli do trawienia (nieodpowiedni skład kąpieli lub niewłaściwe parametry pracy). Powodem takiego niedotrąwienia może być również zanieczyszczenie powierzchni kształtki np. związkami silikonowymi, ułatwiającymi wyjmowanie kształtek z formy.

i. Badanie powłok

Badanie grubości powłok omówiono w rozdz. 29.

Badania przyczepności powłok dokonuje się w sposób ilościowy (dla sprawdzenia prawidłowości procesu) na płytkach wzorcowych prawidłowo uformowanych. Płytkę wzorcowa ma wymiary $75 \times 125 \times 3$ mm. Pokrywa się ją powłoką miedzianą o grubości 30 μm . Następnie nacina się aż do podłoża dwa paski o szerokości 25 mm, płytkę zamocowuje w uchwyt zrywarki zapewniający prostopadłe położenie płytki w stosunku do siły odrywającej i odrywa się na zrywarcie pasek o szerokości 25 mm z prędkością 1 m/min. Siła potrzebna do oddarcia paska jest miarą przyczepności powłoki; najmniejszą dopuszczalną wartością jest 15,7 N. Oględziny oderwanego paska są również informacją dotyczącą przyczepności powłoki. Resztki tworzywa na powłoce świadczą o prawidłowym zakotwiczeniu metalu w tworzywie.

Przyczepność na wyrobie bada się metodą nacięć kratowych. Powłokę nacina się nożem

o znormalizowanym kształcie, co 1 mm, w kratkę na powierzchni 2 cm^2 . Zaden z kwadracików nie powinien odskoczyć całkowicie od próbki.

Próby termiczne polegają na jednogodzinnym ogrzewaniu próbek w określonej temperaturze, ochłodzeniu i następnym oziębianiu przez 1 h w temp. 0°C i poniżej. Ścisłe warunki próby zależą od warunków pracy wyrobu i są ustalane indywidualnie pomiędzy dostawcą i odbiorcą.

j. Urządzenia

Stosowane urządzenia do prowadzenia omówionego procesu w zasadzie nie różnią się od typowych urządzeń galwanicznych.

Wanna do trawienia z mieszaniem sprężonym powietrzem jest wyłożona ołowiem (bez antymonu) i szkłem zbrojonym oraz wyposażona w termoregulację.

Wanny do odzysku, uczulania, chemicznego pokrywania i aktywacji oraz płuczki wykonuje się z winiduru, polipropylenu lub poliestru z wykładziną PCW.

Wanny do przyspieszania i chemicznego pokrywania wymagają ogrzewania, najlepiej za pomocą płaszcza wodnego.

Pozostałe urządzenia są typowe.

Literatura

1. Christoph J., Ebneht H., Heymann K., Mayer W., Pieper J., Wiebusch K., Woldt G.: *Kunststoff-Galvanisierung*. Saugau/Württemberg. Eugen G. Leutze-Verlag 1973.
2. Bagdach S.: *Bitul. IMP* 1968, 14 (6/75) 11—23.
3. ASTM-D 1939—67.
4. Hinweise zur Galvanisierung von Kunststoffen. Symposium firm BASF, Marbon-Chemicals, Bayer i Schering, Berlin Zach. 1970.
5. Narcus T.: *Plating* 1968, 55 (8) 816—820.
6. DIN 7741 (1969).
7. Schwarz W., Hartley J. C.: *SPE-Journal* 1967 (3) 110—112.
8. Rempel D., Ebneht H., Christoph J., Hoyer W.: *Galvanotechnik* 1970, 61 (11) 882—889.
9. Ebneht H., Moll R. A.: *Kunststoffrundschau* 1967, 14 (1) 1—7.
10. Bagdach S., Przybylska D.: *Powłoki Ochronne* 1977, 5 (2/24) 25—30.

Procesy galwanoplastyczne

dr inż. Stanisław Bagdach

a. Wiadomości ogólne	357
b. Model	358
c. Warstwy dzielące	362
d. Warstwy przewodzące	364
e. Gruntowanie — wstępne pokrywanie	368
f. Osadzanie powłok	369
Literatura	372

a. Wiadomości ogólne

Galwanotechnika dzieli się na *galwanostegię* — pokrywanie powłoką metalową przedmiotów (zazwyczaj metalowych) w celu nadania im atrakcyjniejszego wyglądu, zwiększenia ich odporności na korozję lub nadania innych pożądaných cech, *galwanoplastykę* — elektrolityczne osadzanie metali na powierzchni przedmiotów metalowych lub niemetalowych w celu otrzymania dokładnych kopii metalowych.

Tak więc podstawowa różnica pomiędzy tymi dwoma działami galwanotechniki, pomimo stosowania zbliżonych metod i urządzeń, polega na tym, że galwanostegia jest to obróbka wykończeniowa przedmiotów wykonanych w jakikolwiek sposób, galwanoplastyka zaś zajmuje się wykonywaniem przedmiotów przy zastosowaniu elektrolizy; przedmiot pokrywany jest jedynie narzędziem do ukształtowania powłoki galwanicznej, która staje się wyrobem.

Galwanoplastyka, obok typowych zabiegów galwanicznych, obejmuje dużą liczbę specyficznych czynności zróżnicowanych w zależności od rodzaju modelu i wyrobu, trudnych do opisanía. Można jednak podać kilka podstawowych wariantów operacji i sekwencji produkcyjnych, najbardziej typowych dla omawianej dziedziny.

W wielu przypadkach galwanoplastyka może być zastąpiona innymi technikami produkcyjnymi i przed wyborem galwanoplastyki jako sposobu produkcji konieczna jest ocena jej zalet i wad w stosunku do metod alternatywnych.

Do zalet galwanoplastyki zalicza się

1. Dość znaczną łatwość doboru własności fizycznych materiału. Metale osadzone galwanicznie mają szersze zakresy twardości, wytrzymałości na rozciąganie itp. niż metale formowane innymi metodami.

2. Możliwość dotrzymania niezwykle małych tolerancji wymiarowych. Wyroby otrzymywane galwanoplastycznie mogą być wykonywane bez trudności z dokładnością $\pm 0,0025$ mm.

3. Wysoki poziom wykończenia powierzchni (z dokładnością nawet do $0,05 \mu\text{m}$).

4. Możliwość wykonywania elementów o bardzo małych wymiarach (np. możliwość otrzymania folii metalowej o grubości $0,0025$ mm).

5. Możliwość wykonywania elementów dowolnego kształtu.

6. Możliwość bardzo precyzyjnej reprodukcji rzeźby powierzchni.

7. Brak ograniczeń co do wielkości produkcji. Galwanoplastyka może być stosowana w automatach o dużej wydajności, a także do wyrobu pojedynczych sztuk bez wpływu na koszt urządzeń pomocniczych lub form.

Natomiast do wad galwanoplastyki zaliczyć należy

1. Względnie długi czas produkcji (w porównaniu z innymi metodami).

2. Konieczność indywidualnego doświadczalnego dobrania odpowiedniej techniki do każdego modelu.

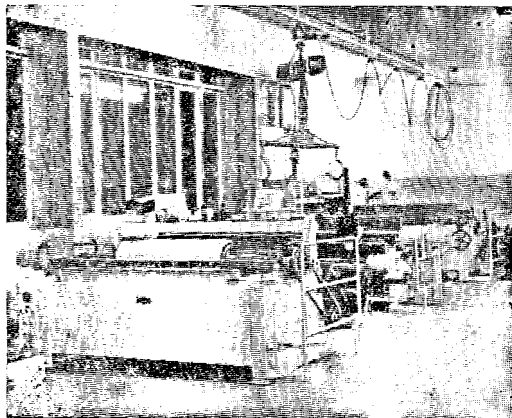
3. Trudność reprodukcji ostrych naroży i zagłębień o głębokości większej niż szerokość.

4. Powtarzalne reprodukcje wszystkich niepożądanych zarysowań, spękań i innych wad modelu przez cały czas produkcji.

5. Względnie wysoki koszt produkcji z uwagi na pracochłonność obróbki przygotowawczej i wykończeniowej (zwłaszcza w zakresie oprzyrządowania).

Jak wynika z powyższego przeglądu wad i zalet, należy rozważnie decydować się na wybór galwanoplastyki jako metody produkcji. W niektórych przypadkach jest ona jednak niezastąpiona (tj. w tych, gdy decydującą rolę odgrywają zalety wymienione w punktach 2—6).

Galwanoplastyka znalazła zastosowanie w wielu gałęziach produkcji, np. drukarstwie (wyrób klisz — rys. 22-1), w piernictwie



Rys. 22-1. Urządzenie do wyrobu walców drukarskich (firma Langbein-Pfanhauser, RFN — materiały informacyjne)

(wytwarzanie znaków wodnych), w produkcji sit metalowych, w przemyśle radio- i teletechnicznym (układy połączeń, obwody scalone, falowody), szklarskim (formy do odlewów szklanych) i innych. Produkcja płyt gramofonowych i video jest oparta na galwanoplastyce jako jedynej metodzie umożliwiającej wierne kopiowanie mechanicznego zapisu dźwięku i obrazu. Powszechne zastosowanie tworzyw sztucznych dało szerokie możliwości galwanoplastyce, gdyż formy do wtrysku tworzyw sztucznych z wkładką galwanoplastyczną są wielokrotnie tańsze od form mechanicznie rytych w metalu.

W najogólniejszym zarysie cykl produkcyjny galwanoplastyczny obejmuje następujące etapy: sporządzenie modelu, obróbkę powierzchniową modelu i kontaktowanie, osadzanie powłoki galwanicznej, rozdzielanie uformowanego przedmiotu (powłoki galwanicznej) od modelu oraz obróbkę wykończeniową.

Schemat operacji galwanoplastycznych przedstawiono na rys. 22-2.

b. Model

Model służy do ukształtowania powłoki galwanicznej, która po oddzieleniu stanowi właściwy wyrób. Z tego względu model bywa również nazywany formą. Od dokładności wykonania modelu zależy dokładność wyrobu, który jest jego wierną kopią negatywową, tzn. wypukłości modelu stają się zagłębieniami i odwrotnie.

Model powinien spełniać następujące warunki:

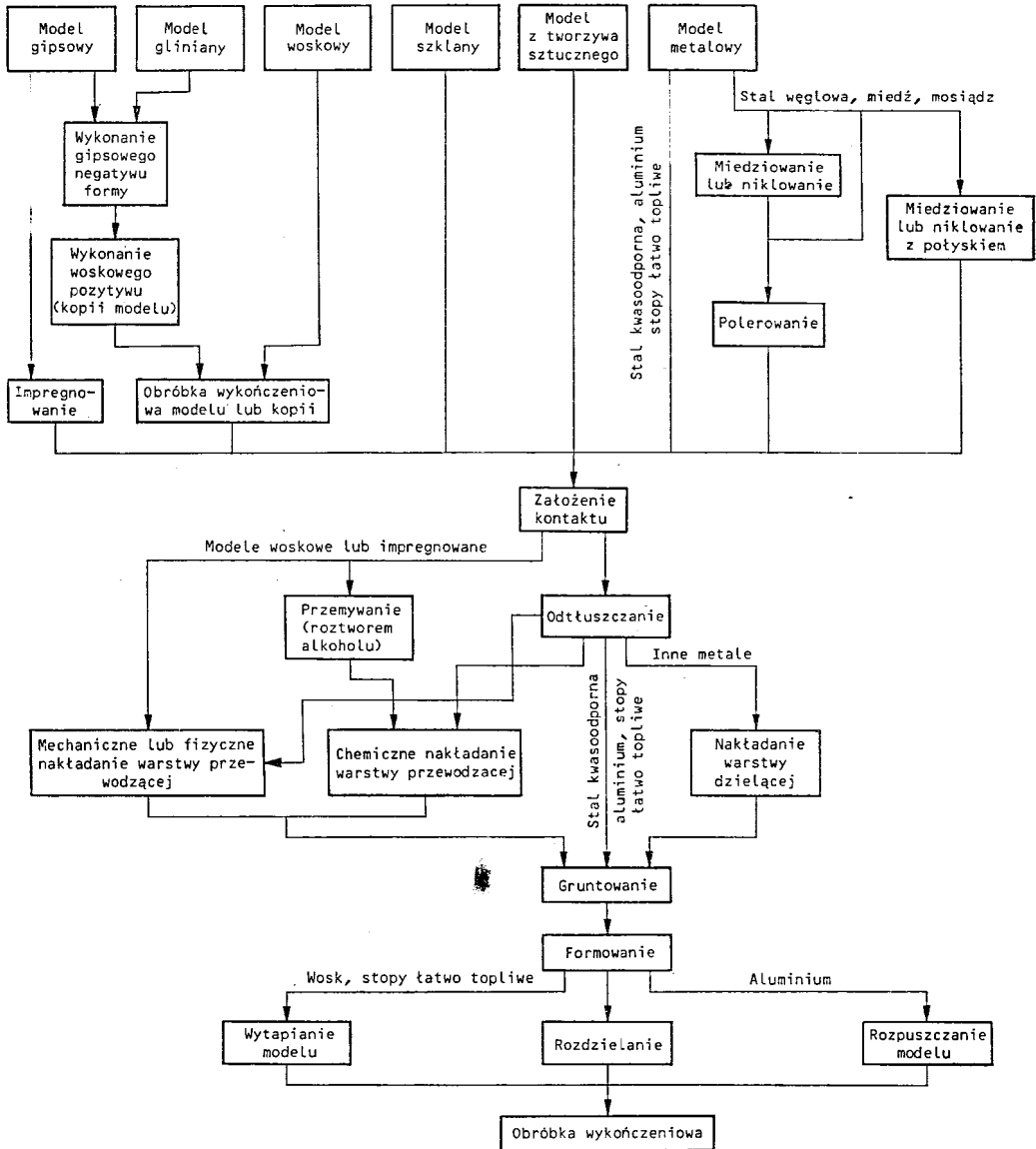
1. Powinien być odporny na działanie wody oraz stosowanych kąpiei. Warunek ten spełniają modele wykonane z mas plastycznych, wosku i metali. Modele wykonane z gipsu wymagają zaimpregnowania woskiem lub lakierem (np. poliwinylowym lub chlorokauczkowym). Modele gliniane wymagają wykonania repliki w wosku, gipsie lub metalu łatwo topliwym.

2. Powierzchnie kopiowane powinny mieć dobrą przewodność prądu elektrycznego. Z tego względu na kopiowaną powierzchnię modeli niemetalowych należy nałożyć warstwę przewodzącą prąd elektryczny, modele metalowe zaś należy zaizolować w miejscach, gdzie powłoka galwaniczna nie powinna być osadzona.

3. Kształt modelu nie może utrudniać swobodnego odjęcia kopii, bez uszkodzenia modelu. Jeżeli model ma być używany wielokrotnie, a ma skomplikowany kształt, to należy wykonać go jako dzielony, tj. wieloczęściowy. W niektórych przypadkach modele o bardziej złożonych kształtach wykonuje się z takiego materiału, aby można było — po ukształtowaniu powłoki — model usunąć, np. przez wytopienie lub rozpuszczenie.

Modele trwałe (do wielokrotnego użytku) wykonuje się ze stali kwasoodpornej, stali węglowej (pokrywanej galwanicznie zazwyczaj niklem), miedzi, mosiądzu, niklu, tworzyw sztucznych, w tym również plastyfikowanych, a niekiedy gipsu, gliny i wosku.

Modele nietrwałe (do jednorazowego użytku) wykonuje się z wosków, nie plastyfiko-



Rys. 22-2. Schemat operacji galwanoplastycznych

wanych tworzyw sztucznych, metali łatwo topliwych i metali łatwo rozpuszczalnych; wymienione materiały są najbardziej typowe. Ponadto w zależności od żądanego wyniku, można stosować modele skórzane, drewniane, azbestowe, papierowe, ceramiczne, tkaniny, części roślin itd. Każdy z użytych materiałów wymaga innej specyficznej obróbki przygotowawczej.

Modele metalowe — stalowe, miedziane, mosiężne, niklowe, aluminiowe, cynkowe —

wykonuje się przez obróbkę mechaniczną, ewentualnie elektroerozyjną. Zaletą tych materiałów jest możliwość wykonania modelu z praktycznie dowolną tolerancją wymiarową i możliwością niezwykle wiernego odwzorowania powierzchni.

Szczególnym przypadkiem modeli metalowych są przedmioty otrzymane galwanoplastycznie. Otrzymany galwanoplastycznie negatyw modelu jest wtedy modelem do następnego procesu galwanoplastycznego, w którym

otrzymuje się pozytywową galwanoplastyczną kopię modelu. Kopia taka, jako trwalsza od swego pierwowzoru, np. z wosku, może być używana do dalszych procesów galwanoplastycznych. Sposób ten jest stosowany np. przez wytwórnice płyt gramofonowych. Modelem, czyli oryginałem zapisu mechanicznego, jest płyta wykonana ze zmiękczanego tworzywa sztucznego. Otrzymana galwanoplastycznie pierwsza (negatywowa) kopia służy do wyrobu drugiej (pozytywowej) kopii. Ta z kolei jest modelem trwałym do wyrobu następnych negatywowych kopii będących matrycami. Dopiero matryce używa się do tłoczenia płyt gramofonowych z masy termoplastycznej. Sposób ten umożliwił wielkoseryjną i masową produkcję bez ryzyka szybkiego zniszczenia pierwowzoru.

Modele metalowe z metali łatwo topliwych — otrzymuje się przez odlewanie w zależności od wymaganego stopnia odwzorowania powierzchni w formach stalowych, mosiężnych, miedzianych, brązowych, z tworzyw sztucznych, gipsowych, drewnianych lub gumowych. Metalami łatwo topliwymi są stopy ołowiu, cyny, bizmutu, kadmu, a niekiedy i rtęci, których temperatury topnienia wynoszą do 150°C. Zazwyczaj w galwanoplastyce stosuje się stopy o temperaturach topnienia nie przekraczających 100°C. Stosowanie stopów zawierających rtęć jest niezalecane w przypadkach, gdy kopię galwaniczną wykonuje się z miedzi lub srebra. Rtęć nawet w

temperaturze otoczenia szybko dyfunduje ze stopu do tych metali, tworząc amalgamat.

W tablicy 22-1 podano stopy łatwo topliwe mające zastosowanie w galwanoplastyce.

Modele gipsowe. Gips jest jednym z częściej używanych materiałów do wyrobu modeli. Ponadto używa się go do sporządzania form (pierwszych kopii negatywowych z modelu wykonanego z nietrwałego materiału, np. gliny). Do tych celów nadaje się wyłącznie gips sztukatorski najwyższej jakości, tzw. alabastrowy, o bardzo drobnym ziarnie, niezbyt szybko wiążący wodę. Dla wydłużenia czasu twardnienia gipsu stosuje się dodatek 0,5% mas. chlorku sodowego, licząc na masę gipsu.

W celu wykonania formy sporządza się mieszaninę gipsu z wodą o konsystencji rzadkiej śmietany. Następnie pędzlem powleka się tą mieszaniną model uprzednio cienko nasmarowany wazeliną, olejem maszynowym lub wodnym roztworem mydła. Można również stosować mydło potasowe (szare). Ułatwia to późniejsze oddzielenie modelu od formy. Po powleczeniu modelu cienką warstwą gipsu przystępuje się do nakładania zgęstniałej już nieco papki gipsowej aż do uzyskania warstwy o grubości 20—30 mm. Papkę nakłada się drewnianą łopatką lub po prostu ręką. Po upływie ok. 10 min. wygładza się nożem zewnętrzną powierzchnię formy i pozostawia do wyschnięcia. Już po kilku godzinach, kiedy gips twardnieje, można oddzielić model od formy. Jednak sama forma powinna schnąć aż do zupełnego wysuszenia, tj. nie mniej niż 48 h.

Tablica 22-1. Stopy łatwo topliwe do wykonywania modeli

Lp.	Temperatura topnienia °C	Skład stopu % wag.				
		Bi	Pb	Sn	Cd	Hg
1	48	36,0	28,0	—	6,0	30,0
2	58	42,0	32,0	—	6,0	20,0
3	65	45,1	24,0	12,0	9,1	9,8
4	70	50,0	26,7	13,3	10,0	—
5	76	50,0	25,0	12,5	12,5	—
6	70—88	42,5	37,7	11,2	8,5	—
7	77	45,3	17,9	24,5	12,5	—
8	80	50,0	31,75	18,25	—	—
9	86	35,3	35,1	20,1	9,5	—
10	92	50,0	30,0	20,0	—	—
11	94	50,0	25,0	25,0	—	—
12	100	50,0	20,0	30,0	—	—
13	121	55,5	44,5	—	—	—
14	143	58,0	—	42,0	—	—
15	143—170	40,0	—	60,0	—	—

Stop 4 nazywa się metalem Lipowitza; stop 5 — metalem Woda: stop 10 — metalem Lichtenberga; stop 11 — metalem Rosego; stopy 5 13 15 są stopami eutektycznymi.

Formy i modele wykonane z gipsu są porowate, chłoną wodę i nie nadają się do obróbki w roztworach. Należy je uprzednio zaimpregnować przez zanurzenie formy na 30—90 min (po dokładnym wysuszeniu) w stopionej mieszaninie (w stopie) składającej się z równych części stearyny i parafiny o temp. 110—120°C. Forma niedostatecznie sucha, zawierająca nie związaną krystalicznie wodę, może podczas impregnacji wskutek szybkiego parowania wody ulec pękaniu i zniszczeniu. Następnie stop chłodzi się i w temperaturze ok. 60°C, kiedy jest jeszcze płynny, formę (model) wyjmuje się i usuwa nadmiar stopu z powierzchni. Wyjęcie formy z gorącego stopu może spowodować wtórną porowatość, wskutek skurczu termicznego substancji impregnujących.

Po tym zabiegu pory są wypełnione, forma nie nasiąka wodą i może być zanurzana w kąpielach. Powierzchnia jej nadaje się do na-

noszenia warstwy przewodzącej prąd elektryczny.

Przy sporządzaniu formy gipsowej z modelu gipsowego wskazane jest impregnowanie modelu lakierami szelakowym (10-proc.), spirytusowym lub chlorokauczukowym. Dotyczy to szczególnie przypadków, gdy konieczne jest odtworzenie tekstury gipsowej. Impregnowanie przeprowadza się przez zanurzenie suchego modelu w rozcieńczonym lakierze i utrzymywanie w zanurzeniu do chwili aż przestaną wydzielać się pęcherzyki powietrza. Następnie model należy wyjąć z lakieru i pozostawić do swobodnego odcieknięcia i wyschnięcia.

Modele woskowe. Czysty wosk pszczeli nie nadaje się do wyrobu modeli. Zazwyczaj stosuje się go w mieszaninie z innymi składnikami polepszającymi jego własności, głównie mechaniczne. Z częściej stosowanych dodatków wymienić można stearynę, parafinę, cerezynę, kalafonię i terpentynę. Do rzadziej stosowanych składników należy zaliczyć mikrowoski, wosk ziemny (ozokeryt), wosk kar-nauba, mydła ołowiane, wapniowe, cynkowe

Tablica 22-2. Częściej spotykane stopy woskowe używane w galwanoplastyce [1-3]

Lp.	Skład stopu woskowego % wag.							
	wosk pszczeli	terpentyna	grafit pławiony	parafina	cerezyna	kalafonia	stearyna	
1	88,5	9,5	2	—	—	—	—	
2	85	10	5	—	—	—	—	
3	80	2	8	10	—	—	—	
4	80	5	5	—	10	—	—	
5	70	4	16	10	—	—	—	
6	70	2,5	17,5	—	10	—	—	
7	50	—	—	—	—	50	—	
8	40	5	15	10	30	—	—	
9	37	42	21	—	—	—	—	
10	36	—	6	—	58	—	—	
11	30	—	—	—	—	—	70	
12	20	20	40	—	—	20	—	
13	20	—	—	10	—	70	—	
14	—	—	—	50	—	—	50	

itp. W tabl. 22-2 zestawiono składy częściej stosowanych mieszanin (stopów) woskowych.

Stopy woskowe sporządza się przez stopienie mieszaniny składników w kotłach ogrzewanych płaszczem parowym przy stałym mieszanin dla uniknięcia miejscowego przegrzania. Przed odlewem wosk należy przecedzić przez metalowe sito o liczbie oczek co najmniej 100 na 1 cm².

Podczas chłodzenia stopów woskowych występują w nich zazwyczaj znaczne naprężenia powodujące pękanie odlewu. Ponadto podczas odlewania, filtrowania i mieszania stopu do wnętrza stopionej masy dostają się mniejsze i większe pęcherzyki powietrza, które osłabiają model, a w przypadku jego obróbki mechanicznej mogą zostać odsłonięte i stanowić wadę powierzchni. Dla uniknięcia obu tych zjawisk należy odlew utrzymywać dłuższy czas w stanie ciekłym (od kilkunastu minut do kilku godzin zależnie od stopu) i pozwoli obniżyć temperaturę aż do osiągnięcia temperatury otoczenia. W tym celu odlewy umieszcza się na stołach metalowych ogrzewanych parą lub elektrycznością z możliwością regulacji temperatury do $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Przy odlewie modeli z wosku należy liczyć się z ich znacznym skurczem cieplnym. Jest on niekiedy tak duży, że przez wielokrotne kopiowanie przedmiotu, na przemian odlewając go z wosku i wykonując odbitkę galwaniczną, można doprowadzić nawet do kilkukrotnego zmniejszenia wymiarów końcowej odbitki w porównaniu z pierwotnym oryginałem przy zachowaniu pełnej wierności rzeźby powierzchni.

Jednocześnie duży współczynnik rozszerzalności cieplnej ułatwia oddzielanie płaskich modeli od formy. Często następuje to samorzutnie podczas chłodzenia odlewu.

Woski podane w pozycjach 11 i 13 w tabl. 22-2 mają niski współczynnik rozszerzalności cieplnej [4].

Modele z tworzyw sztucznych rozpowszechniły się w ostatnich latach. Do zalet ich zalicza się odporność na działanie kąpieli, znaczną wytrzymałość mechaniczną (w porównaniu z modelami woskowymi czy gipsowymi) oraz przydatność do wielokrotnego użytku. Ponadto niektóre tworzywa sztuczne, jak np. polimetakrylany, odznaczają się stabilnością wymiarów. Modele wyrabia się z tworzyw sztucznych nie barwionych, gdyż niektóre barwniki czy pigmenty są inhibitorami późniejszych procesów metalizacji powierzchni (np. przy chemicznym srebrzeniu znacznym utrudnieniem jest obecność związków tytanu i baru znajdujących się w pigmentach używanym do wyrobu białych tworzyw sztucznych).

Modele z tworzyw sztucznych można sporządzać przez mechaniczną obróbkę, przez polimeryzację w formie, przez odcisk z folii pod próżnią. Często modelem może być gotowy wyrób z tworzywa sztucznego.

Modele igelitowe, które wyparły zupełnie dawniej używane modele kauczukowe, sporządza-

dza się przez nakładanie pędzlem na metalową formę (negatywową lub pozytywową) cienkich warstw papki igelitowej (polichlorek winylu zmieszany ze zmiękcaczem i ewentualnie z rozpuszczalnikiem). Liczba nakładanych warstw waha się w granicach 15—20, a w przypadku dużych modeli — powyżej. Przed nałożeniem każdej następnej warstwy poprzednia powinna być częściowo zżelowana w podwyższonej temperaturze, a po nałożeniu wszystkich warstw przeprowadza się żelowanie końcowe w temperaturze ok. 150—180°C. Otrzymane w ten sposób modele (lub formy) są elastyczne, co umożliwia sporzadzanie przedmiotów o skomplikowanych kształtach. Przy wykonywaniu odbitki galwanoplastycznej z igelitowego modelu lub formy należy oprawić je w sztywną ramę, aby zapobiec odkształcaniu podczas nakładania powłoki, w której prawie zawsze występują naprężenia.

c. Warstwy dzielące

Modele metalowe odznaczają się dobrą przewodnością elektryczną. Jednak gdy po niezbędnym oczyszczeniu poddaje się je bezpośrednio procesowi osadzania elektrolitycznego, powłoka metalu będzie ściśle związana z podłożem (modelem) i nie jest możliwe jej oddzielenie od podłoża. Z tego względu na powierzchnię modeli metalowych należy nałożyć możliwie jak najcieńszą warstwę czynnika pośredniego, który nie obniżając znacznie przewodności elektrycznej nie dopuści do trwałego związania podłoża (modelu) z powłoką (kopia). Im cieńsza będzie taka warstwa, tym wierniejsza będzie kopia. Istotnym jednak warunkiem jest ciągłość warstwy dzielącej, gdyż w przerwach warstwy występują miejscowe zrosty, co nieuchronnie prowadzi do zniszczenia modelu lub kopii, a najczęściej obu.

Należy zaznaczyć, że modele ze stali kwasoodpornej nie wymagają nakładania warstwy dzielącej, ponieważ powierzchnia tego materiału wskutek zawartości składników stopowych jest pasywna i nie wiąże się trwale z osadzaną powłoką. Również na modele z metali łatwo topliwych i rozpuszczalnych nie trzeba nakładać warstwy dzielącej, gdyż podczas wytapiania lub rozpuszczania materiał modelu zostaje całkowicie usunięty bez naruszenia powłoki (kopii).

Warstwy dzielące można otrzymywać w dwojaki sposób, przez

1) nakładanie obcego materiału, zazwyczaj dielektryka, na powierzchnię modelu,

2) wytwarzanie jej na powierzchni modelu; wówczas warstwa dzieląca jest zbudowana po części z materiału modelu. Stąd wynika podział warstw dzielących na nakładane i wytwarzane.

Warstwy nakładane

Warstwami nakładanymi tradycyjnymi są warstwy nakładane mechanicznie zazwyczaj pędzlem lub przez zanurzenie, przy czym materiałem warstwy jest kauczuk lub wosk (rzadziej lakier nitrocelulozowy) rozpuszczony w lotnym rozpuszczalniku niewodnym. Stężenie tych materiałów jest bardzo małe i waha się w granicach 0,5—5,0 g. W przypadku większych stężeń, kiedy jest możliwość powstawania warstw grubszych, mogących zupełnie zaizolować powierzchnię modelu, stosuje się dodatek pyłu grafitowego lub miedzianego. Taką jednak warstwę można stosować tylko w przypadkach, gdy wierne odwzorowanie powierzchni nie jest warunkiem koniecznym.

Należy nadmienić, że również przy użyciu wspomnianych roztworów rozcieńczonych istotnie niebezpieczeństwo miejscowego zaizolowania powierzchni i dlatego zazwyczaj po nałożeniu warstwy dzielącej wciera się w nią pył grafitowy za pomocą delikatnego pędzla, uzyskując poprawę przewodności elektrycznej.

Tablica 22-3. Roztwory do mechanicznego nakładania warstw dzielących

Zawartość składników g	Roztwory		
	1	2	3
Wosk pszczeli	0,5—5,0	100	1,5
Dwusiarek węgla	100	—	—
Terpentyna, ml	do 1000	—	—
Kalafonia	—	50	—
Pył grafitowy	—	400	—
Czterochlorek węgla, ml	—	do 1000	—
Kauczuk	—	—	—
Eter naftowy	—	—	do 1000

W tablicy 22-3 podano przykłady roztworów (zawiesin) do mechanicznego nakładania warstw dzielących.

Warstwy dzielące można osadzać również metodą chemiczną. W tym celu model przygotowany jak do galwanicznego pokrywania, tj. odtłuszczony i dotrawiony, zanurza się do wodnego roztworu zawierającego odpowiedni składnik. Składnik ten zaadsorbowany na aktywnej powierzchni metalu tworzy warstwę dzielącą, która nie zostaje usunięta podczas kolejnego płukania modelu wodą. Tego rodzaju warstwy są najlepsze, gdyż odznaczają

się bardzo małą grubością, co umożliwiła uzyskiwanie kopii o wysokiej wierności odwrotzenia powierzchni. Warstwy te nazywają się *adsorpcyjnymi*. Do osadzenia warstw adsorpcyjnych nadają się rozpuszczalne w wodzie substancje koloidalne, np. guma arabska, nigrozyna, albumina. Z wymienionych najlepsza jest albumina, a ściślej owoalbumina, czyli białko kurze, przy czym świeżość białka jest ważnym czynnikiem. Skład tego roztworu jest następujący:

owoalbumina	0,3 g
woda destylowana	1000 ml
tymol	jeden kryształek wielkości ziarna maku

Owoalbumina występuje w białku kurzym w postaci ok. 1-proc. roztworu. Ponieważ w białku kurzym występują sznury śluzowe, należy je uprzednio zniszczyć przez ubicie białka na pianę. Po opadnięciu piany powstaje roztwór jednorodny. Dodatek tymolu, który jest silnym środkiem bakteriobójczym, ma na celu ochronę roztworu przed rozwinięciem się w nim bakterii niszczących białko, czyli utrwalenie roztworu. Białko rozcieńcza się bez ogrzewania, ponieważ w wyższej temperaturze ulega ono ścięciu, czyli przechodzi z postaci zolu w postać żelu. Roztwór zachowuje trwałość przez tydzień, a nawet dłużej. Ważne jest, żeby roztwór nie uległ zakwaszeniu, ponieważ pod wpływem kwasu białko hydroлізуje, a powstające aminokwasy nie mają już takiej zdolności sorbowania się, jak kolid białkowy.

Podany roztwór białkowy nadaje się dla wszystkich metali i ich kombinacji pod warunkiem, że późniejsze galwaniczne osadzenie metalu nie będzie się odbywać w mocno kwaśnych kąpielach. Jeśli np. przewiduje się wykonanie kopii z miedzi, to najpierw należy osadzić warstwę niklu ze słabo kwaśnej kąpieli (pH 3—4,5), a następnie miedź z kąpieli kwaśnej. Dla oddzielenia kopii miedzianej od miedzianego modelu nadaje się dobrze roztwór nigrozyny (ml) o składzie

nigrozyna	10 g
alkohol etylowy (93-proc.)	500
woda destylowana	do 1000

Nigrozynę należy uprzednio rozpuścić w alkoholu, a następnie rozcieńczyć wodą, energicznie mieszając. Roztwór stosuje się w temperaturze otoczenia.

Warstwy dzielące można nakładać również elektrolitycznie. Są to tzw. katodowe warstwy dzielące. Uzyskuje się je przez naniesienie (na nikiel) cienkiej warstwy metalu VI

grupy okresowego układu pierwiastków, najczęściej molibdenu. Na metalu tym bardzo szybko tworzy się samorzutnie błonka pasywna, która nie dopuszcza do związania się modelu z kąpielą. Kąpiel, z której można osadzić taką warstwę, ma następujący skład (g/l):

molibdenian amonowy	20
chlerek amonowy	15
woda amoniakalna	ok. 100 ml/l (do od-czynu silnie alkalicz-nego)

Przedawkowanie amoniaku nie jest szkodliwe. Proces przebiega przy gęstości prądu ok. 0,5 A/dm², w temperaturze otoczenia; anody są grafitowe.

Warstwy wytwarzane

Przez traktowanie powierzchni modelu metalowego odpowiednimi czynnikami można z materiału modelu wytworzyć bardzo cienką warstwę tlenku, jodku, siarczku lub chromianu, która uniemożliwi trwałe związanie się modelu z kąpielą. Ponieważ wytwarzanie warstwy dzielącej odbywa się kosztem materiału modelu, jest zrozumiałe, że przy wielokrotnym używaniu modelu i powtarzaniu za każdym razem operacji wytwarzania warstwy dzielącej następuje stopniowy ubytek metalu z powierzchni modelu i kolejne kopie są coraz mniej wierne.

Modele srebrne lub posrebrzone po odtłuszczeniu i dotrawieniu zanurza się do roztworu o składzie

jod sublimowany	10 g
jodek potasowy	50 g
woda destylowana	600 ml
alkohol etylowy (93-proc.)	do 1000 ml

Roztwór przygotowuje się przez rozpuszczenie jodku potasowego w połowie przepisanej ilości wody, dodaje małymi porcjami jod, jednocześnie mieszając do zupełnego rozpuszczenia. Na końcu dodaje się resztę wody i alkohol.

Innym roztworem do wytwarzania warstwy dzielącej na powierzchniach srebrnych jest 0,5-proc. wodny roztwór wielosiarczku sodowego, który stosuje się przez zanurzenie na kilka do kilkunastu sekund w temperaturze otoczenia.

Modele miedziane przed traktowaniem podanymi roztworami uprzednio należy zasrebrzyć przez zanurzenie w roztworze (g)

cyjanek srebrny	37,5
lub chlerek srebrny	40
cyjanek potasowy	100
woda destylowana	do 1000 ml

Zasrebrzenie można również wykonać przez nanoszenie podanego roztworu za pomocą miękkiej szcztotki i pocieranie, aż do uzyskania pokrycia srebrnego jednolitej barwy. Następnie model obrabia się w podanym poprzednio roztworze jodu.

Dla modeli o powierzchni niklowej, srebrnej i ołowianej stosuje się związki Cr(VI), tj. chromiany, dwuchromiany lub roztwór bezwodnika chromowego (g/l)

chromian sodowy Na_2CrO_4	5—20
dwuchromian potasowy $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	3—8
bezwodnik chromowy CrO_3	1—3

Roztwory te należy chronić przed zanieczyszczeniem kwasami. Nawet bardzo małe ilości kwasu w roztworze zawierającym związki chromu sześciowartościowego zwielokrotniają jego działanie utleniające, co powoduje nadtrawienia i szybkie zużycie modelu.

W przypadku modeli stalowych (bez pokrycia), ołowianych, niklowych, srebrnych i miedzianych można stosować roztwory siarczków lub wielosiarczków sodowych lub potasowych o stężeniu 7,5—10 g/l (dla niklu 50 g/l). Czas zanurzenia wynosi od kilku do kilkudziesięciu sekund (np. dla niklu 4—5 s, dla srebra 20—60 s). Wszystkie podane roztwory stosuje się w temperaturze otoczenia (15—25°C).

Odmianą wytwarzanych warstw dzielących są warstwy wytwarzane elektrochemicznie. Podobnie jak w przypadku warstw elektrochemicznych są to anodowe warstwy dzielące stosowane do modeli z niklu i jego stopów. Otrzymuje się je przez zanurzenie modelu jako anody w 10-proc. roztworze NaOH, z ewentualnym dodatkiem Na_2CrO_4 0,1—0,5 g/l i przy przepływie prądu stałego o gęstości 3—5 A/dm² przez 5—60 s. Jako katody stosuje się blachy stalowe. Może również przepływać prąd o okresowo zmiennym kierunku, przy czym obrabiane modele zawieszają się na obu elektrodach. Niektóre źródła zalecają dokonywanie tego zabiegu w temp. 40—45°C.

Roztwory i kąpiele do nakładania i wytwarzania warstw dzielących powinny być czyste i klarowne. Obecność nawet drobnych cząstek w postaci zawiesiny może spowodować osadzenie się ich na obrabianej powierzchni i do tych miejsc nie dopływa roztwór, co z kolei powoduje wystąpienie miejscowych zrostów.

Od chwili odtłuszczenia do chwili wykonania kopii powierzchni pokrywanej nie wolno niczym dotykać. Jakikolwiek dotknięcie jest równoznaczne z uszkodzeniem warstwy dzielącej. Przy zabiegach modele powinny znajdować się w uchwycie. Płukanie po nałożeniu

lub wytworzeniu warstwy dzielącej powinno być szczególnie dokładne, najlepiej w wodzie bieżącej.

d. Warstwy przewodzące

Modele niemetalowe nie przewodzą prądu elektrycznego. Dlatego konieczne jest nałożenie na ich powierzchnię cienkiej warstwy przewodzącej prąd elektryczny. Warstwa ta powinna mieć dobry styk z przewodnikiem doprowadzającym prąd do układu dla zapewnienia elektrolitycznego osadzania się metalu na całej kopiowanej powierzchni. Warunek ten jest bardzo ważny, gdyż znaczna część wadliwie wykonanych kopii galwanoplastycznych powstaje wskutek wadliwego kontaktu. Również warstwa przewodząca musi być bardzo starannie nałożona bez przerw i zgrubień.

W galwanotechnice operuje się prądami o znacznym natężeniu przy niskim napięciu. W takich warunkach nawet niewielki wzrost oporu układu powoduje znaczny spadek natężenia. Wobec tego warstwa przewodząca z materiału o niezbyt wielkiej przewodności właściwej (np. grafitowa), jeśli jest nałożona nierównomiernie, będzie wykazywać znaczne różnice w oporze na zgrubieniach w stosunku do miejsc pokrytych cienko. W konsekwencji jony metalu osadzonego będą dążyć do miejsc grubiej pokrytych, o mniejszym oporze, a miejsca pokryte cienko pozostaną nie pokryte.

Warstwa przewodząca powinna

- 1) pokrywać kopiowaną powierzchnię całkowicie,
- 2) mieć możliwie jednakową grubość,
- 3) mieć bardzo dobry styk z przewodnikiem doprowadzającym prąd.

Podobnie jak w przypadku warstw dzielących im cieńsze będą warstwy przewodzące, tym większa będzie wierność kopii.

Warstwy przewodzące można nakładać mechanicznie (pył grafitowy, proszki metaliczne), próżniowo (srebro lub złoto napyłane próżniowo lub przez spryskiwanie katodowe) i chemicznie (redukcja związków metali w fazie ciekłej na granicy ciecz-gaz lub w fazie gazowej).

Niektóre z wymienionych metod wymagają stosowania trudno dostępnej aparatury. Dotyczy to urządzeń do spryskiwania katodowego, do redukcji w fazie gazowej i redukcji na granicy ciecz-gaz; z tego względu metody te omówiono w skrócie. Metody osadza-

nia powłok ze złota i niklu omówiono w rozdz. 20. Powłoki srebrne spełniają doskonałe rolę warstwy przewodzących.

Mechaniczne nakładanie warstwy przewodzącej

Warstwy nakładane mechanicznie odznaczają się dość znaczną grubością, rzędu 100 μm i więcej. Wobec tego nie mogą być one stosowane tam, gdzie zależy na precyzyjnym oddaniu szczegółów powierzchni modelu. Stosuje się je w przypadkach, dla których istotne jest odwzorowanie kształtu i niezbyt dokładnych wymiarów przedmiotu. Pomimo tej niedoskonałości warstwy przewodzące nakładane mechanicznie znajdują się w użyciu ze względu na prostotę ich stosowania.

Mechaniczne nakładanie warstw przewodzących polega na pokryciu kopiowanej powierzchni i okolic kontaktu równomierną warstwą proszku grafitowego lub metalicznego (zazwyczaj miedzianego). Modele wykonane ze stopów woskowych lub impregnowane woskiem pokrywa się bezpośrednio przez wcieranie miękkim pędzlem proszku grafitowego lub miedzianego. Operację tę należy przeprowadzać bardzo starannie. Wielkość ziarna proszku nie powinna przekraczać 0,05 μm [5].

Przy modelach ze szkła lub ceramiki polewanej nie można stosować wcierania proszków bezpośrednio, lecz uprzednio należy pokryć model następującym roztworem: 100 g kleju stolarskiego rozpuszcza się w 200 ml wody oraz 12 g dwuchromianu potasowego w 100 ml wody. Oba roztwory przenosi się do ciemni oświetlonej czerwoną żarówką, zlewa razem i dodaje 300 g proszku grafitowego utartego z wodą. Całość uzupełnia się wodą do objętości 1 l. Dokładnie wymieszany roztwór nakłada się w ciemni miękkim pędzlem równomierną warstwą. Po wyschnięciu model nasświetla się promieniami słonecznymi przez 2 h lub lampami łukowymi przez 4 h.

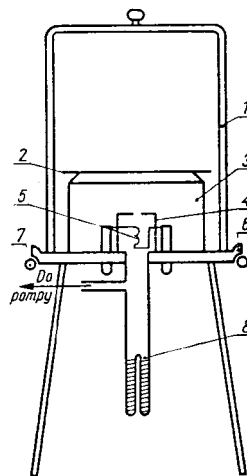
Proszek miedziany, uprzednio odtleniony, nakłada się w postaci zawiesiny w lakierze, np. nitro. Pył miedziany miesza się z lakierem w stosunku 350 g pyłu na 1 l lakieru. Po lekkim przeschnięciu powłoki zaleca się zapudrowanie powierzchni suchym pyłem miedzianym. Po zupełnym wyschnięciu można proszek pokryć bezprądowo srebrem przez zanurzenie w roztworze o zawartości azotanu srebra 6 g/l i cyjanku sodowego NaCN 30 g/l. W tym przypadku nie trzeba stosować miedzi odtlenionej.

Uwaga. Pył aluminiowy nie nadaje się do nakładania warstw przewodzących.

Próżniowe nakładanie warstwy przewodzącej

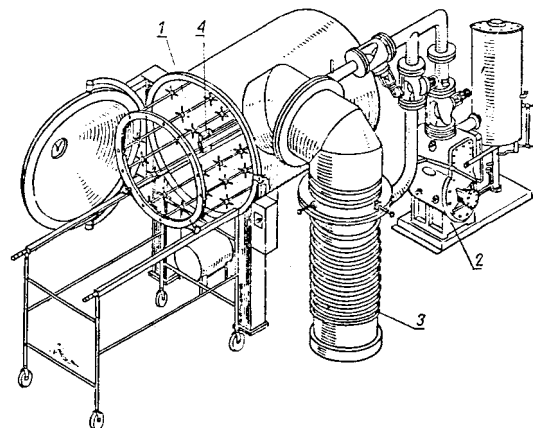
Rozróżnia się dwa sposoby przeprowadzania tej operacji.

Napylanie przez naporowanie polega na umieszczeniu suchego czystego modelu w su-



Rys. 22-3. Schemat urządzenia do napylania metali w próżni

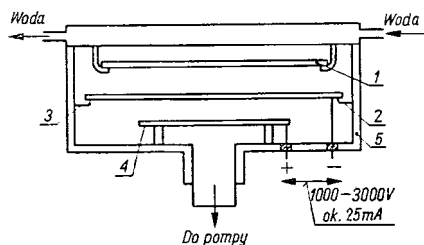
1 — klosz (komora), 2 — ekran miedziany zapobiegający przechodzeniu par metalu do górnej części klosza, 3 — model, 4 — komora odparowywania, 5 — grzejnik doprowadzający napylany metal do wrzenia, 6 — podstawa aparatu, 7 — grzejnik umożliwiający stopienie wosku lub smaru uszczelniającego, 8 — zasobnik z węglem drzewnym, który po uzyskaniu wstępnej próżni jest zanurzany w ciepłym powietrzu, co umożliwia uzyskanie wysokiej próżni — w urządzeniach do pracy ciągłej jest zastąpiony pompą dyfuzyjną (firma Scot-Vac, W. Brytania — materiały informacyjne)



Rys. 22-4. Urządzenie przemysłowe do napylania metali w próżni (Scot-Vac, typ EH36, W. Brytania) 1 — komora napylania, 2 — pompa olejowa próżni wstępnej, 3 — pompa dyfuzyjna wysokiej próżni, 4 — waznik (firma Scot-Vac, W. Brytania — materiały informacyjne)

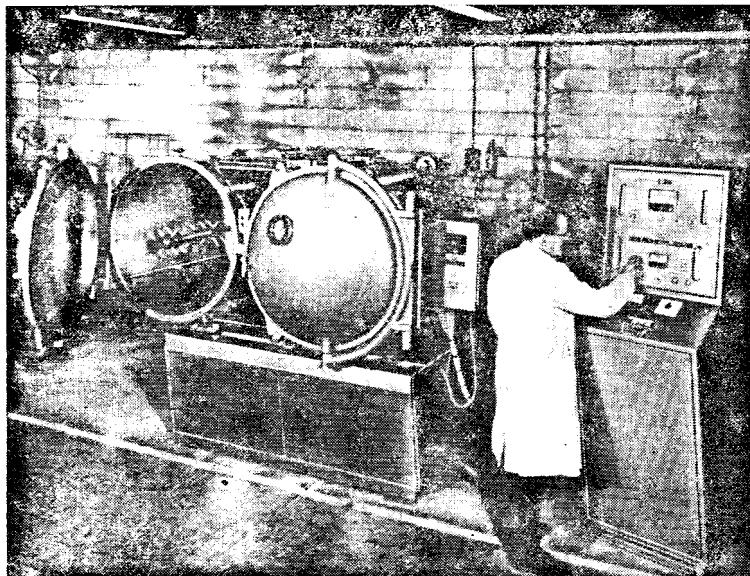
chej komorze podłączonej do dwustopniowej pompy próżniowej olejowej oraz pompy dyfuzyjnej. Pierwsza z nich umożliwia otrzymanie próżni wstępnej 10^{-1} Pa, druga zaś daje próżnię 10^{-8} — 10^{-5} Pa. Po osiągnięciu żądanej próżni (dla srebra $0,00133$ Pa) rozgrzewa się prądem elektrycznym grzejnik wolframowy lub molibdenowy, znajdujący się również w komorze. Leżące na grzejniku srebro topi się, wrze i paruje, a następnie osiada na zimnych częściach w komorze m.in. na modelu, pokrywając go cienką warstwą przewodzącą prąd elektryczny. W przypadku modeli o złożonym kształcie istnieje konieczność obracania ich w czasie napyłania, aby otrzymać równomierne pokrycie. Do tego celu stosuje się specjalne urządzenie, dzięki któremu modele mogą być poruszane ruchem obrotowym lub planetarnym (precesyjnym). Na rys. 22-3 przedstawiono uproszczony schemat takiego urządzenia, na rys. 22-4 szkic urządzenia próż-

dają na sąsiadujących powierzchniach, pokrywając je stopniowo coraz grubsza warstwą. Uproszczony schemat urządzenia do katodowego spryskiwania przedstawiono na rys. 22-6.



Rys. 22-6. Schemat aparatury do spryskiwania katodowego [4]

1 — przedmiot pokrywany, 2 — katoda z nakładanego metalu w kształcie pierścienia, 3 — izolatory zamocowania katody, 4 — anoda, 5 — komora próżniowa



Rys. 22-5. Urządzenie bliźniacze do napyłania metali w próżni (firma Scot-Vac, typ E2H36, W. Brytania — materiały informacyjne)

niowego firmy Scot-Vac (Wielka Brytania), a na rys. 22-5 — dwukomorowe urządzenie próżniowe tej samej firmy.

Spryskiwanie katodowe polega na wykorzystaniu zjawiska wybijania atomów metali z sieci krystalicznej przez jony gazu rozprężone w polu elektrycznym. Pod zmniejszonym ciśnieniem w polu elektrycznym następuje jonizacja gazu (najczęściej obojętnego, jak hel czy argon). Powstałe jony dążą do katody wykonanej z metalu, którym pokrywa się model. Uderzając ze znaczną energią w katodę wybijają z niej atomy metalu. Atomy te osiada-

Chemiczne nakładanie warstwy przewodzącej

Warstwy przewodzące są nakładane przy wykorzystywaniu reakcji redukcji związków metalicznych do metalu.

Reakcja w fazie gazowej polega na cieplnym rozkładzie karbonyliku niklowego $Ni(CO)_4$, który w normalnych warunkach jest ciałem lotnym. Gazowy karbonylek niklowy wprowadza się do komory o temp. 180 — $200^{\circ}C$. W komorze tej znajduje się model. W tych warunkach następuje rozkład karbonyliku na tlenek węgla i metaliczny nikiel, który osiada

na modelu. Stosowanie tej metody jest kosztowne zarówno z uwagi na urządzenie, jak i koszt materiałów, a pokrywać w ten sposób można tylko modele oraz formy szklane lub ceramiczne.

Redukcja w fazie ciekło-gazowej może być stosowana do nakładania warstw przewodzących na wszystkie materiały. Warunkiem koniecznym jest zwilżalność powierzchni modelu. W tym celu w przypadku niektórych materiałów (np. tworzyw sztucznych) model lub tylko kopiowaną powierzchnię zanurza się w roztworze zawierającym 100 g bezwodnika chromowego CrO_3 i 1,0—1,5 ml stężonego kwasu siarkowego H_2SO_4 ($d = 1,84$) w jednym litrze; w temperaturze otoczenia zanurzenie trwa 3—30 min. Oznaką prawidłowej obróbki w tym roztworze jest otrzymanie po opłukaniu powierzchni dobrze zwilżonej wodą bez tzw. przerw wodnych. Następnie model zwilża się roztworem o składzie (ml)

azotan srebra	30 g
woda destylowana	250
woda amoniakalna (25-proc. NH_3)	
do rozpuszczenia początkowo	uniknąć
wytrącającego się osadu	nadmiaru
alkohol etylowy 92-proc.	400
woda destylowana	do 1000

Zwilżony model umieszcza się pod kloszem, pod który wpuszcza się siarkowodor przez ok. 30 min. Czynność tę należy wykonywać pod wyciągiem zarówno ze względu na woń siarkowodoru, jak i na jego trujące własności. Następnie model usuwa się spod klosza i pozostawia do wyschnięcia. Wysuszony model pokryty jest warstewką składającą się z metalicznego srebra i siarczku srebrowego, przewodzącą prąd elektryczny.

Uwaga. Stosowany roztwór po wyschnięciu ma własności wybuchowe (patrz str. 368).

Redukcja w fazie ciekłej. Osadzanie warstw przewodzących przez redukcję w fazie ciekłej jest najbardziej uniwersalne, gdyż umożliwia osadzanie wielu metali na wszystkich rodzajach tworzyw, stosowanych do wyrobu modeli. Rodzaj metalu i tworzywa decyduje o użytych materiałach i warunkach pokrywania, jednak zasada pozostaje niezmienną — zachodzi redukcja rozpuszczonych w wodzie związków metali do ich postaci metalicznej przy użyciu reduktorów zazwyczaj organicznych, znajdujących się w roztworze.

W praktyce galwanoplastycznej stosuje się prawie wyłącznie srebrzenie ze względu na łatwość operacji oraz dobrą przewodność elektryczną srebra.

Srebrzenie chemiczne wymaga dodatkowego przygotowania — uczulenia — srebrzonej powierzchni. Zabiegu tego dokonuje się przez zanurzenie lub natryskanie na powierzchnię przeznaczoną do srebrzenia roztworu o składzie

chlerek cynawy SnCl_2	
bezwodny, cz.	4—10 g/l
kwas solny HCl (35-proc. roztwór)	1—20 ml/l

Roztwory mniej kwaśne (1—5 ml kwasu solnego w 1 l) są aktywniejsze, lecz znacznie mniej trwałe od roztworów o większej zawartości kwasu (10—20 ml kwasu solnego w 1 l roztworu).

Dlatego roztwory o mniejszej zawartości kwasu solnego są stosowane do uczulania przez natryskiwanie lub polewanie, czyli do uczulania takimi metodami, w których aktywność roztworu jest duża, a czas obróbki krótki; trwałość roztworu nie jest istotna wobec jednorazowego jego użycia. Natomiast przy uczulaniu przez zanurzenie, gdy operacja uczulania trwa 1—3 min, a znajdujący się w wannie roztwór jest wielokrotnie używany i powinien służyć możliwie najdłużej, trwałość roztworu uczulającego jest istotna. Roztwór pozostając w otwartym naczyniu stopniowo ulega działaniu tlenu z powietrza, wskutek czego cyna dwuwartościowa utlenia się do czterwartościowej; jony Sn^{4+} nie mają własności uczulających. Jony wodorowe przeciwdziałają utlenianiu się Sn(II) do Sn(IV) i dlatego roztwory o większej zawartości kwasu wykazują większą trwałość.

Roztwory uczulające stosuje się w temperaturze otoczenia. Kąpiele do srebrzenia omówiono przy bezprądowym osadzeniu metali (rozd. 20). W niniejszym rozdziale podano tylko jeden przepis specjalny, dotyczący srebrzenia powierzchni woskowych bez uprzedniego ich uczulania solami cynawymi.

Roztwory przygotowuje się następująco:

1. 20 g azotanu srebra AgNO_3 rozpuszcza się w 100 ml wody destylowanej i dodaje 25-proc. amoniaku kroplami, aż do całkowitego rozpuszczenia się początkowo wytrąconego osadu, unikając nadmiaru amoniaku. Następnie roztwór dopełnia się do objętości 1 l wodą destylowaną.

2. Przygotowuje się tak samo jak roztwór 1, z tą różnicą, że bierze się połowę ilości srebra, tj. 10 g AgNO_3 .

3. 100 ml 40-proc. formaldehydu miesza się z 1800 ml wody destylowanej.

4. 2 g soli Seignette'a, tj. winianu sodowo-potasowego, rozpuszcza się w 900 ml wody destylowanej i ogrzewa do wrzenia w na-

czyniu szklanym. Podczas wrzenia wlewa się roztwór 2,5 g azotanu srebra rozpuszczonego w 50 ml wody destylowanej i gotuje się jeszcze przez kilka minut, po czym przesącza się wielokrotnie przez twardy sączek (za każdym razem nowy) dopóty, dopóki na bibule są widoczne ślady zielonkawego osadu.

Uwaga. Związki aminosrebrowe mają własności wybuchowe w stanie suchym. Nie należy dopuszczać do wyschnięcia roztworów 1 i 2. Naczynia i miejsce pracy należy starannie spłukać wodą. Nie wolno stosować doszlifowanych korków szklanych.

Model woskowy oziębiony do temp. 1—5°C zmywa się starannie ostrym strumieniem wody o tej samej temperaturze tak, aby usunąć wszystkie pęcherzyki powietrza z pokrywanej powierzchni. Następnie model opłukuje się zimną wodą destylowaną i mieszcza w naczyniu ze szkła, tworzywa sztucznego lub w naczyniu emaliowanym. Formę zalewa się jednocześnie jednakowymi objętościami roztworu 2 i 4, po czym tak kołysze się naczyniem, aby ciecz równomiernie omywała cały model. Po upływie kilku minut na powierzchni modelu pojawia się ledwo widoczne lustro srebrne. Koniec operacji poznaje się po pojawieniu się lekko żółtawozielonego osadu. Wówczas roztwór należy zlać i ponownie potraktować zmieszanyymi roztworami 2 i 4. Po powtórnym posrebrzeniu lustro staje się wyraźne, roztwór zlewa się i model płucze wodą destylowaną bez wyjmowania go z naczynia. Następnie na formę wlewa się równocześnie jednakowe objętości roztworów 1 i 3, stale kołysząc naczyniem. W czasie tej czynności grubość warstwy srebra się zwiększa. Po zlaniu cieczy posrebrzoną formę opłukuje się wodą destylowaną, a następnie wodą wodociągową.

e. Gruntowanie — wstępne pokrywanie

Wstępne pokrywanie ma na celu

- 1) zabezpieczenie warstwy rozdzielającej — dla modeli metalowych wykonanych z miedzi, mosiądzu, niklu, stali węglowej,
- 2) umożliwienie osadzania warstwy galwanicznej — dla modeli z aluminium,
- 3) zabezpieczenie tej warstwy — dla modeli z warstwą przewodzącą.

Zabezpieczenie warstwy dzielącej i przewodzącej jest dlatego konieczne, że pod wpływem prądu elektrycznego o znacznym stosunkowo natężeniu, tj. takim, jakie stosuje się w galwanoplastyce, może nastąpić zniszczenie tych warstw.

Powierzchnie modeli aluminiowych na powietrzu pokrywają się cienką warstwą tlenku, który jako dobry izolator utrudnia osadzenie powłoki galwanicznej. Modele ze stali kwasoodpornej nie są gruntowane.

Najczęściej stosowanym pokryciem wstępnym jest cienka powłoka miedziana lub niklowa (nie dotyczy modeli aluminiowych) o grubości ok. 5 μm .

Składy kąpieli do wstępnego pokrywania miedzią i niklem podano w tabl. 22-4 i 22-5.

Tablica 22-4. Kąpiele do wstępnego niklowania

Składniki i parametry pracy kąpieli	Kąpiele	
	1	2
<i>Składniki kąpieli g/l</i>		
siarczan nikławy $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75	170
chlerek amonowy NH_4Cl	6,25	—
chlerek nikławy $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	12
siarczan magnezowy MgSO_4	—	20
kwas borowy H_3BO_3	—	30
<i>Parametry pracy</i>		
temperatura °C	ok. 30	25—45
katodowa gęstość prądu A/dm^2	0,3—0,5	0,4—0,8
pH	5,4—5,6	0,3—5,4

Tablica 22-5. Kąpiele do wstępnego miedzianowania

Składniki i parametry pracy kąpieli	Kąpiele		
	1 winiana	2 winiana z trójeta- nol- aminą	3 kwaśna tzw. błyska- wiczna
<i>Składniki kąpieli g/l</i>			
siarczan miedziowy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60	23—30	175
wodorotlenek sodowy NaOH	50	—	—
winian sodowo-potasowy $\text{NaKC}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	160	7,5—15	—
trójetanoloamina ml/l	—	30	—
kwas siarkowy H_2SO_4	—	—	75
<i>Parametry pracy</i>			
temperatura °C	20—26	25 ± 1	otocze- nia
katodowa gęstość prądu A/dm^2	0—1,0	0,5—1,0	—
napięcie na szynach V	—	—	7
czas gruntowania, s	—	—	1,3

Modele aluminiowe należy uprzednio odtłuścić w rozpuszczalniku organicznym, np. w trójchloroetylenie, czterochloroetylenie, czterochloroku węgla lub w benzynie ekstrakcyjnej. Następnie zanurza się je w kąpieli o zawartości wodorotlenku sodowego 50—

100 g/l, w temp. 50—60°C. Czas zanurzenia wynosi 10—15 s od chwili, gdy cała powierzchnia zacznie „gazować”. Po starannym opłukaniu zimną wodą model należy szybko zanurzyć w kąpeli do zacynkowania. Po opłukaniu model zanurza się w kwasie azotowym rozcieńczonym wodą 1:1 na 1 min, starannie opłukuje i ponownie zacynkuje w takiej samej kąpeli (należy mieć osobne kąpiele do pierwszego i drugiego zacynkowania). Po opłukaniu model miedziuje się elektrolitycznie w kąpeli cyjankowo-winianowej do miedziowania podobnie jak przy galwanicznym pokrywaniu stopów znal. Grubość pokrycia miedziowego wynosi 3—5 μm.

f. Osadzanie powłok

Po nałożeniu wstępnej warstwy metalu model opłukuje się wodą i zanurza na kilka sekund w 10-proc. roztworze kwasu siarkowego, a po opłukaniu przenosi się go do właściwej kąpeli galwanoplastycznej.

Najodpowiedniejszymi metalami do produkcji wyrobów metodą galwanoplastyczną są miedź i nikiel, z tym że w ostatnich latach coraz powszechniej stosuje się nikiel. Żelazo stosowane bywało rzadko, głównie ze względu na szybką jego korozję. Ponadto żelazo stosowane do wyrobu form galwanoplastycznych dla tworzyw sztucznych powoduje depolimeryzację niektórych tworzyw i również z tego względu nie może być stosowane.

Istotne jest osadzanie grubych powłok o możliwie najmniejszych naprężeniach. Nadmierne naprężenia mogą spowodować oddzielenie się kopii od modelu nawet jeszcze w czasie osadzania powłoki. Z tego punktu widzenia bardzo dobre są kąpiele do miedziowania siarczanowe i fluoroboranowe. Powłoki otrzymywane z tych kąpeli wykazują bardzo małe naprężenia, bliskie zeru. Powłoki miedziane jednak mają niekorzystne własności mechaniczne (małą twardość, niewielką wytrzymałość na rozciąganie, małą sprężystość). Natomiast powłoki niklowe mają znacznie lepsze własności mechaniczne, lecz otrzymanie powłok niklowych bez naprężeń jest dość trudne.

Kąpiel formująca do miedziowania

Kąpiel do miedziowania siarczanowa zawiera siarczanu miedziowego $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200—250 g/l oraz kwasu siarkowego H_2SO_4 50—75 g/l.

Dla procesów tradycyjnych stosuje się stężenie CuSO_4 250 g/l i mniejsze stężenie kwasu

siarkowego — 50 g/l. Gęstość prądu wynosi w tym przypadku do 5 A/dm². Dla procesów szybkosprawnych przy gęstościach prądu 5—15 A/dm² stosuje się mniejsze stężenie siarczanu miedziowego — 200 g/l i większe stężenie kwasu siarkowego — 75 g/l oraz mieszanie sprężonym powietrzem. Temperatura procesu wynosi 20—40°C; pożądana jest ciągła filtracja.

Jako przykład fluoroboranowej kąpeli do miedziowania można podać następującą: czterofluoroboran miedziowy $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 440 g/l, kwas fluoroborowy HBF_4 30 g/l, kwas borowy H_3BO_3 30 g/l.

Dla otrzymania powłok miedzianych o większej twardości stosuje się dodatki utwardzające, np. fenol sulfonowany, naftalen lub antracen w ilości 0,2—1 g/l. W kąpielach tradycyjnych stosowane bywają dodatki koloidów, np. żelatyny lub gumy arabskiej w ilości do 0,1 g/l, jednak nawet niewielkie przedawkowanie tych dodatków powoduje poważne zakłócenia procesu (bruzdy w powłoce). Własności mechaniczne osadzonej powłoki miedzianej można w pewnym stopniu regulować

Tablica 22-6. Szybkość osadzania powłoki miedzianej w kąpeli kwaśnej siarczanowej

Stosowana gęstość prądu A/dm ²	Grubość powłoki po 10 h mm	Czas narastania powłoki o grubości 1 mm h	Masa 1 dm ² powłoki osadzonej w ciągu 10 h g
0,50	0,0664	151	5,92
0,75	0,0995	101	8,87
1,00	0,133	75	11,84
1,25	0,166	60	14,80
1,50	0,199	50	17,76
1,75	0,233	43	20,74
2,00	0,267	37,5	23,70
2,25	0,299	33,5	26,65
2,50	0,332	30	29,60
2,75	0,366	27,5	32,55
3,00	0,399	25	35,50
3,5	0,466	21,5	41,5
4,0	0,534	18,75	47,4
4,5	0,598	16,5	53,2
5,0	0,664	15	59,0
5,5	0,732	13,5	65,0
6,0	0,798	12,5	71,0
6,5	0,865	11,5	77,0
7,0	0,930	10,75	83,0
7,5	1,000	10	89,0
8,0	1,065	9,33	94,5
8,5	1,128	8,8	100,5
9,0	1,200	8,33	107,0
9,5	1,260	7,9	112,5
10,0	1,330	7,5	118,0

temperaturą i gęstością prądu. Powłoka ma tym drobniejsze ziarno i większą twardość, im niższa była temperatura procesu i im większa gęstość prądu. Na przykład powłoka otrzymana z kąpeli siarczanowej w temp. 25°C, przy gęstości prądu 5,3 A/dm² ma wytrzymałość na rozciąganie 282 MPa, natomiast w tej samej temperaturze powłoka otrzymana przy gęstości prądu 8,8 A/dm² ma wytrzymałość 393 MPa.

Szybkość osadzania powłoki miedzianej z kąpeli kwaśnej podano w tabl. 22-6. Wady powłoki i sposoby ich usuwania omówiono w rozdz. 11 — Miedziowanie.

Kąpiele formujące do nikiłowania

Do nikiłowania stosowane są kąpiele siarczanowa, fluoroboranowa i amidosulfonowa (sulfaminowa). Składy i parametry pracy formujących kąpeli do nikiłowania podano w tabl. 22-7.

Powłoki otrzymywane z kąpeli sulfaminowych mają twardość HV od 150 kG/mm² dla kąpeli bezchlorkowej do 350 kG/mm² dla kąpeli szybkoosprawnej o zawartości NiCl₂·6H₂O 10 g/l. Wytrzymałość na rozciąganie wynosi od 412 MPa dla kąpeli bezchlorkowej do 735 MPa dla kąpeli szybkoosprawnej o zawartości NiCl₂·6H₂O 10 g/l. Wydłużenie na odcinku 25 mm wynosi odpowiednio 20 i 12%, naprężenia własne zaś 10—50 MPa i 40—70 MPa.

Jak widać z podanych własności powłok, dla galwanoplastyki najlepsza jest kąpiel sulfaminowa, zwłaszcza pod względem naprężeń własnych powłok.

Należy zaznaczyć, że na naprężenia własne mają również wpływ takie czynniki, jak skład kąpeli, temperatura, gęstość prądu, pH oraz zanieczyszczenie kąpeli. Naprężenia w powłokach galwanoplastycznych powinny być mniejsze niż 70 MPa.

Tablica 22-7. Kąpiele formujące do nikiłowania

Składniki i parametry pracy kąpeli	Kąpiele				
	siarczanowa	fluoroboranowa	sulfaminowe		
			bezchlorkowa	niskochlorkowa	wysokochlorkowa ^{2*)}
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>					
siarczan nikiławy, NiSO ₄ ·7H ₂ O	330	—	—	—	—
sulfaminian nikiławy Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	—	—	450	340	650
fluoroboran nikiławy, Ni(BF ₄) ₂	—	300	—	—	—
chlorek nikiławy, NiCl ₂ ·6H ₂ O	45	—	—	3—5	10
kwas borowy, H ₃ BO ₃	40	30	30	30	40
zwilżacz — siarczan laurylosodowy	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<i>Parametry pracy</i>					
temperatura, °C	60	60	25—70	25—70	35—70
pH	3,0—4,5	3,0—4,5	3,0—5,0	3,0—5,0	3,5—4,5
katodowa gęstość prądu, A/dm ²	1,0—10,0	1,0—10,0	1,6—16	1,5—30	1,5—30 (90) ^{*)}

^{*)} W kąpeli wysokochlorkowej sulfaminowej gęstość prądu na katodzie do 90 A/dm² jest możliwa tylko w wyjątkowych przypadkach.

^{2*)} Do kąpeli wysokochlorkowej sulfaminowej dodaje się kwas naftalenotrójsulfonowy w ilości 7,5 g/l jako czynnik zmniejszający naprężenia w powłoce.

Otrzymywane z kąpeli siarczanowej powłoki mają twardość HV 140—160 kG/mm², wytrzymałość na rozciąganie ok. 350 MPa, wydłużenie na odcinku 25 mm — ok. 30%, naprężenia własne — ok. 125 MPa.

Powłoki otrzymywane z kąpeli fluoroboranowej mają twardość HV 175—185 kG/mm², wytrzymałość na rozciąganie ok. 510 MPa, wydłużenie na odcinku 25 mm ok. 17% i naprężenia własne 110—178 MPa.

Zanieczyszczenia kąpeli nikiłowych

Zanieczyszczenia kąpeli nikiłowych można podzielić na rozpuszczalne — organiczne i nieorganiczne oraz nierozpuszczalne (mechaniczne) — stałe i gazowe.

Do zanieczyszczeń rozpuszczalnych nieorganicznych zalicza się następujące:

Żelazo — zanieczyszczenie kąpeli jonami żelazowymi nie jest w zasadzie szkodliwe.

Niekiedy może nawet powodować korzystne zmiany w powłoce (wzrost twardości bez wzrostu naprężeń własnych). Niestety jony żelazawe łatwo utleniają się do żelazowych, czemu sprzyja energiczne mieszanie kąpeli galwanoplastycznych, powodujące silne ich napowietrzanie. Natomiast zanieczyszczenia kąpeli jonami żelazowymi powodują szorstkość i kruchość powłoki oraz występowanie pittingu. Dlatego bezpieczniejszym jest unikać w ogóle zanieczyszczenia kąpeli żelazem. W kąpielach pracujących przy pH 3,0—3,5 dopuszczalna zawartość żelaza wynosi 200 mg/l, a 50 mg/l w kąpielach o pH większym niż 3,5.

Usuwanie żelaza odbywa się przez doprowadzenie pH kąpeli do 5,6 i dodanie perhydrolu (ok. 30-proc. H_2O_2). W tych warunkach wytrąca się wodorotlenek żelazowy $Fe(OH)_3$, który usuwa się przez filtrację. Niekiedy dla ułatwienia filtracji stosuje się dodatek węgla aktywnego w postaci pyłu w ilości 0,5 g/l. Następnie kąpiel zakwasza się do pierwotnej kwasowości.

Miedź — jeżeli miedź jest obecna w ilości 20 mg/l dla powłok cienkich i 10 mg/l dla powłok grubych może wywierać wpływ szkodliwy, objawiający się ciemnymi smugami i utratą plastyczności. Usuwanie miedzi odbywa się przez przepracowanie kąpeli przy małej gęstości prądu, 0,1—0,3 A/dm²; pożądane jest energiczne mieszanie.

Cynk — powoduje kruchość powłoki; zawartość jego nie może przekraczać 0,01 g/l. Usuwanie cynku odbywa się w taki sam sposób, jak usuwanie miedzi, lecz przy gęstości prądu 0,2—0,4 A/dm² i przy pH 5,0—5,5.

Ołów jest bardzo szkodliwy zwłaszcza, że w kąpielach fluoroboranowych fluoroboran ołowiu jest dobrze rozpuszczalny. W innych kąpielach (siarczanowych, sulfaminowych) rozpuszczalność soli ołowiatych jest bardzo mała, ale nawet wówczas wywiera szkodliwy wpływ na jakość powłoki; powstają ciemne smugi w miejscach o mniejszej gęstości prądu oraz pogorszenie plastyczności powłoki. Zanieczyszczenie kąpeli ołowiem nie może przekraczać 1 mg/l.

Glin powoduje osłabienie powłoki i szorstkość; zawartość glinu nie może przekraczać 0,06 g/l. Usuwanie odbywa się przez podwyższenie pH do 5,6, dodanie świeżo strąconego $Al(OH)_3$ i filtrację. Podwyższenie pH odbywa się przez dodanie świeżo strąconego węglanu niklowego.

Kobalt z reguły zawsze obecny w solach niklawych wywiera szkodliwy wpływ na po-

włokę, jeśli jego zawartość w niej przekroczy 5%. Nadmiar kobaltu usuwa się przez elektrolizę przy gęstości prądu 1,0—1,5 A/dm² i bardzo energicznym mieszaniu kąpeli.

Sole amonowe powstają podczas hydrolizy sulfaminianów. Ich obecność do zawartości NH_4^+ 1 g/l jest niezauważalna. Niestety brak jest skutecznych sposobów usuwania tego zanieczyszczenia. Zasadniczym sposobem unikania zanieczyszczenia kąpeli jonami amonowymi jest niestwarzanie warunków korzystnych dla przebiegu hydrolizy, tzn. pH kąpeli nie może być mniejsze od 3,0, a temperatura nie może wtedy przekroczyć 50°C.

Azotany powodują powstawanie ciemnych proskowatych powłok. Stężenie NO_3^- nie powinno przekraczać 250 mg/l. Azotany usuwa się przez elektrolizę przy możliwie największej gęstości prądu, dzięki czemu rozkładają się one z wydzieleniem azotu gazowego.

Siarczany w kąpielach sulfaminowych, nawet przy stężeniu kilku gramów SO_4^{2-} w jednym litrze, nie wpływają widocznie na proces niklowania.

Rozpuszczalne zanieczyszczenia organiczne mogą pochodzić z wykładziny wanny, z rur mieszających, ze smarów, farb, izolacji zawieszek, nadmiaru zwiłaczy i cząstek niemetalicznych modeli itp.

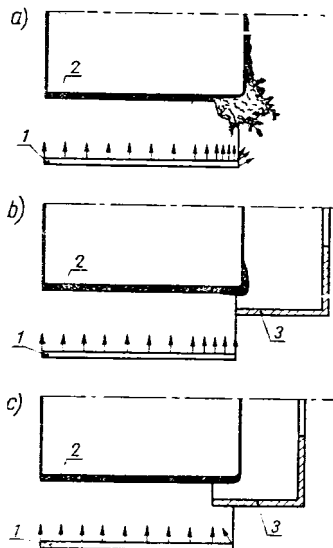
Najbardziej skuteczną metodą usuwania tych zanieczyszczeń jest oczyszczanie węglem aktywnym i filtrowanie. Sposób ten podano przy omawianiu konserwacji kąpeli niklowych (rozdz. 12). Niek które z organicznych zanieczyszczeń można usunąć przez elektrolizę przy gęstości prądu 0,01—0,1 A/dm². Elektroliza taka niekiedy powoduje, że zanieczyszczenia organiczne, których początkowo nie można było usunąć przy pomocy węgla aktywnego, po elektrolizie łatwo sorbuja się na węglu.

Zanieczyszczenia mechaniczne stałe, powodujące tworzenie się narostów, szorstkość, obniżenie plastyczności oraz pitting, usuwa się przez filtrację kąpeli (najlepiej ciągłą).

Zanieczyszczenia gazowe (pęcherzyki gazu) powodują powstawanie pittingu. Często przyczyną gazowego zanieczyszczenia kąpeli jest zasysanie powietrza przez pompę filtracyjną. Zanieczyszczenia usuwa się przez ogrzanie kąpeli i pozostawienie w spokoju na czas chłodzenia, tj. przez kilka godzin. Obecność zwiłaczy w kąpeli zmniejsza skłonność do pittingu.

Urządzenia i osprzęt

Wanny galwaniczne formujące są zaopatrzone w ruchome katody (wahadłowe w pionie lub poziomie, albo obrotowe). Stosuje się również mieszanie kąpieli sprężonym powietrzem. Przy formowaniu brył asymetrycznych często trzeba zrezygnować z ruchomej katody, przy czym powstaje z reguły konieczność ekranowania modelu; stosowane w tym celu anody muszą mieć odpowiedni kształt do kształtu formowanego. Ekrany są to wycinki folii lub płyt z tworzywa sztucznego odpornego na działanie kąpieli (najczęściej z winiduru lub igelitu),



Rys. 22-7. Schemat działania ekranu: a) osadzanie metalu bez ekranu, b) ekranowanie częściowe, c) ekranowanie właściwe [1]
1 — anoda, 2 — katoda (przedmiot pokrywany), 3 — ekran

zasłaniające krawędzie i inne części, na których następuje największe osadzanie się powłoki. Kształt i wielkość ekranów oraz ich położenie względem modelu i anody należy dobrać doświadczalnie, biorąc pod uwagę to, że ekran zasłania zawsze mniejszą powierzchnię modelu niż jego powierzchnia własna. Zasadę tę wyjaśniono na rys. 22-7. Stosowane są ekrany lite lub perforowane.

Literatura

- Galvanotechnik. Akademische Verlagsgesellschaft Geet. Leipzig. K.G. Portig 1943.
- Казначей Б. Я.: Гальванопластика в промышленности. Москва. Государственное Издательство Местной Промышленности РСФСР. 1955.
- Одноралов Н. В.: Гальванотехника в декоративном искусстве. Москва. Искусство 1952.
- Hepburn J. R. I.: The Metallization of plastics. London. Clever-Hume Press 1947.
- Rauchfuss W., Heininger R., Page E.: Stereotypie und Galvanoplastik. Leipzig. Fachbuchverlag 1957.
- Pasley R. H. sr.: *Plating* 1958, 45 (12) 1228—1231.
- Blum W., Hogaboom G. B.: Principles of electroplating and electroforming. New York. McGraw-Hill 1949.
- Bagdach S., Kamiński E., Katarzyński S.: Galwanoplastyczne formy wtryskowe. Warszawa. WNT 1962.
- Kowalski Z., Bagdach S.: Metalizowanie tworzyw sztucznych. Warszawa. WNT 1965.
- Electroforming with nickel. New York. The International Nickel Company 1972.
- Rubinstein R.: Electrofabrication. Metal Finishing Guidebook and directory. New York. Metal and Plastic Publications 1979.
- Spiro P.: Electroforming. Teddington. Robert Draper 1968.
- Bogenschütz A. F.: Oberflächentechnik und Galvanotechnik in der Elektronik. Saugau/Württemberg. Eugen G. Leutze-Verlag 1971.
- Саданов Т. А., Семечкин О. В., Филимонов Ю. А.: Технология гальванопластики. Москва. Машиностроение 1979.

Rozdział 23

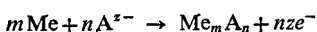
Powłoki konwersyjne

prof. dr hab. inż. Tadeusz Zak, mgr Helena Białostocka,
prof. dr inż. Tadeusz Biestek, doc. dr inż. Jerzy Weber

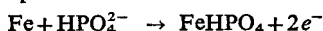
a. Wiadomości ogólne	373
Literatura	374
b. Fosforanowanie	374
Tworzenie się powłok fosforanowych	374
Własności powłok fosforanowych	374
Zastosowanie powłok fosforanowych	376
Typy kąpeli i technologia fosforanowania	376
Kontrola jakości powłok fosforanowych na stali i żeliwie	380
c. Chromianowanie	380
Cel stosowania i ogólna charakterystyka procesów chromianowania	380
Własności powłok chromianowych	381
Technologia chromianowania	383
Chromianowanie cynku i kadmu	384
Chromianowanie miedzi i jej stopów	385
Chromianowanie srebra	385
Chromianowanie cyny	386
Chromianowanie aluminium	387
Metody badania powłok chromianowych	388
Normalizacja w zakresie powłok chromianowych	388
Literatura	388
d. Anodowanie i barwienie aluminium	388
Proces anodowania	388
Wpływ dodatków stopowych na proces anodowania	390
Typy kąpeli i technologiczne anodowania	391
Uszczelnianie (wypełnianie) powłoki tlenkowej	396
Barwienie aluminium	396
Literatura	399
e. Oksydowanie stali (czernienie)	400
Własności i zastosowanie powłok tlenkowych	400
Typy kąpeli i technologiczne oksydowania	400
Literatura	403

a. Wiadomości ogólne

Powłoki konwersyjne są to takie powłoki, które w odpowiednio dobranym środowisku związków chemicznych tworzą się na powierzchni metalu wskutek reakcji jego zewnętrznych warstw atomowych z anionem środowiska



np.



(1)

gdzie: Me — metal, A — anion reagujący, z — wartościowość anionu, m, n — współczynniki stechiometryczne.

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

Powłoka konwersyjna (powłoka niemetalowa) w odróżnieniu od powłoki osadzonej np. galwanicznej jest powłoką wytworzoną na powierzchni metalu, w skład której wchodzi związek tego metalu.

W rzeczywistości proces formowania się powłok konwersyjnych jest bardziej skomplikowany niż przedstawiony powyżej. Wskutek mniej lub bardziej złożonych procesów elektro-, fizykochemicznych i chemicznych, które mogą przebiegać jako procesy towarzyszące lub wtórne, tworząca się powłoka przeważnie nie jest typową powłoką konwersyjną. Jednak w każdym przypadku pierwsze stadium formowania się powłoki przebiega wg podanego równania. W związku z tym Weber [1] przyjął następujący podział powłok konwersyjnych uwzględniający mechanizm ich tworzenia:

powłoki konwersyjne — dla powłok, przy formowaniu których przeważa proces (1),

powłoki pseudokonwersyjne — dla powłok, które tworzą się w wyniku dominującej roli procesów wtórnych.

Powłoki konwersyjne wytwarzają się wskutek przebiegu procesów elektrochemicznych w mikroogniwach. Przyjmując, że szybkość ich tworzenia jest funkcją wielkości powierzchni mikroanod, zależność tę można ująć równaniem [2]

$$-\frac{dF_A}{dt} = kF_A \quad (2)$$

gdzie: t — czas; F_A — powierzchnia anod mikroogniw; k — stała szybkości reakcji.

Po scałkowaniu i przyjęciu stałej całkowania $c = F_A^0$

$$t = \frac{2,3}{k} \lg \frac{F_A^0}{F_A} \quad (3)$$

Jak wynika z równania (2), szybkość procesu będzie się zmniejszać wykładniczo w miarę zakrywania powłoką obszarów anodowych na powierzchni metalu.

Do powłok konwersyjnych zalicza się między innymi powłoki fosforanowe, chromianowe, tlenkowe i szczawianowe.

Literatura

1. Biestek T., Weber J.: Powłoki konwersyjne. Warszawa. WNT 1968.
2. Machu W.: *Archiv. f. Metallkunde* 1949, 3, 3.

b. Fosforanowanie

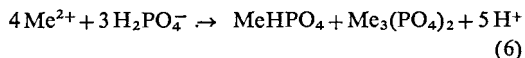
Tworzenie się powłok fosforanowych

Charakterystycznym przykładem skomplikowanego procesu tworzenia się powłoki konwersyjnej jest proces fosforanowania, który może przebiegać w dwóch odmiennie reagujących z metalem środowiskach, tworząc jednak w każdym przypadku powłoki konwersyjne. W jednym środowisku zawierającym jony metali alkalicznych tworzy się na stali fosforan żelaza — a więc powłoka konwersyjna, w drugim natomiast środowisku zawierającym jony metali ciężkich (Zn, Mn, Ca) powstaje powłoka złożona głównie z fosforanów tych metali.

Najogólniej biorąc, proces fosforanowania polega na zanurzeniu przeznaczanego do fosforanowania metalu w wodnym roztworze jednopodstawionego fosforanu $Me(H_2PO_4)_2$, zawierającym wolny kwas fosforowy ($Me = Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$ lub Ca^{2+}). W roztworze takim na granicy faz metal-roztwór zachodzi zjawisko przesunięcia się równowagi chemicznej rozpuszczonej soli, co umożliwiła otrzymanie soli dwu- lub trójpodstawionych, nierozpuszczalnych w tym środowisku



co sumarycznie można ująć w reakcji jonowej następująco



W kąpeli do fosforanowania powinno być tak dobrane stężenie jonów Me^{2+} , H^+ , $H_2PO_4^-$ i HPO_4^{2-} aby w temperaturze procesu równowaga chemiczna reakcji (6) już przy nieznacznym zmniejszeniu stężenia jonów wodorowych mogła łatwo przesunąć się na prawo, tj. w kierunku powstawania nierozpuszczalnych fosforanów trójpodstawionych tworzących powłokę.

Własności powłok fosforanowych

Powłoki fosforanowe wytwarzane na przedmiotach stalowych, cynkowych lub cynkowanych dzieli się na powłoki fosforanowe grube, średnie, cienkie oraz bardzo cienkie (tabl. 23-1 i 23-2).

Grubość powłoki fosforanowej manganowej stanowi w przybliżeniu 1/3 jednostkowej masy powłoki.

Powłoki grube, średnie i cienkie mają strukturę krystaliczną, natomiast powłoki bardzo cienkie mogą być bezpostaciowe, kry-

Tablica 23-1. Rodzaje powłok fosforanowych w zależności od ich masy jednostkowej

Rodzaje powłok	Masa jednostkowa	Oznaczenie wg PN-81/H-97016
Grube	powyżej 7,5 (przeważnie 10—45)	KFg 7,5 do KFg 45
Średnie	4,5—7,5	KFś 4,5 do KFś 7,5
Cienkie	2—4,5	KFc 2 do KFc 4,5
Bardzo cienkie	0,3—2	KFbc 0,3 do KFbc 2

Tablica 23-2. Przeliczenie masy jednostkowej fosforanowej powłoki cynkowej na grubość warstwy

Masa jednostkowa, g/m ²	1—2	2—4,5	4,5—9	9—12
Grubość, μm	1—2	2—4	4—6	6—7

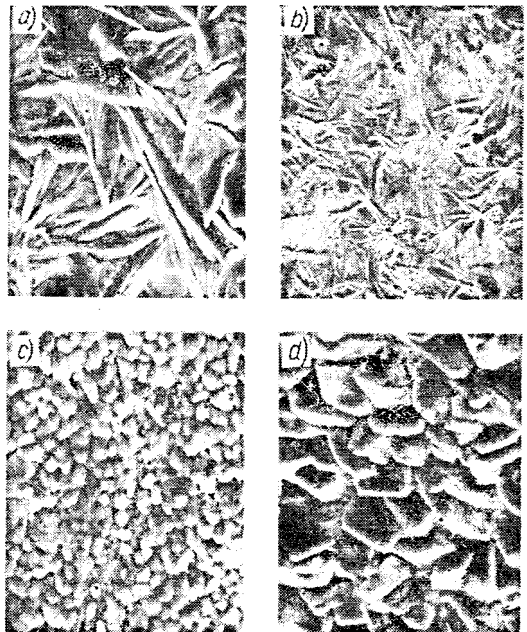
staliczne lub dwufazowe, z udziałem zarówno fazy krystalicznej, jak i bezpostaciowej.

Warto jednak zwrócić uwagę, że w świetle niektórych najnowszych badań wszystkie powłoki fosforanowe, łącznie z powłokami fosforanów żelaza, uważanymi dotychczas za zdecydowanie bezpostaciowe, są powłokami krystalicznymi, lecz o bardzo małej wielkości ziarna.

Na ogół grubość powłoki fosforanowej waha się w granicach 1—20 μm, przy czym pojedyncze kryształy mogą osiągać wymiary 100 μm i więcej w płaszczyźnie próbki. Grubość powłoki zależy od rodzaju kąpieli, rodzaju metalu podłoża i sposobu przygotowania powierzchni (obróbki wstępnej).

Powłoka fosforanowa składa się z dwu- i trójpodstawionego fosforanu cynku, manganu, wapnia i żelaza, przy czym są to na ogół mieszane fosforany cynkowo-żelazawe, manganowo-żelazawe oraz cynkowo-wapniowe lub cynkowo-manganawe. W zależności od podstawowego składnika kąpieli — jonu metalu — tworzy się powłoka o różnym składzie. W kąpieli zawierającej jako główny składnik powłokotwórczy jednopodstawiony fosforan cynkowy, tj. $Zn(H_2PO_4)_2$, powłoka tworzy się z mieszanego fosforanu cynkowo-żelazawego o wzorze $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, występującego w odmianie jednoskośnej, odpowiadającej fosfillitowi (rys. 23-1a) oraz z fosforanu cynkowego o wzorze $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (rys. 23-1b) występującego w postaci romboidalnej odpowiadającej hopeitowi. Jeżeli w kąpieli

obok jonu cynkowego występuje jon wapniowy, wtedy tworzy się początkowo powłoka fosforanowa cynkowo-żelazawa, na której wykrywa się powłoka zbudowana z fosforanów cynkowo-wapniowych $Zn_2Ca(PO_4)_2$.



Rys. 23-1. Powłoki fosforanowe w powiększeniu 1000-krotnym

$\cdot 2H_2O$, występujących w postaci romboidalnej i odpowiadającej szolcytowi (rys. 23-1c).

Skład powłoki fosforanowej wytwarzanej z kąpieli manganowej jest mieszaniną kryształów; obok kryształów dwu- i trójpodstawionych fosforanów żelazowo-manganawych o wzorze $(Fe,Mn)_2H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ i układzie jednoskośnym odpowiadający hurealitowi (rys. 23-1d) występuje również wodorofosforan manganawy o wzorze $Mn_2H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$.

Postać i wielkość kryształów oraz grubość wytwarzanej powłoki fosforanowej zależy od bardzo wielu czynników. Duże kryształy otrzymuje się przede wszystkim w procesach fosforanowania powolnego. W kąpieliach zawierających obok azotanów przyspieszacz w postaci azotanów, chloranów lub innych utleniających tworzą się kryształy bardzo drobne.

Wielkość kryształów powłoki zależy także bardzo wyraźnie od rodzaju stosowanej wstępnej obróbki chemicznej przed fosforanowaniem.

Powłoki fosforanowe mają dość dużą porowatość, wynoszącą 0,5—2% ogólnej po-

wierzchni w zależności od rodzaju powłoki oraz w pewnym stopniu od grubości powłoki. Można przyjąć, że przy prawidłowo prowadzonym procesie fosforanowania ze wzrostem czasu obróbki i wzrostem grubości powłoki maleje porowatość. Przede wszystkim jednak na porowatość wpływ ma skład chemiczny i struktura powłoki otrzymywanej z różnych kąpeli.

Porowatość powłoki obniża jej wartość ochronną i w związku z tym dla celów antykorozyjnych powłoki fosforanowe są traktowane jako podkład pod powłoki malarskie lub do nasączenia olejami.

Na własności antykorozyjne zestawów powłoka fosforanowa-powłoka malarska duży wpływ ma jakość samej powłoki fosforanowej, jako dodatkowej bariery ochronnej oraz czynnika zwiększającego przyczepność powłoki malarskiej do podłoża. Powinowactwo organicznej błony lakierowej z niemetaliczną powłoką konwersyjną jest znacznie większe niż z czystą powierzchnią metalu i to nie tylko ze względu na silnie rozwiniętą powierzchnię powłoki, ale również dzięki chemicznemu wiązaniu kryształów fosforanów z żywicami organicznymi. Ponadto powłoka fosforanowa zapobiega rozprzestrzenieniu się rdzy jako wyniku korozji podpowłokowej, tzw. korozji nitkowej.

Zastosowanie powłok fosforanowych

Powłoki fosforanowe mają pięć podstawowych zastosowań, a mianowicie:

1) do ochrony czasowej wyrobów w czasie transportu, magazynowania oraz eksploatacji, po uprzednim nasyceniu powłoki różnego rodzaju środkami ochrony czasowej,

2) jako warstwy podkładowe pod powłoki malarskie polepszające właściwości antykorozyjne i mechaniczne w zestawie z powłoką malarską,

3) jako warstwy ułatwiające obróbkę plastyczną stali na zimno — przeciąganie, wyciskanie, tłoczenie,

4) jako warstwy przeciwcierne, zmniejszające współczynnik tarcia i zużycia części współpracujących w warunkach tarcia ślizgowego,

5) jako warstwy izolujące stosowane do celów elektrotechnicznych.

Powłoki fosforanowe stosowane jako antykorozyjna ochrona wyrobów w okresie magazynowania są na ogół powłokami fosforanu cynkowego o dużej masie jednostkowej (15—20 g/m²).

W przypadku powłok antykorozyjnych stanowiących warstwy podkładowe pod powłoki

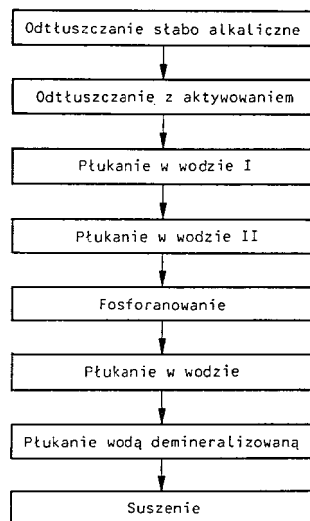
malarskie wymagana jest drobnokrystaliczna struktura powłoki, mała masa jednostkowa oraz mała porowatość.

Do obróbki plastycznej stali na zimno od lat stosuje się powłoki fosforanów cynku o zróżnicowanej masie jednostkowej i wielkości kryształów, na co decydujący wpływ ma wymagana wielkość odkształcenia w czasie obróbki plastycznej. Pomijając własności smarne samej powłoki fosforanowej istotną jej własnością jest nasiąkliwość związana w przypadku olejów i smarów niereaktywnych z porowatością (grubością) powłok, a w przypadku smarów reaktywnych (np. mydeł) dodatkowo ze zjawiskiem chemisorpcji.

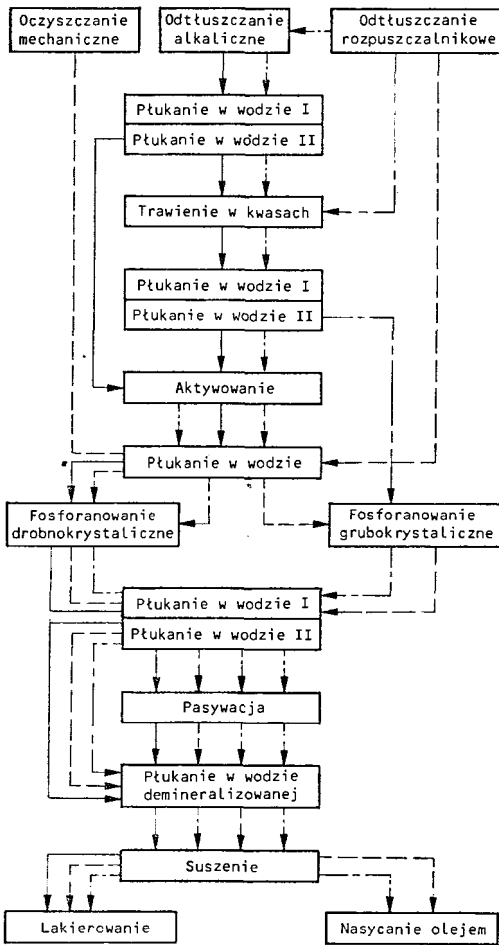
Od powłok fosforanowych stosowanych jako warstwy przeciwcierne wymagana jest przede wszystkim odpowiednia tekstura i strukturą krystaliczna z uwagi na dość małe tolerancje wymiarowe obrabianych części, często rzędu kilku czy kilkunastu mikrometrów. Pożądana jest też znaczna nasiąkliwość powłoki umożliwiająca zatrzymanie w jej porach możliwie dużej ilości oleju smarowego i przedłużenie efektu tarcia hydrodynamicznego nawet po zaniku dopływu właściwego środka smarnego.

Typy kąpeli i technologia fosforanowania

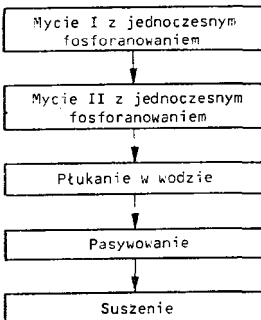
W celu uzyskania dobrej powłoki fosforanowej powierzchnię metalu należy przed fosforanowaniem odpowiednio przygotować, tzn. usunąć z niej rdzę, zgorzelinę, oleje, smary, tłuszcze itp.



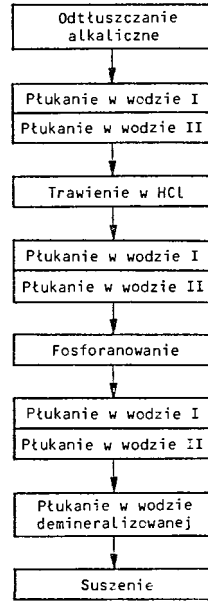
Rys. 23-2. Schemat I procesu technologicznego wytwarzania metodą natryskową powłok fosforanowych przeznaczonych do lakierowania



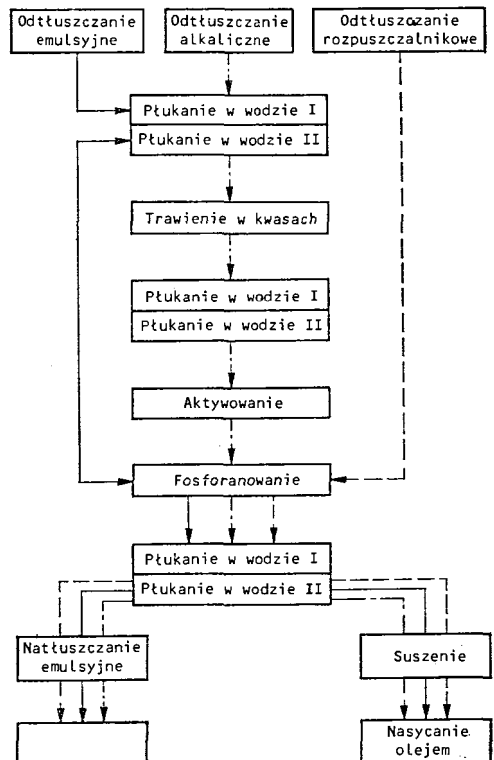
Rys. 23-3. Schemat II optymalnych procesów technologicznych wytwarzania powłok fosforanowo-cynkowych metodą zanurzeniową przeznaczonych do lakierowania lub nasycenia olejem



Rys. 23-4. Schemat III procesu technologicznego wytwarzania bezpostaciowej powłoki fosforanowo-żelazowej natryskiem lub przez zanurzenie



Rys. 23-5. Schemat IV procesu technologicznego wytwarzania powłoki fosforanowej cynkowo-wapniowej przeznaczony do lakierowania



Rys. 23-6. Schemat V optymalnych procesów technologicznych wytwarzania powłok fosforanowo-manganowych przeznaczonych do natuszczania emulsyjnego lub nasycenia olejami

Technologię fosforanowania dobiera się, uwzględniając następujące czynniki: przeznaczenie wytwarzanej powłoki, kształt i gabaryty elementów fosforanowanych, warunki eksploatacji wyrobów, wyjściowy stan powierzchni elementów, rodzaj nakładanej powłoki, program produkcyjny, dysponowaną powierzchnię produkcyjną oraz dysponowaną energię.

Przeprowadzenie analizy powyższych danych umożliwi wytypowanie optymalnych technologii z zastosowaniem preparatów krajowych wg poniżej wymienionych pięciu zasadniczych schematów.

Według schematu I (rys. 23-2) można prowadzić proces fosforanowania natryskiem z zastosowaniem zestawów preparatów, np. Ankofos KL-71, Ankofos KL-78, Ankofos KL-66.

Według schematu II (rys. 23-3) metodą zanurzeniową wytwarza się powłoki fosforanowo-cynkowe, drobnokrystaliczne przy uży-

ciu preparatów np. Ankofos KL-68, Ankofos 50 lub grubokrystaliczne stosując preparaty typu Ankofos 20, Z-2.

Według schematu III (rys. 23-4) można wytwarzać bezpostaciowe powłoki fosforanowo-żelazowe z preparatów typu KM-70 zarówno przez natrysk, jak i zanurzenie, zachowując odpowiednie parametry procesu — temperaturę, czas oraz stężenie kąpieli.

Według schematu IV (rys. 23-5) wytwarza się powłoki fosforanowe cynkowo-wapniowe w kąpielach typu Ankofos KL-75.

Schemat V (rys. 23-6) dotyczy procesów technologicznych wytwarzania powłok fosforanowo-manganawych stosowanych głównie jako warstwy przeciwciernie po nasyceniu olejem lub emulsją olejową. Powłoki fosforanowo-manganawe wytwarzane wg schematu V utrzymuje się z kąpieli sporządzanych z preparatów typu Ankofos KL-69 lub Ankofos KL-79.

Tablica 23-3. Zestawienie wytwarzanych powłok fosforanowych, ich struktury, masy jednostkowej, metod, warunków wytwarzania oraz zalecanych preparatów

Właściwości powłoki				Metoda stosowania	Warunki pracy		Zastosowanie	Zalecany typ krajowych preparatów
Składnik podstawowy	Struktura	Określenie grubości wg PN-81/C-97016	Masa jednostkowa g/m ²		temp. °C	czas min		
Fosforany cynku	drobno krystaliczna	KF ś	3—5	natrysk	50—60	2—3	antykorozyjna powłoka podkładowa pod pokrycia lakierowe	Ankofos KL-66 Ankofos KL-71 Ankofos KL-78 Ankofos KL-68 Ankofos 50 Ankofos Z
		KF c	2—3,5		50—60	2—3		
		UF c	2,5—4		50—60	2—3		
		KF ś	3—6	zanurzenie	50—55	5—7		
		KF ś	4—6		80—98	5—70		
		KF ś	4—8		20—25	5—10		
	grubo krystaliczna	KF g	10—15		95—98	10—15	antykorozyjne powłoki do nasycania olejem	Ankofos 20 Z-2 SFD-1
		KF g	10—12		90—95	20—30		
		KF g	10—15		95—98	20—25		
dość drobno krystaliczna	KF ś	3—5		65—75	0,25—0—5	powłoki ułatwiające obróbkę plastyczną na zimno	Ankofos KL-72 Ankofos KL-73	
	KF c	2—4		50—60				
grubo krystaliczna	KF g	10—15		95—98	10—15		Ankofos 20 Z-2 Ankofos KL-69	
	KF g	10—12		90—95	20—30			
	KF g	15—25		95—98	5—10			
Fosforany manganu	drobno krystaliczna	KF c	3—8		95—98	5—10	powłoki przeciwciernie i antykorozyjne do nasycania olejem	Ankofos KL-79 Mazef
	grubo krystaliczna	KF g	30—45		95—98	45—60		
Fosforany cynkowo-wapniowe	drobno krystaliczna	KF c	2—4	natrysk i zanurzenie	80—85	5—7	antykorozyjne powłoki podkładowe pod powłoki lakierowe	Ankofos KL-75
Fosforany żelaza	bezpostaciowa	KF bc	0,5—1		60—70	3—5		Ankofos KM-70 Ankofos KM-70
					80—85	5—15		

Tablica 23-4. Najważniejsze wady powłok fosforanowych, przyczyny ich powstawania i sposoby zapobiegania

Rodzaj wady	Przyczyna	Sposób zapobiegania
Zbyt mała odporność korozyjna	niewłaściwy współczynnik kwasowy	w przypadku za dużej kwasowości wolnej w kąpeli należy dodać węglanu cynkowego lub węglanu manganowego w zależności od stosowanej kąpeli; w przypadku za małej kwasowości wolnej zwiększyć obciążenie kąpeli lub dodatkowo przeprocować ją
	zbyt małe stężenie (punktowość) kąpeli	uzupełnić kąpiel odpowiednimi roztworami
	niewłaściwa temperatura kąpeli	temperaturę kąpeli doprowadzić do zakresu roboczego
	zbyt duża zawartość żelaza	zmienić roztwór do fosforanowania
	zbyt krótki czas obróbki	przedłużyć czas fosforanowania do otrzymania powłok zadowalającej grubości
	kąpiel zawiera chlorki (Cl ⁻)	wymienić kąpiel; znaleźć źródło pochodzenia zanieczyszczeń; zanalizować sól (koncentrat) i wodę używaną do sporządzania kąpeli; w przypadku trawienia wstępnego w kwasie solnym sprawdzić jakość płukania
Plamista powłoka o zmiennej odporności korozyjnej	powierzchnia obrabianego metalu jest niedostatecznie odtłuszczone	sprawdzić jakość odtłuszczenia (próba zwilżalności), sprawdzić kąpiel odtłuszczającą i warunki procesu, zmienić lub uzupełnić kąpiel do odtłuszczenia, przedłużyć czas obróbki, ewentualnie podnieść temperaturę; sprawdzić rodzaj zanieczyszczeń
	rdza lub zgorzelina na powierzchni metalu nie została całkowicie usunięta	sprawdzić jakość trawienia; skontrolować czas, temperaturę i stężenie kwasów, zbadać kwas na zawartość arsenu; podgrzać roztwór do trawienia w przypadku zbyt niskiej temperatury, uzupełnić lub wymienić w przypadku zbyt małego stężenia; wymienić w przypadku stwierdzenia obecności arsenu
	trawienie w kwasach mineralnych lub odtłuszczenie w roztworach silnie alkalicznych (tylko dla kąpeli manganowych)	sprawdzić technologię wstępnej obróbki chemicznej przed fosforanowaniem i ewentualnie zmienić metodę oczyszczania (odtłuszczenia)
	niewłaściwe rozmieszczenie przedmiotów w wannie do fosforanowania	zmienić konstrukcję wanny, zawieszki lub sposób umieszczenia przedmiotów w kąpeli
Powłoka pokryta luźną białą warstwą pyłu (nalotu)	temperatura w czasie fosforanowania wzrosła do wrzenia	nie dopuszczać do przegrzania kąpeli, ewentualnie zainstalować regulację ogrzewania kąpeli
	kąpiel uzupełniano w czasie fosforanowania	nie uzupełniać kąpeli w czasie fosforanowania; po uzupełnieniu kąpeli wytrącające się ewentualnie osady powinny osiąść na dnie wanny
	silne wytrącanie osadu w kąpeli wskutek niewłaściwego współczynnika kwasowego lub obecności Al w kąpeli	należy ustalić odpowiednią wartość współczynnika kwasowego lub wymienić kąpiel
	osad unosi się w kąpeli	zmienić system ogrzewania wanny lub sposób wprowadzania przedmiotów do obróbki, przefiltrować lub zdekantować kąpiel
	woda do płukania zawiera zawieszinę ciał stałych	zmienić wodę w płucce lub oczyścić płuczki, stosować do płukania wodę miękką
	Powłoka silnie pyli, słaba przyczepność (można usunąć palcem)	zbyt małe stężenie (kwasowość wolna) kąpeli, kąpiel pracuje przy zbyt małym obciążeniu
silne zaszlamowanie kąpeli		zdekantować lub przefiltrować kąpiel
zbyt słabe płukanie		intensywniej płukać lub wprowadzić płukanie dwustopniowe w zimnej i gorącej wodzie
zbyt mała zawartość żelaza w kąpielach manganowych		dodać wiórków żelaznych lub stalowych
zbyt wysoki stosunek powierzchni obrabianych detali na jednostkę objętości kąpeli		zmniejszyć wielkość wsadu

Dla każdej wprowadzonej do przemysłu technologii fosforanowania opracowana jest instrukcja podająca ciąg technologiczny kolejnych operacji, parametry pracy oraz sposób sporządzania kąpieli, jej badanie i prowadzenie procesu. Instrukcje te są do nabycia w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, ul. Duchnicka 3.

Zestawienie preparatów opracowanych w IMP podano w tabl. 23-3.

Kontrola jakości powłok fosforanowych na stali i żeliwie

Kontrolę jakości powłok fosforanowych należy prowadzić zgodnie z PN-81/H-97016.

Ocena wizualna

Kontrola jakości powłok fosforanowych w celu oceny produkcji bieżącej jest przede wszystkim prowadzona wizualnie. Jest to metoda najczęściej stosowana przez kontrolę techniczną, wymaga jednak wysokich kwalifikacji kontrolującego.

Powłoka fosforanowa oglądana okiem nieuzbrojonym przy świetle dziennym lub sztucznym rozproszonym z odległości minimum 25 cm i co najmniej na 3 próbkach powinna być równomiernie matowa. Dla powłok grubych do niektórych zastosowań dopuszczalna jest widoczna struktura krystaliczna, szczególnie przy zmianie kąta padania światła. Niedopuszczalna jest obecność na powierzchni obrabianego przedmiotu obszarów nie pokrytych, plam, nalotów, oraz powłok silnie pyłących, nierówno lub słabo związanych z podłożem.

Zestawienie najważniejszych wad powłok fosforanowych, najbardziej prawdopodobnych przyczyn ich powstawania i sposobów zapobiegania podano w tabl. 23-4.

Oznaczanie masy jednostkowej powłok fosforanowych

Próbki z powłoką fosforanową po wysuszeniu waży się na wadze analitycznej z dokładnością do 1 mg, a następnie zanurza w roztworze usuwającym powłokę fosforanową, najlepiej w 20-proc. kwasie chromowym w temp. 70°C na 5 min. Próbki po wyjęciu z roztworu płucze się w strumieniu bieżącej wody, dokładnie suszy i powtórnie waży na wadze analitycznej z tą samą dokładnością.

Masę jednostkową powłoki oblicza się dzieląc różnicę masy próbki wyrażoną w gramach przez powierzchnię próbki wyrażoną w metrach kwadratowych.

Badanie własności ochronnych

Zgodnie z PN-81/H-97016 zalecane jest badanie cienkich powłok fosforanowych przez zanurzenie w 1-proc. roztworze NaCl na okres 5 min. Po zabiegu próbkę przemywa się wodą destylowaną i pozostawia do wyschnięcia w temperaturze otoczenia. Po upływie 0,5 h sprawdza się okiem nieuzbrojonym wystąpienie punktów lub nalotu rdzy. Powłoki fosforanowe grube bada się przez zanurzenie w 3-proc. roztworze NaCl na okres 15 min. Dalszą ocenę przeprowadza się identycznie jak dla powłok cienkich.

c. Chromianowanie

Cel stosowania i ogólna charakterystyka procesów chromianowania

Procesy chromianowania powłok galwanicznych i metali stosowane są w celu

1) zwiększenia odporności korozyjnej metalu lub metalowej powłoki ochronnej; w przypadku powłok ochronnych może to dotyczyć zarówno przedłużenia czasu do wystąpienia pierwszych śladów korozji metalu powłoki, jak i pierwszych śladów korozji metalu podłoża,

2) zmniejszenia podatności powierzchni na tworzenie się na nich odcisków palców,

3) zwiększenia, w przypadku niektórych metali, przyczepności czułek malarskich lub innych powłok organicznych,

4) uzyskania efektów barwnych lub dekoracyjnych.

Rodzaje metali najczęściej chromianowanych z uwzględnieniem celu stosowania tego procesu podano w tabl. 23-5.

Powłoki chromianowe zaliczane są do grupy powłok konwersyjnych, tj. powłok wytwarzanych w wyniku chemicznej lub elektrochemicznej reakcji metalu z przypowierzchniowej warstewki z odpowiednimi związkami chemicznymi z wytworzeniem soli praktycznie nierozpuszczalnej w ośrodku, w którym zachodzi reakcja.

Proces chromianowania znany był w literaturze fachowej i przez długi czas nazywano go *pasywowaniem*. Na podstawie jednak badań przeprowadzonych w ostatnich latach stwierdzono, że w wyniku wytworzenia powłok chromianowych na powierzchni, np. cynku lub kadmu, nie następuje wyraźny wzrost potencjału tych metali w kierunku wartości dodatnich, a więc tym samym nie zachodzi zjawisko pasywacji, a więc ogólnie stosowany dotychczas termin pasywowanie zastąpio-

Tablica 23-5. Rodzaje metali poddawanych chromianowaniu w zależności od celu stosowania procesu chromianowania

Cel stosowania	Własności	Rodzaj chromianowanego metalu							
		Ag	Al	Cd	Cu	Mg	stal	Sn	Zn
Zwiększenie odporności na działanie korozji	obecność szczelnej powłoki chromianowej przedłuża okres do wystąpienia korozji	×	×	×	×	×	○	○	×
Nadanie efektu dekoracyjnego	możliwość otrzymywania powłok o różnych barwach lub dodatkowego barwienia dzięki zdolności sorpcji barwników	—	×	×	○	○	—	—	×
Zwiększenie przyczepności powłok malarskich	struktura powłok chromianowych zapewnia zwiększoną przyczepność powłok przy mniejszym zużyciu materiałów malarskich i równoczesnym zwiększeniu odporności korozyjnej	○	×	×	○	×	○	—	×

○ metale rzadziej poddawane chromianowaniu dla określonego zastosowania
 × metale często poddawane chromianowaniu dla określonego zastosowania
 — metale w praktyce nie poddawane chromianowaniu dla określonego zastosowania

no w tym przypadku terminem *chromianowanie*.

W zależności od sposobu wykonania stosowane w praktyce metody chromianowania można ogólnie podzielić na

metody chemiczne polegające na prostym zanurzeniu w roztworach do chromianowania,

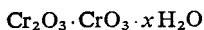
metody elektrochemiczne polegające na zanurzeniu w roztworach do chromianowania z użyciem zewnętrznego źródła prądu.

Własności powłok chromianowych

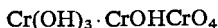
Proces powstawania powłok chromianowych. Powłoki chromianowe wytwarzane są w roztworach kwasu chromowego lub w roztworach chromianów zawierających dodatki innych związków, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, działających najczęściej jako aktywatory. Rodzaj substancji dodatkowych zależy w dużym stopniu od rodzaju metalu, na powierzchni którego wytwarza się powłokę chromianową oraz od wymaganych własności tej powłoki. W roztworze do chromianowania zachodzi utlenianie metalu na powierzchni kosztem redukcji pewnej ilości chromu z szóstego do trzeciego stopnia utlenienia z jednoczesnym przejściem jonów metalu podłoża do roztworu. W czasie rozpuszczania się metalu na granicy metal-roztwór wartość pH wzrasta do wielkości, przy której chrom trójwartościowy wytrąca się jako żel. W żelu tym są zaokludowane pewne ilości chromu sześciowartościowego z roztworu oraz związki tworzące się z udziałem jonów chromianowanego metalu. W ten sposób tworzy się powłoka chromianowa działająca ochronnie.

Składniki powłok chromianowych. Powłoki chromianowe mają w większości przypadków charakter żelowaty. Bezpośrednio po ich wytworzeniu, gdy są jeszcze wilgotne, są miękkie, łatwo ścieralne i wykazują dobre własności absorpcyjne [1].

Według zdania większości autorów głównymi składnikami powłok chromianowych są związki chromu trój- i sześciowartościowego. Najczęściej podawany jest następujący skład chemiczny powłok chromianowych [2]



lub



Cienkie powłoki jasne zawierają głównie związki chromu trójwartościowego. Grubsze powłoki żółte zawierają zarówno związki chromu trój- jak i sześciowartościowego. Te ostatnie związki ulegają łatwiejszemu rozpuszczaniu w roztworach wodnych. Powłoki zielone i oliwkowozielone mają skład podobny do składu powłok o barwie żółtej, lecz w tych samych środowiskach związki chromu sześciowartościowego wydzielają się z nich znacznie wolniej. nierozpuszczalne powłoki bezbarwne, pozostające po zmyciu rozpuszczalnych chromianów, składają się głównie z tlenków chromu.

Mechanizm tworzenia się powłok chromianowych na cynku badał Williams [3].

Bliższe dane dotyczące składu powłok chromianowych można znaleźć w oddzielnych publikacjach [4-6].

Zależność struktury, zachowania elektrochemicznego i odporności korozyjnej powłok chromianowych omówili Schulz i Kassner [7].

Suszenie powłok chromianowych w temperaturze powyżej 60°C powoduje przejście rozpuszczalnych chromianów w postać nierozpuszczalną i pęknięcie powłoki. Obserwuje się równocześnie zmniejszenie odporności powłok chromianowych na działanie wody i wilgotnej atmosfery.

Grubość powłok chromianowych wynosi najczęściej 01 — ok. 1 μm . Tylko w nielicznych przypadkach grubość powłok chromianowych może być większa.

W czasie procesu chromianowania z powierzchni zdejmowana jest pewna ilość metalu, najczęściej rzędu dziesiątych części mikrometra do ok. 2 μm , a niekiedy nawet i więcej [2]. Powłoki chromianowe utworzone w odpowiedni sposób są po wysuszeniu całkowicie szczelne. Przed wysuszeniem powłoki są porowate.

Przyczepność powłok chromianowych do metalu podłoża przy odpowiednim przygotowaniu powierzchni i właściwym wykonaniu procesu chromianowania jest bardzo dobra; powłoki chromianowe nie wykazują tendencji do łuszczenia się lub odpryskiwania.

Barwa powłok chromianowych może być bardzo różna i zależy od wielu czynników, takich jak gładkość powierzchni metalu, skład kąpiel, jej temperatura i pH, zawartość substancji aktywujących, sposób otrzymywania (czas zanurzenia, płukanie, suszenie) oraz dodatkowa obróbka (rozjaśnianie, natłuszczenie). Powłoki chromianowe mogą być od zupełnie bezbarwnych jasnych, lekko opalizujących, poprzez żółte, złocistożółte, jasnozielone, zielone, oliwkowe, ciemnozielone aż do brązowych, a nawet czarnych.

Połysk powłok chromianowych może mieć różny stopień; może pochodzić stąd, że powierzchnia metalu przed chromianowaniem już miała połysk, albo też mógł on powstać w wyniku chromianowania w kąpielach o własnościach polerujących.

Rozpuszczalność. Poprawnie wytworzone warstewki chromianowe częściowo, lecz powoli, rozpuszczają się w zimnej wodzie, natomiast w wodzie gorącej rozpuszczalność ich jest znacznie większa. Rozpuszczalność ulega zmniejszeniu w przypadku, gdy powłoka traci wodę oraz w wyniku dalszego postępu utleniania [8].

Szczelność. Warstewki cienkie, warstewki bezbarwne oraz warstewki wytworzone na chropowatych powierzchniach wykazują często tendencję do występowania w nich porów. Natomiast grubsze warstewki oraz warstewki wytworzone na powierzchniach gład-

kich i błyszczących są mniej porowate. Roztwory do chromianowania zawierające zawieszane cząstki stałe dają powłoki o dużej porowatości, co w niektórych przypadkach może być powodem ogólnego zmniejszenia odporności korozyjnej [8].

Opór elektryczny. Według Muggiani [9] opór elektryczny dla bezbarwnych powłok chromianowych na cynku wynosi 50 $\mu\Omega$, a dla powłok o barwie oliwkowozielonej do ok. 2000 $\mu\Omega$. W przypadku chromianowania aluminium opór elektryczny powłok chromianowych wynosi ok. 1000 $\mu\Omega$ [10]. Ogólnie biorąc, wzrost oporu elektrycznego w wyniku wytworzenia na powierzchni metalu powłoki chromianowej jest stosunkowo niewielki i nie ogranicza możliwości stosowania chromianowania w przypadku większości zastosowań w przemyśle elektrycznym i elektronicznym [9].

Odporność na ścieranie. Powłoki chromianowe mają małą odporność na ścieranie, co jest ich poważną wadą. Dotyczy to zwłaszcza powłok grubszych — oliwkowych i zielonych — szczególnie gdy są one wilgotne. Po wysuszeniu odporność na ścieranie ulega znacznej poprawie.

Przeciwdziałanie tworzeniu się odcisków palców. Powłoki chromianowe bardzo skutecznie zabezpieczają przed tworzeniem się odcisków palców na powierzchniach wyrobów dotykanych często rękami (np. w czasie użytkowania lub montażu).

Odporność na działanie korozji. Wytworzenie powłok chromianowych na powierzchni metalu wpływa bardzo wyraźnie na przedłużenie czasu do wystąpienia zarówno korozji metalu powłoki (np. cynku), jak i metalu podłoża (np. stali) oraz przedłuża znacznie skuteczny okres ochrony metalu podłoża przez powłokę.

Zdolność łączenia powierzchni chromianowych z innymi metalami. Obecność powłok chromianowych może stwarzać pewne trudności przy lutowaniu i spawaniu. Mianowicie przy lutowaniu powierzchni chromianowanych nie można używać past żywicowych, gdyż powierzchnia chromianowana jest trudno zwilżalna oraz brak jest dobrego kontaktu metalu z metalem. Zastosowanie substancji kwaśnych do przygotowywania powierzchni przed lutowaniem usuwa te trudności całkowicie. Stosowanie kwaśnych topników przy montażu precyzyjnej aparatury elektronicznej jest niedopuszczalne. Przy spawaniu łukiem elektrycznym należy zastosować wyższe natężenie prądu lub wykonywać spawanie po

uprzednim mechanicznym usunięciu powłoki chromianowej.

Własności powłok chromianowych stosowanych jako podkład pod powłoki malarskie lub inne powłoki organiczne. Dzięki wytworzeniu powłoki chromianowej następuje przeważnie zwiększenie przyczepności powłoki organicznej do metalu podłoża i zarazem zwiększenie trwałości nałożonej powłoki, a ponadto dzięki małej grubości i szczelności powłok chromianowych następuje znaczne zmniejszenie absorpcji lakierów. We wszystkich przypadkach uzyskuje się korzyści natury ekonomicznej [11].

Bardziej szczegółowe dane dotyczące własności powłok chromianowych można znaleźć w książkach Biestka i Webera [12, 13] oraz w pracy Biestka [14].

Technologia chromianowania

Sposoby wytwarzania powłok chromianowych

Powłoki chromianowe mogą być wytwarzane metodą chemiczną (w większości przypadków) lub elektrochemiczną.

Wyroby przeznaczone do chromianowania zawieszają się na zawieszkach lub uchwytach, a w przypadku drobnych części umieszcza się je w odpowiednich koszach.

Oprócz zanurzania można w pewnych przypadkach nakładać roztwór na powierzchnię przez natrysk lub przez szczotkowanie za pomocą pędzla lub szczotki. Obie ostatnio wymienione metody nie dają jednak całkowicie zadowalających wyników i w związku z tym stosowane są w praktyce bardzo rzadko. Przyczyną tego są również trudności technologiczne, a w szczególności toksyczność chromianów (działanie na drogi oddechowe i skórę).

Operacje chromianowania mogą być wykonywane ręcznie, pół lub całkowicie automatycznie.

Kolejność operacji w procesie chromianowania

Ogólny przebieg czynności technologicznych w procesie chromianowania jest następujący:

- 1) przygotowanie powierzchni (oczyszczanie, odtłuszczenie),
- 2) płukanie w wodzie,
- 3) rozjaśnianie (w razie potrzeby),
- 4) płukanie,
- 5) zanurzanie w kąpeli do chromianowania,
- 6) płukanie w bieżącej wodzie,

- 7) rozjaśnianie warstewki (w razie potrzeby),
- 8) płukanie w bieżącej wodzie,
- 9) suszenie.

Przygotowanie powierzchni

Znaczej większości metali tworzących powłoki galwaniczne w ogóle się nie oczyszcza przed chromianowaniem, zwłaszcza że operację chromianowania wykonuje się bezpośrednio po osadzeniu powłoki galwanicznej i jej odfukaniu.

Bardzo duże znaczenie ma dokładne usunięcie z powierzchni alkaliów pozostających po wyjęciu z kąpeli galwanicznych, co polega na starannym płukaniu powłok po ich osadzeniu.

Powierzchnie metali nie poddawane bezpośrednio chromianowaniu wymagają bardzo dokładnego oczyszczenia i odtłuszczenia, które przeprowadza się przy użyciu konwencjonalnych metod. W przypadku obecności na powierzchni tlenków konieczne jest uprzednie ich usunięcie metodami chemicznymi i zaktywowanie powierzchni.

Proces chromianowania

Mieszanie kąpeli w czasie zanurzenia przedmiotów poddawanych obróbce nie jest wymagane. W niektórych przypadkach może się jedynie okazać korzystne lekkie wstrząsanie lub lekkie poruszanie zawieszkami z przedmiotami do chromianowania lub mieszanie sprężonym powietrzem.

Właściwą operację chromianowania wykonuje się najczęściej w temperaturze otoczenia (temp. 15—21°C). W przypadku wyższych lub niższych temperatur zachodzi konieczność chłodzenia lub ogrzewania kąpeli.

Najczęściej czas zanurzenia wynosi 10—20 s. W pewnych przypadkach czas ten może wynosić nawet do 3 min i więcej. Przy dłuższym czasie zanurzenia zwiększa się grubość powłok chromianowych i intensywność ich zabarwienia. Grubsze powłoki mają słabszą odporność na ścieranie.

Płukanie

Zarówno po operacji odtłuszczenia, jak też i po chromianowaniu należy powierzchnię dokładnie odfukać. Pozostałości roztworu do chromianowania obniżają odporność korozyjną otrzymywanych powłok chromianowych.

Płukanie należy przeprowadzić w czystej demineralizowanej wodzie. Najbardziej polecane jest dwukrotne płukanie w zimnej wodzie. Woda po ostatnim płukaniu nie powin-

na wykazywać żółtego zabarwienia. Niektórzy autorzy zalecają nawet 3-krotne płukanie, z tym że do trzeciej kąpieli zalecają dodawanie substancji zwilżającej przy jednoczesnym podwyższeniu, w dopuszczalnych granicach, temperatury kąpieli. Ten sposób płukania skraca znacznie czas suszenia. Należy unikać płukania na gorąco, powyżej 60°.

Rozjaśnianie powłok chromianowych

Roztwory stosowane do rozjaśniania powłok chromianowych, zdejmując częściowo barwne powłoki chromianowe, pogarszają tym samym ich własności ochronne. Proces rozjaśniania należy stosować tylko tam, gdzie jest to bezwzględnie konieczne, np. dla uzyskania pożądanego zabarwienia powierzchni.

Do rozjaśniania np. powłok chromianowych na cynku i kadmie stosuje się różne roztwory słabo kwaśne lub alkaliczne [2]. Po rozjaśnieniu należy przedmioty dokładnie opłukać w celu usunięcia z powierzchni alkaliów, których obecność wpływa bardzo niekorzystnie na własności otrzymanych powłok.

Suszenie

Suszenie przeprowadza się najczęściej w strumieniu powietrza nieco podgrzanego (do temp. 60°C), przepływającego z prędkością ok. 7—10 m/s. Powietrze to musi być suche i całkowicie wolne od zanieczyszczeń (zalecane jest stosowanie filtra do oczyszczania powietrza). Suszenie w wyższych temperaturach powoduje powstawanie bardziej kruchych, pękających powłok o znacznie obniżonej odporności korozyjnej.

Po wysuszeniu powłoka chromianowa ma już zazwyczaj odpowiednią twardość, niemniej jednak wzrost twardości następuje w okresie kilku dni.

Po wysuszeniu powłok chromianowych można na nie nakładać dodatkowo powłoki malarzkie lub pokrywać je warstwą smarów.

Metody usuwania powłok chromianowych

Powłoki chromianowe, których jakość nie odpowiada stawianym wymaganiom, można usuwać przez zanurzenie na kilka minut [2] w gorącym roztworze kwasu chromowego (200 g/l wody). Do tego samego celu można również stosować kwas solny.

Przed powtórным chromianowaniem wyroby należy wypłukać w kąpieli alkalicznej, a następnie dwukrotnie w wodzie.

Chromianowanie cynku i kadmu

Największe zastosowanie znalazł proces chromianowania cynku i kadmu. Obecnie wszystkie części pokrywane galwanicznymi powłokami cynkowymi lub kadmowymi powinny być następnie chromianowane.

Metody chromianowania cynku i kadmu są bardzo zbliżone. W związku z tym procesy chromianowania tych metali omówiono razem, z tym że zestawienie składów i parametrów pracy kąpieli do chromianowania podano oddzielnie dla każdego metalu.

W przypadku powłok galwanicznych operację chromianowania wykonuje się bezpośrednio po ostatnim płukaniu, po pokryciu ich powłokami w kąpielach galwanicznych. Odwodorywanie powłok, polegające na wygrzewaniu wyrobów w temperaturze ok. 200°C (w przypadku gdy wykonanie tej operacji jest konieczne), należy wykonywać bezwzględnie tylko przed chromianowaniem.

Powierzchnie cynkowane lub kadmowane nie poddawane chromianowaniu bezpośrednio po ich nałożeniu wymagają uprzedniej aktywacji polegającej na zanurzeniu w roztworze kwasu azotowego (0,5% obj.).

W przypadku chromianowania odlewów cynkowych oraz powłok cynkowych otrzymanych przez zanurzenie w roztopionym cynku (metodą ogniową) konieczne jest usunięcie warstewek tlenkowych powstałych na powierzchni wyrobów oraz oczyszczenie i odpowiednie przygotowanie powierzchni.

Najczęściej stosowane w tych przypadkach kąpiele są następujące:

	Odlewy cynkowe	Powłoki cynkowe otrzymane metodą ogniową
<i>Składniki kąpiel, g/l</i>		
węgiel sodowy	6	—
wodorotlenek sodowy	6	• 20
<i>Parametry pracy</i>		
temperatura, °C	90	65—70
czas zanurzenia, s	30—60	20—60

Po wyjęciu z kąpieli do oczyszczania i odtłuszczenia przedmioty płucze się, zobjętnia (np. w 1—2-proc. kwasie siarkowym lub fosforowym w czasie 15—30 s, w temperaturze otoczenia), po czym płucze dokładnie wodą i zanurza w kąpieli do chromianowania.

Najczęściej stosowane składniki i parametry pracy kąpieli do chromianowania cynku podano w tabl. 23-6, a dla kadmu w tabl. 23-7.

Chromianowanie elektrolitycznych powłok cynkowych zwiększa znacznie ich odporność

Tablica 23-6. Składniki i parametry pracy kąpeli do chromianowania cynku

Składniki kąpeli g/l	Czas za- nurzenia s	Tempe- ratura °C
Dwuchromian sodowy 200 Kwas siarkowy ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$), ml/l 6	10	15—25
Bezwodnik chromowy 100 Chlorek sodowy 25	10	15—25
Bezwodnik chromowy 30 Dwuchromian sodowy 200 Kwas siarkowy 12	12—20	15—25
Siarczan potasowo-chromowy 20 Kwas azotowy ($d = 1,42 \text{ g/cm}^3$), ml/l 6	10—40	15—25
Dwuchromian sodowy 200 Siarczan sodowy 10 (pH 1,2)	120—300	15—25

Tablica 23-7. Składniki i parametry pracy kąpeli do chromianowania kadmu

Składniki kąpeli g/l	Czas za- nurzenia s	Tempe- ratura °C
Bezwodnik chromowy 25 Siarczan magnezu 200	5—10	15—25
Dwuchromian sodowy 150 Bezwodnik chromowy 50 Kwas siarkowy 10	10—25	15—25
Bezwodnik chromowy 10 Dwuchromian sodowy 200 Kwas siarkowy 5	10—30	15—25
Bezwodnik chromowy 100 Chlorek sodowy 25	10—20	15—25

na tworzenie się tzw. *białej rdzy*. Wzrost odporności może być w przypadku prób przyspieszonych dwukrotny i większy, aż do kilkudziesięciokrotnego, a w przypadku badań w warunkach naturalnej korozji atmosferycznej — do kilkunastokrotnego, w zależności od zastosowanych kąpeli do chromianowania i warunków badań korozyjnych.

Chromianowanie opóźnia ponadto czas do wystąpienia pierwszych śladów korozji metalu podłoża (stali), zwiększając w ten sposób działanie ochronne powłok cynkowych lub kadmowych. W przypadku badań przyspieszonych zwiększenie to może być dla powłok cynkowych maksymalnie dziesięciokrotne, a w warunkach korozji atmosferycznej — dochodzi do dwukrotnego.

Biorąc pod uwagę barwę otrzymanych powłok chromianowych, należy stwierdzić, że powłoki o barwie żółtistozielonej do oliwkowozielonej wykazują większą odporność na korozję niż powłoki jasne, bezbarwne.

Wielu autorów podaje, że największą odporność korozyjną uzyskuje się przy zastosowaniu powłok chromianowych o barwie oliwkowozielonej (khaki). Powłoki te są w związku z tym stosowane powszechnie, szczególnie do ochrony sprzętu wojskowego.

Wyniki badań odporności korozyjnej powłok chromianowych na powłokach cynkowych i kadmowych omówione są w pracach wielu autorów [12—19].

Do najsilniej działających korodująco atmosfer naturalnych, zarówno w przypadku metalu powłoki jak i podłoża (stali), zalicza się atmosferę przemysłową, następnie morską, miejską; najsłabiej oddziałuje atmosfera wiejska.

Chromianowanie miedzi i jej stopów

Wśród stosowanych dotychczas, stosunkowo nielicznych w porównaniu z chromianowaniem cynku i kadmu, metod chromianowania miedzi i jej stopów, istnieją takie, które umożliwiają otrzymywanie zarówno warstewek cienkich, bezbarwnych jak i warstewek grubszych o lepszych własnościach ochronnych. Z przeprowadzonych ostatnio badań wynika możliwość otrzymywania stosunkowo grubych warstewek chromianowych na miedzi i jej stopach, zapewniających duży stopień odporności korozyjnej i dających się barwić przy pomocy barwników organicznych.

Typowe składki kąpeli i parametry pracy, stosowane do chromianowania miedzi i stopów miedzi, podano w tabl. 23-8.

Chromianowanie srebra

Procesy chromianowania srebra stosowane są głównie dla zwiększenia odporności powierzchni srebrnych i srebrzonych przed tworzeniem się nalotów spowodowanym głównie działaniem związków siarki występujących w atmosferze.

W praktyce jako powłoki przeciwdziałające tworzeniu się nalotu na powierzchni srebra mają znaczenie jedynie bardzo cienkie powłoki, które są całkowicie przezroczyste i bezbarwne.

Powłoki chromianowe na srebrze mogą być wytwarzane zarówno metodami chemicznymi, jak i elektrochemicznymi.

Składniki i parametry pracy kąpeli do chromianowania srebra metodami chemicznymi

Tablica 23-8. Składniki i parametry pracy kąpeli do chromianowania miedzi i stopów miedzi

Lp.	Składniki kąpeli	g/l	ml/l	Temperatura °C	Czas zanurzenia s
1	Dwuchromian potasowy	10		25	10—20
2	Kwas azotowy Kwas siarkowy Kwas solny Bezwodnik chromowy	20—100	20 80 1	18—25	10—20
3	Kwas azotowy Kwas siarkowy Kwas solny Bezwodnik chromowy	10—20	35 65 1	18—25	10—20
4*)	Bezwodnik chromowy Kwas siarkowy ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$)	150 180		18—25	30—80
5*)	Kwas siarkowy ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) Dwuchromian sodowy (lub bezwodnik chromowy) 20 g/l)	50 30		18—25	10—30
6*)	Dwuchromian sodowy Kwas siarkowy ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$)	180	6	18—25	10

*) W wyniku chromianowania w roztworach 4, 5, 6 uzyskuje się cienkie, niewidoczne powłoki, o słabych własnościach ochronnych; roztwory te oczyszczają i wyblyszczają powierzchnie.

Tablica 23-9. Składniki i parametry pracy kąpeli do chromianowania srebra

Lp.	Składniki kąpeli g/l	Temperatura kąpeli °C	Czas zanurzenia s	pH
1*)	Bezwodnik chromowy 0,5	95	180	2,5—5
2*)	Tiosiarczan sodowy 20 Chromian potasowy 20	20—95	180	7—10
3	Chromian potasowy 20 Cyjanek potasowy 2 Azotan srebra (jako Ag^+) 0,001 Wodorotlenek potasowy do ustalenia pH	90	300	12,2
4	Chromian potasowy 20 Węglan sodowy 40 Cyjanek potasowy 2	90	180	10,5
5	Dwuchromian potasowy 13 Wodorotlenek potasowy 5 Węglan sodowy 40 Cyjanek potasowy 1,0	90	180	9—10

*) W przypadku chromianowania elektrochemicznego temperatura wynosi 20—95°C, czas 3 min, a katodowa gęstość prądu 1—3 A/dm².

mi podano w tabl. 23-9. W przypadku metod elektrochemicznych stosuje się najczęściej podobne składniki kąpeli, napięcie wynosi 2—7

V, gęstość prądu 1—3 A/dm², a czas obróbki 1—5 min.

Metody chemicznego chromianowania na gorąco (temp. 95°C) dają we wszystkich przypadkach lepsze wyniki niż metody chromianowania chemicznego na zimno w tych samych kąpielach. Natomiast metody elektrochemiczne dają na ogół lepsze wyniki niż metody chemiczne.

Ogólny przegląd metod chromianowania srebra omawia w swych publikacjach Biesiek [20, 21].

Chromianowanie cyny

Chromianowanie cyny jest stosowane w celu zachowania połysku, przeciwdziałania zmianom barwy oraz w celu zachowania lutowności powierzchni. Niezależnie od tego powłoki chromianowane na cynie stosowane są również w przypadku blach białych zamiast powłok malarskich dla przeciwdziałania ciemnieniu siarczokowemu.

Do najczęściej stosowanych metod chromianowania powłok cynowych nałożonych na blachach stalowych, stosowanych do produkcji puszek konserwowych, zaliczany jest proces opracowany w Anglii, znany powszechnie pod nazwą Protectatin.

Powłoki uzyskane tą metodą zapobiegają zmianom barwy pod wpływem podwyższonej temperatury oraz w wyniku zetknięcia się ze

środkami spożywczymi zawierającymi siarkę; powłoki te zapewniają ponadto dodatkową ochronę w wilgotnych atmosferach.

Typowy (nie podlegający patentowi) skład kąpieli do chromianowania metodą Protectatin oraz modyfikacji tej metody jest następujący:

	Kąpiele	
	metoda Protectatin	metoda Protectatin zmodyfikowana
<i>Składniki kąpeli, g/l</i>		
chromian sodowy	3	2,8
wodorotlenek sodowy	10	11
substancja zwilżająca (np. Teepol)	2	2
<i>Parametry pracy</i>		
pH kąpeli	11—12	11—12
temperatura kąpeli, °C	90—95	90—95
czas zanurzenia, s	3—5	3—5

Chromianowanie wykonuje się w zbiornikach stalowych. Części metalowe, które ulegają zetknięciu z cyną w czasie wykonywania chromianowania, powinny być cynowane lub izolowane.

Podane czasy zanurzenia 3—5 s odnoszą się do czystej powierzchni metalicznej, natomiast w przypadku powierzchni zanieczyszczonych czasy te są nieco dłuższe.

Kąpiel do chromianowania może być stosowana również w temperaturze poniżej 90°C z tym jednak, że zachodzi wówczas konieczność przedłużenia czasu zanurzenia. Konieczne jest dokładne płukanie i ostrożne suszenie ze względu na kruchość świeżo wytworzonej powłoki chromianowej.

Dla uzyskania dodatkowej ochrony powierzchnie chromianowane można naoliwiać lub pokrywać powłokami lakierowymi, jak np. w przypadku cynowanej elektrolitycznie blachy stosowanej do produkcji puszek konserwowych.

Wyniki badań powłok chromianowych na powłokach cynowych podał Britton [22].

Chromianowanie aluminium

Procesy chromianowania aluminium zyskały, szczególnie ostatnio, szerokie uznanie i są pod wieloma względami dużym ulepszeniem w porównaniu z innymi rodzajami obróbki chemicznej, które poza tym, że są stosunkowo czasochłonne, wymagają dodatkowych instalacji elektrycznych oraz użycia energii elektrycznej.

W skład powłok chromianowych na aluminium wchodzi również kompleksowe połą-

czenia chromu. Grubość otrzymywanych powłok wynosi 0,25 μm. Dokładne składy kąpeli do chromianowania aluminium są opatentowane; w większości przypadków za granicą są sprzedawane gotowe sole. Dotychczas stosowane kąpiele nie wykazują zdolności polerowania aluminium. Powłoki mogą być bezbarwne oraz o barwach od żółtej do brązowej w zależności od składu stopu, rodzaju stosowanej kąpeli i czasu zanurzenia oraz pH roztworu. Grubszym powłokom można nadawać różne barwy.

Odporność korozyjna powłok chromianowych jest w niektórych przypadkach lepsza niż warstewek otrzymywanych przez oksydowanie anodowe. Odporność korozyjna chromianowanych stopów aluminium zależy od ich składu i zmienia się w ten sam sposób jak odporność stopów nie poddawanych obróbce. Odporność korozyjna jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości żelaza i miedzi w stopach.

Składniki i parametry pracy kąpeli do chromianowania aluminium podano w tabl. 23-10.

Tablica 23-10. Składniki i parametry pracy kąpeli stosowanych do chromianowania aluminium i stopów aluminium

Lp.	Składniki kąpeli i g/l	Temperatura °C	Czas zanurzenia min	pH
1	Bezwodnik chromowy 3—7 Dwuchromian sodowy lub potasowy 3—6 Fluorek potasowy 0,5—1	30—35	2—5	1,2—1,8
2	Bezwodnik chromowy 3,5—4 Dwuchromian sodowy 3,0—3,5 Fluorek sodowy 0,3	30	3	1,5
3	Bezwodnik chromowy 5 Dwuchromian sodowy 7 Fluorek sodowy 0,6	30—35	2—3	1,8
4	Dwuchromian amonowy 10—350 Kwas fluorowodorowy 0,25—11	1—5	—	poniżej 3
5	Węglan sodowy 20 Dwuchromian potasowy 10	65	20	5—6

Metody badania powłok chromianowych

Do stosowanych metod badań własności powłok chromianowych zalicza się

- 1) ocenę wyglądu zewnętrznego,
- 2) sprawdzanie obecności powłoki chromianowej (tylko w przypadku powłok bezbarwnych),
- 3) badanie odporności powłoki chromianowej na ścieranie,
- 4) badanie odporności korozyjnej na działanie obojętnej mgły solnej.

Badania grubości powłok chromianowych się nie przeprowadza.

Ze względu na to, że proces osadzania i twarzenia powłok chromianowych zachodzi najintensywniej w okresie najbliższych kilkunastu godzin po wytworzeniu powłoki, wszystkie badania związane z własnościami powłok chromianowych (z wyjątkiem badań wyglądu zewnętrznego) należy wykonywać dopiero po upływie co najmniej 24 h od chwili wytworzenia powłoki.

Przegląd metod badań powłok chromianowych na cynku i kadmie podali Geduld [23] oraz Eppensteiner i Jenkins [24].

Normalizacja w zakresie powłok chromianowych

Wymagania dotyczące powłok chromianowych na cynku i kadmie określa PN-68/H-97018. Powłoki ochronne niemetalowe. Konwersyjne powłoki chromianowe. W normie są podane wymagania techniczne dotyczące powierzchni wyrobu przed wytworzeniem powłoki chromianowej i po jej wytworzeniu, odporności powłoki na ścieranie, odporności korozyjnej na działanie mgły solnej oraz sposoby wykonywania tych badań.

Wymagania dotyczące konwersyjnych powłok chromianowych na aluminium i metod ich badań są podane w PN-83/H-97013 Ochrona przed korozją. Konwersyjne powłoki chromianowe na aluminium.

Powłoki chromianowe na innych metalach nie są dotychczas w Polsce przedmiotem normalizacji.

Wśród norm międzynarodowych ISO istnieją trzy normy dotyczące powłok chromianowych na powłokach cynkowych i kadmowych:

- ISO 4520-1981 Chromate treatment of coatings of zinc and cadmium.
- ISO 3613-1980 Chromate conversion coatings of zinc and cadmium. Test methods.
- ISO 3892-1980 Conversion coatings on metallic materials. Determination

of coating mass per unit area. Gravimetric methods.

W Stanach Zjednoczonych istnieją dwie normy (ASTM) dotyczące zagadnień chromianowania:

- ASTM B 201-68 Testing chromate coatings of zinc and cadmium surfaces.
- ASTM B 449-67 Chromate treatments of aluminium. Recommended practice.

W Republice Federalnej Niemiec ustanowiono w ostatnich latach

- DIN 50941-1979 Chromatieren von galvanischen Zink und Kadmiüberzügen. Richtlinien, Kurzversuchen und Prüfmethode.

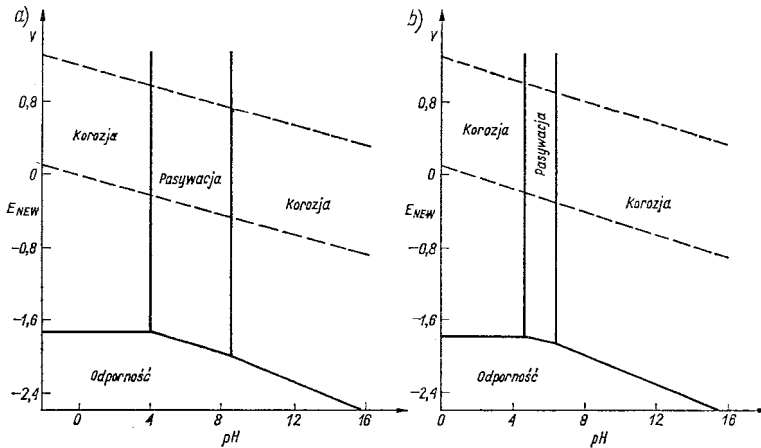
Literatura

1. Woldt G.: *Metalloberfläche* 1964, 18, 102.
2. Silman H.: *Chemical and electroplated finishes*. London. Chapman and Hall 1952.
3. Williams L. F. G.: *Surface Technology* 1976, 4, 355.
4. Van de Leest R. E.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1978, 56, 51.
5. David G.: *Galvano-Organ* 1974, 442, 237.
6. Williams L. F. G.: *Plating* 1972, 12, 931.
7. Schulz W. D., Kassner W.: *Galvanotechnik* 1980, 71, 126.
8. Ropper M. E.: *Metal Finishing J.* 1968, 14, 320.
9. Muggiani E.: *Galvano-Technica* 1967, 18, 48.
10. Becker J. J.: *J. Electrochem. Soc.* 1970, 117, 1211.
11. Biestek T.: *Chromianowanie metali w celu ochrony przed korozją*. Warszawa. WEMA 1970.
12. Biestek T., Weber J.: *Powłoki konwersyjne*. Warszawa. WNT 1968.
13. Biestek T., Weber J.: *Electrolytic and chemical conversion coatings*. Redhill. Portcullis Press 1976.
14. Biestek T.: *Prace IMP* 1956, 5 (19) 39.
15. Beyer K.: *Galvanotechnik* 1979, 70, 1193.
16. Beyer K.: *Galvanotechnik* 1980, 71, 121.
17. Beyer K., Röder W.: *Metalloberfläche* 1979, 33, 530.
18. Van de Leest R. E.: *Werkst. u. Korros.* 1978, 29, 648.
19. Paatsch W.: *Galvanotechnik* 1978, 69, 3.
20. Biestek T.: *Blut. IMP* 1969, 17 (84) 1.
21. Biestek T.: *Jahrbuch Oberflächentechnik* 1970, 26, 220.
22. Britton S. C.: *Britt. Corr. J.* 1975, 10, 85.
23. Geduld H.: *Metal Finishing* 1976, 74, 46.
24. Eppensteiner E. W., Jenkins M. R.: *Metal Finishing* 1975, 73, 29.

d. Anodowanie i barwienie aluminium

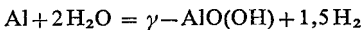
Proces anodowania

Glin jest metalem bardzo reaktywnym, jego potencjał normalny wynosi — 1,69 V i w związku z tym powinien reagować gwałtownie z wodą, podobnie jak np. sól. W rzeczy-



Rys. 23-7. Teoretyczne warunki korozji i pasywności glinu w temp. 25°C: a) przy utworzeniu warstewki hydrargillitu $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, b) przy utworzeniu warstewki bemitu $Al_2O_3 \cdot H_2O$ [22]

wistości jednak pokrywa się on na powietrzu natychmiast powłoką tlenkową i nie dochodzi do wspomnianej gwałtownej reakcji z wodą. Warstewka ochronna powstająca na powierzchni metalu bezpośrednio po odsłonięciu ma grubość ok. 0,001–0,002 μm i w ciągu kilku następných tygodni ulega pogrubieniu do ok. 0,005 μm , po czym jej wzrost ustaje. Stwierdzono [1–5], że warstewka ta składa się przede wszystkim z bemitu powstającego wg reakcji



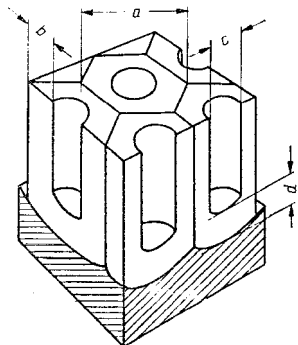
Reakcja ta zachodzi szczególnie łatwo w temperaturze powyżej 75°C i można ją przyspieszać przez dalsze podwyższanie temperatury. Powłoki otrzymane tą metodą (bemitowanie) mogą osiągać grubość do 2 μm ,

jednak powłoki o grubości poniżej 1 μm są już do niektórych celów (np. przed malowaniem) wystarczające. Wiele anionów (SiO_3^{2-} , SO_4^{2-}) hamuje wzrost warstewki w istotny sposób; dodatek amin lub amidów działa w kierunku przeciwnym [7].

Jak wynika z wykresu termodynamicznego dla układu Al/Al_2O_3 podanego przez Pourbaix [22], glin pomimo ujemnego potencjału nor-

Tablica 23-11. Wielkość i liczba porów w powłoce w zależności od parametrów pracy kąpieli [8, 9]

Kąpiel	Wielkość (średnica) poru μm	Napięcie V	Liczba porów na mm^2 min
Kwas fosforowy (4-proc.), temp. 24°C	0,0033	20	190
		40	80
		60	40
Kwas szczawiowy (2-proc.), temp. 24°C	0,0017	20	360
		40	120
		60	60
Bezwodnik chromowy (3-proc.), temp. 38°C	0,0024	20	220
		40	80
		60	40
Kwas siarkowy (15-proc.), temp. 10°C	0,0012	15	770
			520
			280



Rys. 23-8. Model powłoki tlenkowej na aluminium wg Kellera i Huntera [9]
a — wielkość komórki, b — grubość ścianki komórki, c — średnica poru, d — warstewka zaporo-

malnego pokrywa się pasywowującą warstewką tlenku, trwałą w zakresie pH 4—9 (rys. 23-7). Warstewka ta wytworzona sztucznie jest trwalsza (rys. 23-7a) niż utworzona w sposób naturalny (rys. 23-7b). W wyniku procesu technologicznego anodowania należy liczyć się z powstawaniem struktury hydrargilitu [22].

Anodowe oksydowanie polega na dalszym wytwarzaniu powłoki tlenkowej na aluminium, przy czym wzrost jej grubości jest regulowany parametrami procesu technologicznego. Stwierdzono, że na początku utleniania anodowego aluminium powstaje stosunkowo cienka i bardzo twarda warstewka zaporowa, na której wyrastają sześciokątne słupy [8, 9] w środku puste (rys. 23-8). Wielkość tych pustych przestrzeni albo porów decyduje w istotnym stopniu o jakości powłoki. Stwierdzono, że nie zależy ona od napięcia formowania, a jedynie od rodzaju stosowanej kąpieli. Grubość warstewki zaporowej i grubość ścianek porów zależy przede wszystkim od napięcia elektrolizy.

W tablicy 23-11 podano zależność rozmiarów porów od parametrów kąpieli [8, 9]. Jak widać, dla każdej kąpieli podwyższanie napięcia powoduje zmniejszanie liczby porów.

Wpływ dodatków stopowych na proces anodowania [3]

Magnez jeżeli znajduje się w roztworze stałym, nie wpływa na wygląd powłok tlenkowych, ponieważ współczynnik załamania światła przez jego tlenek jest bliski wartości dla Al_2O_3 . Jednak przy większych zawartościach (ok. 5%) obróbka cieplna stopu może już nie być skuteczna do całkowitego usunięcia zmętnienia powłoki na nim wytworzonej. Wpływ ujednorodnienia materiałów (homogenizacja) blachy zawierającej 6,32% Mg, 0,30% Mn, 0,12% Si wykazali Brenner i Vogel [10], stosując następujące sposoby obróbki przed anodowaniem w H_2SO_4 :

1) blacha miękka, struktura niejednorodna z równomiernie rozdzielonymi wytrąceniami fazy β — po anodowaniu czarna,

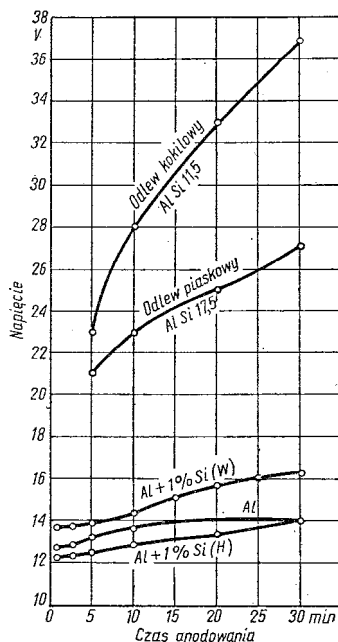
2) blacha wyżarzona przez 6 h w temp. 290°C — po anodowaniu brązna,

3) blacha homogenizowana wyżarzona przez 3 h w temp. 460°C i ochłodzona, struktura jednorodna — po anodowaniu jasnosrebrzysta.

Jak wynika z powyższego, struktura stopu Al-Mg ma istotny wpływ na wynik anodowania.

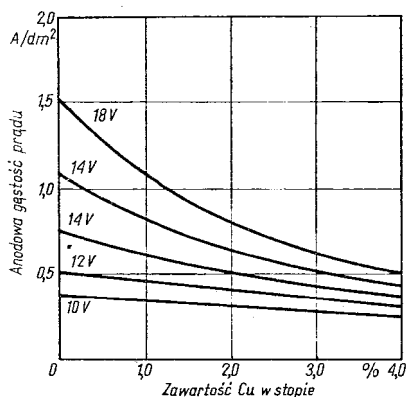
Mangan rozpuszcza się w aluminium tylko nieznacznie w temperaturze eutektycznej 658,5°C — 1,82%, ale w temp. 500°C już tylko 0,36% i dlatego przy odpowiednim homogenizowaniu wpływ tego składnika na przezroczystość i barwę jest nieznaczny. Gdy homogenizacja jest niewystarczająca, może nastąpić lekkie zażółcenie powłoki tlenkowej, a nawet plamy. Składnik ten wywiera jednak wyraźnie szkodliwy wpływ (przy zawartości ponad 0,1%), gdy występuje w stopach Al-Mg, szczególnie gdy równoczesna zawartość magnezu dochodzi do 2—3%.

Krzem rozpuszcza się w aluminium w temperaturze eutektycznej (577°C) w ilości 1,6%, zatem niewielkie ilości tego składnika, występujące np. w aluminium 99,5%, można łatwo utrzymać w roztworze stałym, stosując odpowiednią obróbkę cieplną. Przykładowo nie zawierające Mn stopy AlMgSi 0,5 i AlMgSi 0,8 anodują się dobrze, powłoka tlenkowa jest jasna i przezroczysta do zawartości 1% Si, nawet gdy struktura wykazuje duże niejednorodności. Przy większych od 3% zawartościach Si powłoki są coraz bardziej zabarwione, co wykorzystuje się w celu uzyskiwania szarych odcieni (AlSi5). Przy dalszym zwiększaniu zawartości Si otrzymuje się po-



Rys. 23-9. Wpływ zawartości Si lub sposobu odlewania na napięcie anodowania potrzebne do utrzymania gęstości prądu 1 A/dm² [11]
W — żarzone, H — homogenizowane

włoki ciemnoszare, czarne lub fioletowe. W praktyce jednak stosunkowo trudno jest utrzymać jednolitość barwy powłok wytworzonych na siluminach. Należy zauważyć, że podczas anodowania stopów z krzemem trzeba podwyższyć napięcie (rys. 23-9).



Rys. 23-10. Wpływ zawartości miedzi w stopie na gęstość prądu przy różnych napięciach [12]

Tablica 23-12. Zachowanie się różnych niejednorodności strukturalnych stopów aluminiowych podczas anodowania [11]

Składnik stopu	Kąpiel		
	kw. siarkowy	kw. chromowy	kw. szczawowy
Si	S	S	S
Pb	S	—	S
MnAl ₂	S	—	S
FeAl ₃	S/R	R	S
CuAl ₂	R	R	S
MgZn ₂	sR	R	sR
Mg ₂ Si	sR/S	R	R
Al ₃ Mg ₂	sR	R	S
Zn ₃ Al ₂	S	R	—
CrAl ₇	R	R	—
NiAl ₃	R	R	—
βAlMg	R	R	—
AlCrFe	S	S	—
AlCuMg	R	R	—
AlCuNi	R	R	—
AlFeMn	R	R	—
αAlCuFe	R	R	—
βAlCuFe	R	R	—
αAlFeSi	R	R	—
AlCuFeMn	S	S	—
Al ₂ Mg ₃ Zn ₃	sR	R	sR

S — słabe utlenianie, R — rozpuszczanie, sR — szczególnie szybkie utlenianie.

Cynk w stopach typu Al-Zn-Mg nie wpływa w sposób istotny na wygląd i jakość powłok, nawet gdy zawartość jego waha się w granicach 3—6%. Powłoki uzyskane na takich stopach, jednak w nieobecności miedzi są lekko szare; przy czym napięcie elektrolizy dla tej samej gęstości prądu (2 A/dm²) jest niższe (11 V) niż dla czystego aluminium (14 V). Wpływ małych zawartości Zn w aluminium rafinowanym, 99,9% Al, jest niezauważalny po wybłyszczeniu i anodowaniu.

Miedź występuje zwykle razem z innymi dodatkami, jak Mg, Si, Mn itd. i dlatego trudno jednoznacznie określić wpływ tego składnika. Ogólnie zawartość miedzi wpływa na powstawanie powłok zabarwionych i to od barwy złocistej do szarej i brunatnej. Mogą powstawać również plamy, a twardość powłoki tlenkowej ulega zmniejszeniu. Jak wynika z wykresu na rys. 23-10, ze wzrostem zawartości miedzi w stopie przy tym samym napięciu uzyskuje się coraz mniejsze gęstości prądu [12].

Ogólnie należy stwierdzić, że obecne w stopach niejednorodne składniki mogą podczas anodowania zachowywać się różnie, tj. mogą się rozpuszczać łatwiej lub trudniej od fazy sąsiadującej lub pozostawać bez zmian. Brace podaje [7] za Fisherem i wspólnymi [11] charakterystykę różnych niejednorodnych składników stopów aluminium (tabl. 23-12).

Na podstawie danych z tabl. 23-12 można sobie wyrobić pogląd na wpływ wymiennych w niej faz występujących jako niejednorodności stopu aluminiowego. Korzystanie z tej tablicy wymaga jednak pewnej ostrożności, ponieważ zachowanie się tych faz zależy jeszcze od warunków anodowania.

Typy kąpeli i technologie anodowania

Klasyfikacja kąpeli do anodowania

Kąpiele można sklasyfikować według ich agresywności w stosunku do powłoki tlenkowej następująco:

1. Kąpiele agresywne, o słabej zdolności rozpuszczania, np. kwas cytrynowy, umożliwiające otrzymywanie nieporowatych powłok cienkich (ok. 1—2 μm).

2. Kąpiele o średniej zdolności rozpuszczania powłoki, np. kwas siarkowy, który przenika do powłoki, powiększa pory i reagując z ich częścią denną powoduje ich pogłębianie. Po upływie pewnego czasu w kąpielach tych ustaje wzrost grubości powłoki.

3. Kąpiele o dużej zdolności rozpuszczania, rozpuszczające tak szybko wytwarzaną ano-

dową powłokę, że nie można otrzymać dobrej, porowatej, dającej się barwić warstwy tlenkowej.

Kąpiele słabo agresywne

Kąpiele te stosowane są przede wszystkim do tzw. formowania warstw zaporowych, odznaczających się wysokim napięciem przebicia.

Skład kąpielii A i warunki pracy przy napięciu 540 V są następujące:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,055—0,08%
H_3BO_3	4,5—5,5%
H_2O	reszta
temperatura	25°C

Przy napięciu 13 V do formowania wstępnego stosuje się kąpiel B

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1,9—2,1%
kwasy cytrynowy	0,9—1,1%
woda demineralizowana	reszta
temperatura	30°C

a do formowania powtórnego kąpiel C

kwasy borowy	600 g
glikol etylenowy	800 g
amoniak (26-proc.)	151 g
temperatura	30°C

Wytwarzanie powłoki tlenkowej prowadzi się na folii o bardzo dużej czystości, tj. 99,99% Al, wytrawionej (najczęściej) elektrolitycznie w celu rozwinięcia powierzchni. Po wytrawieniu prowadzi się bemitowanie w wodzie demineralizowanej w temp. 80—100°C przez 10 min, a następnie suszy i formuje, stosując kąpiel A i doprowadzając napięcie do 540 V (dla kondensatorów wysokonapięciowych) przy gęstości prądu 625 mA/dm². Po uzyskaniu napięcia szczytowego przerywa się dopływ prądu. Następnie ponownie podnosi się napięcie do wartości 540 V i utrzymuje się do momentu spadku gęstości prądu do wartości 30 mA/dm², po czym przerywa się dopływ prądu na 2 min. Po tym czasie (w którym następuje rozładowanie) ładuje się ponownie prądem o gęstości 300 mA/dm² do napięcia 540 V. Napięcie to należy utrzymywać przy stopniowym obniżaniu gęstości prądu do 30 mA/dm². Proces formowania uważa się za zakończony, jeżeli czas trwania operacji obejmującej ładowanie do 540 V i spadek gęstości prądu do 30 mA/dm² nie przekracza 60 s. W przypadku czasu dłuższego należy operację powtórzyć.

Formowanie powłoki przy niskim napięciu przeprowadza się bez poprzedniego bemitowania. Przed formowaniem aluminium płucze się w wodzie demineralizowanej i poddaje

elektrolizie w kąpielii B przy gęstości prądu 120 mA/cm², doprowadzając napięcie do 13 V. Parametry te utrzymuje się przez 15 min.

Formowanie wtórne po wypłukaniu i wysuszeniu prowadzi się w kąpielii C, doprowadzając do napięcia 8 V i utrzymując je przez 15 min.

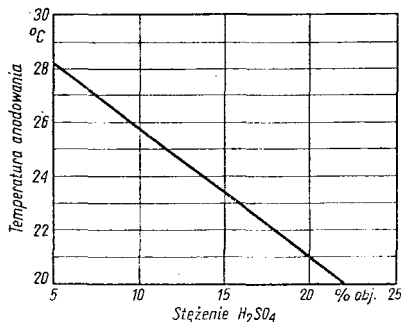
Kąpiele średnio agresywne

Są to najbardziej popularne kąpiele. Zalicza się do nich roztwory kwasu siarkowego, chromowego i szczawiowego. Z kąpielii tych najszersze stosowany jest roztwór kwasu siarkowego. W celu intensyfikacji i rozszerzenia dopuszczalnych granic temperatur można dodawać do tej kąpielii jeszcze kwas szczawiowy.

Kąpiel otrzymaną z CrO_3 stosuje się w przemyśle lotniczym ze względu na to, że w zagłębieniach powierzchni trudnych do całkowitego wypłukania nie pozostaje żaden czynnik korodujący, a przeciwnie — lekko pasywujący.

Kąpiel z kwasu szczawiowego stosuje się rzadziej, przede wszystkim tam, gdzie požądane są powłoki o mniejszej ścieralności i dopuszczalny jest nieco gorszy wygląd. Z kąpielii tych otrzymuje się powłoki mniej przezroczyste i często lekko zabarwione, co jednak nie przeszkadza w stosowaniu ich do niektórych okładzin w budownictwie.

Kąpiel z kwasu siarkowego. Kwas siarkowy jest najczęściej stosowaną i najtańszą kąpielą do anodowania, a powłoki wytwarzane w jego roztworach wodnych (zwykle 150—180 g/l) są przezroczyste i twarde oraz łatwo dają się barwić. Poza tym roztwory H_2SO_4 mają wysoką przewodność elektryczną (maksymalną przy 320 g/l) i nie wymagają stosowania zbyt wysokich napięć. Gęstość prądu waha się w granicach 1—2 A/dm² przy na-



Rys. 23-11. Zależność temperatury anodowania od stężenia kwasu siarkowego [14]

pięciu 12–20 V w zależności od rodzaju stopu. Ogólnie biorąc, w przypadku kąpeli z H_2SO_4 należy dążyć do pracy w możliwie niskiej temperaturze, przy czym warunki należy dobrać wg wykresu na rys. 23-11. Ze względu na to, że na szybkość wzrostu grubości powłoki mają wpływ wszystkie parametry, trudno ściśle ustalić tę zależność. Praktycznie przyjmuje się, że do wytworzenia powłoki o grubości 1 μm na powierzchni 1 dm^2 potrzeba 0,042–0,049 A·h. Jak już wspomniano, temperatura kąpeli ma istotne znaczenie w procesie anodowania (rys. 23-11) i dlatego trzeba odprowadzać wywiązujące się ciepło Joule'a oraz ciepło reakcji egzotermicznej



Do tego celu najczęściej stosuje się chłodzenie wodne z przepływem (l/h) obliczonym ze wzoru [13]

$$\frac{12 \cdot \text{zainstalowane natężenie prądu (A)}}{18 - \text{temp. wody } (^{\circ}C)}$$

Chłodzenie to realizuje się zwykle za pomocą węzownic ołowianych o powierzchni (m^2) obliczonej ze wzoru [13]

$$\frac{12 \cdot \text{zainstalowane natężenie prądu (A)}}{250 \left(21 - \frac{18 + \text{temp. wody } (^{\circ}C)}{2} \right)}$$

W celu dobrego odprowadzania ciepła szczególnie z powierzchni, przy której zachodzi egzotermiczna reakcja utleniania glinu, niezbędne jest mieszanie sprężonym (odolwionym) powietrzem pod ciśnieniem 19,6 kPa na każdy metr głębokości wanny, w ilości 12 m^3 na 1 m^2 powierzchni kąpeli. Obciążenie prądowe może wynosić maksymalnie 0,33 A na 1 l.

W miarę upływu czasu kąpiel wzbogaca się w siarczan glinowy, którego stężenie nie powinno przekraczać wartości podanych na wykresie zamieszczonym na rys. 23-12. Przy przekroczeniu iloczynny rozpuszczalności za-

czynna on krystalizować i kąpiel należy wymienić na świeżą, pozostawiając jednak jej 5–10%, co eliminuje potrzebę pracowania nowej kąpeli.

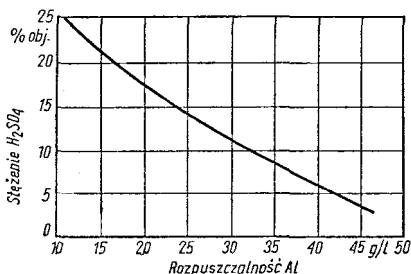
Zanieczyszczenia kąpeli do anodowania mogą powodować spadek odporności korozyjnej powłok, przy czym miedzi nie powinno być więcej niż 0,125 g/l, a żelaza ponad 5 g/l. Bardzo szkodliwy jest wpływ chlorków, a gdy stężenie ich (w przeliczeniu na NaCl) przekracza 0,2 g/l, mogą pojawiać się duże wżery [15].

Na zakończenie należy stwierdzić, że pomimo stosowania optymalnych parametrów dla każdego typu stopu aluminium istnieje określona, maksymalna grubość powłoki, którą można uzyskać w możliwie niskiej temperaturze, przy maksymalnej gęstości prądu i intensywności mieszania, ponieważ wielkość każdego z tych parametrów jest ograniczona. W praktyce anodowania ochronno-dekoracyjnego (20–30 μm) nie dochodzi się jednak do tych grubości, zagadnienie to występuje dopiero przy anodowaniu twardym.

Anodowanie twarde jest procesem wytwarzania powłok na aluminium charakteryzujących się dużą odpornością na ścieranie, twardością dochodzącą do ok. 600 kG/mm^2 i grubością nawet powyżej 100 μm .

O ile pierwotnie powłoki grube usiłowano wytwarzać w roztworach kwasu szczawowego, obecnie prawie wyłącznie stosuje się do tego celu roztwory H_2SO_4 . Jak już wspomniano, dla każdego stopu istnieje pewna graniczna grubość powłoki warunkowana tym, że szybkość jej wzrostu w pewnym momencie, gdy osiągnie ona grubość krytyczną, równa się szybkości chemicznego rozpuszczania w kąpeli. Czym grubsza jest powłoka, tym oczywiście większy stawia opór płynącemu prądowi, a więc dla umożliwienia jego przepływu trzeba przykładać coraz wyższe napięcie. Gdy dysponuje się źródłem prądu o niezbyt wysokim napięciu, zwiększenie prądu spada, a więc maleje i szybkość wytwarzania powłoki. Opisany wzrost oporu elektrycznego powłoki wywołuje ogrzewanie się przedmiotu anodowanego oraz przestrzeni przyanodowej, co z kolei przyspiesza reakcję rozpuszczania powłoki.

Jak z opisanej analizy zjawiska wynika, wytworzeniu grubych powłok sprzyja obniżenie temperatury kąpeli, zmniejszenie jej agresywności, obniżenie napięcia i podwyższenie gęstości prądu anodowania. Warunki te osiąga się w metodzie systemu M.H.C. (Martin Hard Coat), w której stosuje się roztwór H_2SO_4 (165 g/l w temp. 0°C, przy



Rys. 23-12. Rozpuszczalność glinu w roztworze H_2SO_4 w temp. 15,5°C

gęstości prądu 2—2,5 A/dm²). Początkowe napięcie 25—30 V podwyższa się stopniowo do 40—60 V. Szybkość narastania powłoki przy takich parametrach jest liniowa i wynosi ok. 0,6 μm/min. Według tej technologii można otrzymywać powłoki o grubości do 150 μm.

W przypadku gdy pożądane są powłoki o mniejszej grubości, tj. 25—50 μm, można pracować w temp. 8—10°C.

Istnieje kilka wariantów technologicznych, wg których stosuje się kwas o mniejszym stężeniu i temperatury niższe od zera oraz prąd zmienny, co umożliwia pracę przy większych gęstościach prądu i wytwarzanie powłok na stopach aluminium zawierających metale ciężkie.

Ze względu na omówiony szkodliwy wpływ wywiązywania się ciepła przy powierzchni przedmiotów anodowanych bardzo istotne jest intensywne mieszanie podczas anodowania. W celu otrzymania powłok o dużej twardości często trzeba stosować wymienniki ciepła [3b] i chłodziarki freonowe. Na przykład w jednym z zakładów amerykańskich [16] użyto do tego celu w wannie o pojemności 2100 l dwie wężownice o długości 27,36 m i przekroju 34 mm odprowadzające 1263·10⁶ J/h i chłodzące kąpiel od temp. 82 do 10°C przez 32 min. W instalacjach tego typu odprowadza się zwykle ok. 105 000 J na 1 A płynącego prądu [17].

Kąpiel z kwasu szczawowego. Kąpiele tego typu wprowadzono w Japonii, a później w Niemczech [3b], jednak wskutek swej stosunkowo wysokiej ceny nie przyjęły się one tak szeroko jak kąpiele z kwasu siarkowego.

Pomimo wysokiej ceny kwasu szczawowego (technicznego) kąpiele zawierające ten kwas są jeszcze dziś stosowane do specjalnych celów, np. gdy trzeba osadzić grubsze (do 60 μm) powłoki odporne na ścieranie, albo gdy trzeba wytworzyć powłokę o barwie od jasnego mosiądzu do ciemnego brązu, odporną na działanie światła, lub gdy anodowaniu poddaje się oprócz aluminium jeszcze i inne tworzywa wrażliwe na agresywność kąpeli. Trzeba jednak stwierdzić, że stosując kąpiele z kwasem szczawowym trudno jest otrzymać tak przezroczyste powłoki, jak w roztworach kwasu siarkowego.

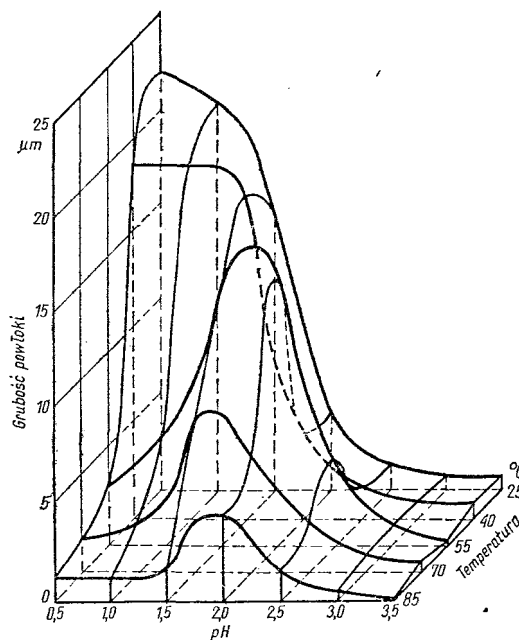
Jako kąpiel stosuje się kwas szczawowy techniczny, przy czym są to 3—10-proc. roztwory wodne.

Warunki pracy wynikają z wykresu Hübnera (rys. 23-13); wydajność utlenienia, podobnie jak i w przypadku H₂SO₄, spada ze wzrostem temperatury kąpeli. Ze zwiększeniem pH (w temperaturach podwyższonych)

krzywa przechodzi przez maksimum. Optimum na tym wykresie leży w obszarze 1,5—2,5 pH. Dla niższych temperatur (25—40°C) korzystniejszy jest zakres pH 0,5—1,0, co odpowiada zawartości ok. 3—8% kwasu szczawowego.

Anodowanie można prowadzić przy pomocy prądu stałego, zmiennego lub stałego ze składową zmienną. Warunki pracy szczegółowo zbadał Jenny [7]; jak wynika z jego prac, doprowadzając prąd stały łatwiej można uzyskać powłoki grubsze.

W celu otrzymania zabarwionych powłok o znacznej grubości można stosować proces dwuetapowy, tj. najpierw anodować przy pomocy prądu zmiennego zgodnie z warunkami podanymi w tabl. 23-13, a następnie pogru-



Rys. 23-13. Wpływ zmian temperatury i pH kąpeli z kwasu szczawowego na grubość wytworzonej powłoki na 99,5%Al [3b]

biać przy stosowaniu prądu stałego (tzw. proces WGX). Oba etapy procesu prowadzi się w temp. 20°C lub częściej w temp. 35°C. Przy obróbce prądem stałym stosuje się napięcie ok. 32 V, a przyrost grubości powłoki w takich warunkach (100 g kwasu szczawowego na 1 l) jest prawie stały i wynosi 0,35 μm/min.

Kąpiel szczawianowa, podobnie jak i kąpiele z H₂SO₄, jest bardzo wrażliwa na obecność chlorków. Stężenie Cl⁻ w kąpeli nie

Tablica 23-13. Parametry wytwarzania powłoki na aluminium w roztworach kwasu szczawiowego przy pomocy prądu o okresowo zmieniającym kierunku

Barwa powłoki tlenkowej	Czas obróbki min	Grubość powłoki μm	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Napięcie V
Niklu	30	3	30	30
Nowego srebra	30	5	30	50
Mosiądzu	50	9	30	50
Brązu	60	15	30	60

może przekraczać 20 mg/l, a w obecności jonów Fe^{3+} już 4 mg/l wywołują powstawanie wżerów. Zjawisko to występuje jednak tylko przy obróbce prądem stałym.

Zużycie kwasu szczawiowego określa ilość elektryczności zużytej do osadzenia powłoki. Można przyjąć [3b], że na 1 A·h należy dodać do kąpeli 0,13–0,14 g kwasu szczawiowego, przy czym do kąpeli przechodzi 0,08–0,09 g Al [1]. Kąpiel nadaje się do pracy dopóty, dopóki stężenie Al nie osiągnie wartości 3‰.

Przeciwelektrody przy obróbce jedno- lub dwuetapowej mogą być wykonane z ołowiu lub grafitu.

Kąpiel z roztworu bezwodnika chromowego.

Kąpiel ta, opracowana przez Bengougha i Sturta w 1923 r., jest stosowana z pewnymi modyfikacjami do dnia dzisiejszego. Zawiera ona od 3,0–9,5% CrO_3 . Konwencjonalny wariant technologiczny stosuje stężenie 2,5–3,0% i temp. $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Kąpiel powinna być filtrowana w sposób ciągły i łagodnie mieszana sprężonym powietrzem lub poruszana szyną katodową [3b].

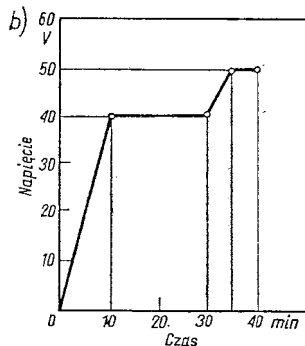
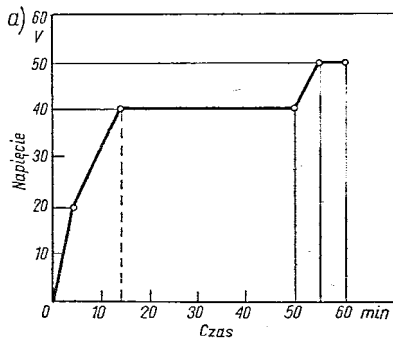
Wariant konwencjonalny polega (rys. 23-14) na stopniowym podwyższeniu napięcia w granicach 0–40 V przez ok. 15 min, następnie utrzymywaniu tego napięcia przez 35 min i ponownym podnoszeniu napięcia przez 5 min do 50 V oraz utrzymywaniu go przez 5 min.

Obecnie częściej stosuje się wariant przyspieszony (rys. 23-14b) umożliwiającą wykonanie anodowania w czasie 40 min.

Przy anodowaniu odlewów, szczególnie zawierających dużo miedzi, stosuje się temperatury niższe ($25\text{--}30^{\circ}\text{C}$) i nieco inne napięcia. Zasada prowadzenia procesu polega na utrzymywaniu anodowej gęstości prądu na poziomie ok. $0,5 \text{ A/dm}^2$, czemu odpowiada dla wielu stopów napięcie 15–25 V.

Maksymalna grubość otrzymanych wg tej technologii powłok wynosi 5 μm .

W miarę upływu czasu pracy kąpeli trzeba ją systematycznie uzupełniać CrO_3 . Zabiegi te są skuteczne dopóty, dopóki zawartość całkowitego CrO_3 nie przekroczy 10‰.



Rys. 23-14. Zmiany napięcia przy anodowaniu w roztworze CrO_3 : a) wariant konwencjonalny, b) wariant zmodyfikowany [6]

Zawartość siarczanów wpływa w sposób istotny na wygląd powłok [18]. Przy stężeniach SO_4^{2-} 0,1 g/l są one lekko zmętniałe, przy 0,1–0,3 g/l — mniej przezroczyste. Przy większych stężeniach siarczanów powłoki są przezroczyste.

Oprócz opisanej metody wykorzystującej zmiany napięcia stosuje się również metodę polegającą na anodowaniu przy stałym napięciu, a umożliwiającą również wytwarzanie powłok o grubości do ok. 5 μm . Zaletą tej metody [19] jest skrócenie cyklu anodowania do 30 min. Kąpiel jest 9,5-proc. roztworem CrO_3 . Napięcie wynosi 40 V. Obszar otrzymywania powłok nieprzezroczystych, uzależniony od stężenia siarczanów, jest nieco szerszy niż dla kąpeli Bengougha-Sturta i zawarty w granicach 0,1–0,4 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. Kąpiel tę można używać, gdy całkowite stężenie (wolnego i związanego) CrO_3 wynosi do 20‰

Wanny do anodowania w kąpielach zawierających kwas siarkowy i szczawiowy mogą być stalowe, wykładane twardą gumą, PCW, poliestrami lub ołowiem. Wężownice doprowadzające sprężone powietrze (umocowane na dnie wanny) są zwykle wykonywane z perforowanych rur z tworzyw sztucznych lub z ołowiu. Wężownice chłodzące są również wykonywane z rury ołowianej.

Uszczelnianie (wypełnianie) powłoki tlenkowej

Jak już wiadomo, powłoka tlenkowa wykazuje zawsze pewną porowatość, która zmniejsza odporność korozyjną oksydowanego aluminium. Prosty zabieg technologiczny, polegający na wygrzewaniu oksydowanego aluminium w ciągu ok. 1 h w wodzie destylowanej w temp. 96—98°C powoduje wypełnianie porów. W wyniku tego zabiegu w porach powstają hydraty Al_2O_3 , które zasklepiając pory, skutecznie uszczelniają powłokę.

W wyniku tego procesu następuje również zablokowanie porów fazą stałą i mostkowanie obszarów, na których nie wytworzyła się ze względu na wady powierzchniowe ciągła powłoka tlenkowa [23]. W praktyce stosuje się zwykle czas uszczelniania równy czasowi anodowania. pH kąpeli uszczelniającej nie powinno przekraczać [13] 5,5—6,5, przy czym opór właściwy świeżej kąpeli wynosi powyżej 100 000 $\Omega \cdot \text{cm}$, a kąpeli zużytej spada do 20 000 $\Omega \cdot \text{cm}$. Masa suchej pozostałości nie powinna przekraczać 15 mg/l. Oprócz tej metody stosuje się niekiedy uszczelnianie w 7—10-proc. roztworze dwuchromianu sodowego lub potasowego z dodatkiem Na_2CO_3 18 g/l lub $NaOH$ 13 g/l. Uszczelnianie prowadzi się przez 5—10 min w temp. 94—98°C. Znane są również inne metody uszczelniania, jednak jak stwierdzono, uszczelnianie w wodzie destylowanej im nie ustępuje.

Barwienie aluminium

Barwienie barwnikami organicznymi

Wiadomości wstępne. Barwienie aluminium jest procesem stosowanym od 1934 r., opisanym przez Vollratha i Lahra. Od tego czasu opracowano setki różnych barwników do barwienia aluminium i znacznie usprawniono technologię tego procesu. W miarę upływu czasu przebadano zachowanie się barwionego aluminium w warunkach korozji atmosferycznej i wytypowano odpowiednie do tego celu barwniki charakteryzujące się dużą odpornością na światło i wilgoć. Obecnie dysponuje się szerokim zestawem barwników do barwienia aluminium (organicznymi i nie-

organicznymi) o znacznej odporności na działanie czynników chemicznych i fizycznych.

Zasada barwienia aluminium barwnikami organicznymi jest taka sama jak zasada barwienia włókna i dlatego prawie wszystkie barwniki do barwienia aluminium są to barwniki stosowane we włókiennictwie, przy czym dobiera się specjalne ich asortymenty wykazujące dobre powinowactwo do tlenku glinowego oraz dobre własności eksploatacyjne. Ze względu na doskonałe własności tlenku glinowego jako sorbenta, wiele z produkowanych barwników dla włókiennictwa dobrze ciągnie również i na Al_2O_3 wytworzonym na powierzchni metalu. Najbardziej nadające się do tego celu barwniki są produkowane przez wiele firm zagranicznych (SANDOZ, ICI Francolor, ACNA) o nazwie informującej, że nadają się do tego celu, np. Anodal, Eloxan itp., oraz przez przemysł krajowy pod nazwą barwników poloksalowych.

Mechanizm barwienia. Powłoka tlenku glinowego wytworzona na metalu charakteryzuje się licznymi drobnymi porami, które działają jak kapilary. Roztwór lub zawiesina barwnika dyfunduje w pory i ulega adsorpcji na ściankach kanalików, a podczas procesu uszczelniania wiąże się ściślej, ponieważ pory ulegają zasklepieniu. Ten mechanizm barwienia dotyczy w zasadzie barwników bezpośrednich i kwasowych. Barwniki kwasowo-chromowe i zaprawowe wiążą się chemicznie z tlenkiem glinowym, przy czym powstaje związek kompleksowy często o większej trwałości wiązania niż wynikałoby to z adsorpcji. Jednym z dawniej stosowanych barwników wiążący się chemicznie z Al_2O_3 jest alizaryna, która z tlenkiem glinowym tworzy bardzo trwałe czerwony lak alizarynowy. Im więcej barwnika ulegnie związaniu w porach, tym zabarwienie będzie intensywniejsze.

Ze względu na to, że sposób barwienia barwnikami organicznymi jest prawie dla wszystkich typów jednakowy, można podać ogólne zasady barwienia i omówić wpływ poszczególnych parametrów procesu.

Parametry barwienia barwnikami organicznymi. Stężenie barwnika w kąpeli odgrywa istotną rolę, ponieważ, jak już wspomniano, intensywność zabarwienia powłoki tlenkowej jest proporcjonalna do ilości barwnika osadzonego w powłoce. Ze względu na to, że między stężeniem barwnika w kąpeli a stężeniem jego w powłoce ustala się równowaga zależna w dużym stopniu od typu barwnika, stężenia technologiczne (w kąpeli)

są dla poszczególnych barwników różne. Typowe stężenie dla barwników poloksalowych podano w tabl. 23-14.

piej ciągną na tlenek. Przy niewłaściwym pH niektóre barwniki w ogóle nie barwią powłoki, a nawet mogą ulegać rozkładowi w

Tablica 23-14. Optymalne parametry barwienia na gorąco i podstawowe odporności wybarwień dla krajowego asortymentu barwników do wyrobów aluminiowych anodowanych w roztworze H_2SO_4 .

Nazwa barwnika		Stężenie podstawowe g/l	Optymalny zakres pH przy barwieniu	Uszczelnianie we wrzącej wodzie	Odporność na światło	Odporność na mycie w roztworze alkalicznym
Żółcień poloksalowa	2GLL	2	4,0—4,5	+	7—8	4—5
	G	2	ok. 5	—	5	5
	GL	2	ok. 6	+	6	5
Oranż poloksalowy	RLL	2	5,0—6,0	0	7	4
	2RL	3	6,0—6,5	+	6	5
	3R	2	4,0—4,5	—	5	3—4
Brunat poloksalowy	3GL	4	ok. 5,5	0	5—6	4
	2R	3	4,5—5,0	—	3—4	3—4
Czerwień poloksalowa	2G	2	5,0—5,5	+	3	4—5
	R	2	4,0—4,5	0	4	4
	2B		4,5—5,0	+	5	4—5
	4B	2	ok. 5,5	—	3	3—4
Róż poloksalowy	2BL	2	ok. 5,5	+	5—6	5
Bordo poloksalowe	G	2	4,0—5,0	+	5	5
Fiolet poloksalowy	3EL	2	6,0—7,0	0	4—5	4—5
	2R	1	4,0—4,5	0	4—5	4
	6B	2	ok. 6	0	2—4	3—4
Błękit turkusowy poloksalowy	GLL	3	6,5—7,5	+	7—8	5
Błękit poloksalowy	RL	2,5	5,0—6,0	—	5—6	4
Granat poloksalowy	G	1	5,0—5,5	0	5	4
	B	1	6,0—6,5	0	4—5	3—4
Zieleń poloksalowa	5G	2	4,0—5,0	+	3	4
	2BL	3	4,5—5,5	—	5—6	4
Czerń poloksalowa	GLL	4	4,0—4,5	+	7—8	5
	RLL	2,5	7,0—7,5	—	7	3—4
	BL	4,5	4,5—5,0	0	6	4

+ powłoki uszczelniają się we wrzącej wodzie bez zmiany mocy wybarwienia
0 powłoki uszczelniają się we wrzącej wodzie z niewielkim obniżeniem mocy wybarwienia
— nie należy uszczelniać powłok we wrzącej wodzie, ze względu na zbyt silne trawienie
Odporność na światło podano w skali 8-stopniowej, odporność na mycie alkaliczne w skali 5-stopniowej.

Temperatura kąpieli. Barwienie barwnikami organicznymi można prowadzić w temperaturze otoczenia oraz w temperaturze podwyższonej. Dla barwników poloksalowych zaleca się temp. 55—70°C. Powyżej temp. 70°C istnieje niebezpieczeństwo zasklepienia porów i zahamowania procesu barwienia. Ogólnie biorąc, proces barwienia jest intensywniejszy w temperaturze wyższej, w której zachodzi szybsza dyfuzja, ale po przekroczeniu pewnej temperatury optymalnej szybciej przebiega proces zamykania porów. Przy stosowaniu barwnika o dużym powinowactwie do Al_2O_3 należy barwić albo na zimno, albo w temp. 70°C (lub nawet wyższej) i wtedy dopiero otrzymuje się równomierne zabarwienie.

Odczyn kąpieli. Barwniki organiczne mają swój optymalny zakres pH, w którym najle-

kąpieli. Zbyt małe lub zbyt duże pH może wywołać naruszenie powłoki i pogorszyć własności antykorozyjne oraz dekoracyjne wyrobów barwionych. W tabl. 23-14 podano również optymalne wartości pH dla poszczególnych typów barwników poloksalowych.

Czas barwienia. Ze względu na to, że adsorpcja barwnika zachodzi stosunkowo powoli, czas barwienia nie może być zbyt krótki. Za długie prowadzenie jednak tego zabiegu nie jest celowe, ponieważ po pewnym czasie ustala się równowaga adsorpcji i ogólnie biorąc, przedłużenie zabiegu ponad 25 min nie ma wpływu na zabarwienie intensywniejsze.

Grubość powłoki tlenkowej. Pomimo iż grubość powłoki tlenkowej nie jest parametrem procesu barwienia, wywiera ona jednak istotny wpływ na uzyskane wyniki. Ogól-

nie biorąc, dla odcieni jasnych, szczególnie ze względu na równomierność wybarwienia, zaleca się powłoki cienkie, tj. o grubości ok.

10 μm , dla odcieni ciemniejszych — grubsze, tj. 15—20 μm , a dla czerni 20—25 μm .

Technologia barwienia. Anodowo utlenione aluminium należy zobojętnić w rozcieńczonym roztworze amoniaku i bardzo dokładnie opłukać. Jeżeli barwienia nie prowadzi się natychmiast, przedmioty po anodowaniu powinny być zanurzone w wodzie i wyjęte bezpośrednio przed zanurzeniem ich w kąpieli farbiarskiej. W celu polepszenia ciągnięcia barwnika i zużycia mniejszych jego ilości

Tablica 23-15. Warunki aktywowania powłoki tlenkowej

Stężenie H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$)	Temperatura °C	Czas zabiegu min
5	80	1
5	40	15
50	20	30—60

Tablica 23-16. Związki nieorganiczne do barwienia powłok tlenkowych na aluminium

Pierwszy reagent	Drugi reagent	Powstający pigment	Barwa
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{*)}$	$\text{KMnO}_4(20^\circ\text{C})$	tlenek kobaltu	żółta, brązowa, czarna
$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}^{2*)}$		Fe_2O_3	żółta, brunatna
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,1% żółty siarczek amonowy	siarczki miedzi	zielenkawobrunatna
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$		PbS	brunatna
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		CoS	szaroczarna
$\text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{3*)}$		CdS	żółta
SeO_2		$\text{Se} + \text{S}$	żółtopomarańczowa
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	błękit pruski	niebieska
	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	żelazocyjanek żelazawy	
	$\text{Co}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	żelazocyjanek kobaltowy	różowa
$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$		zasadowy wanadynian żelazawy	zielenkawożółta
Tanina	$\text{NH}_4\text{VO}_3(1\%)$		zielenoczarna
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		żółtopomarańczowa
	$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$		fioletowa
	$\text{Fe}(\text{NO}_2) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		
Kwas galusowy	$\text{Na}_2\text{CO}_3(1\%)$		żółta
	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		żółtozielona (jasna)
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		żółtopomarańczowa
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$		fioletowa
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	K_2CrO_4	PbCrO_4	żółta
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$		ZnCrO_4	
AgNO_3		Ag_2CrO_4	czerwona
Szczawian amonowo-żelazowy		tlenek żelazowy	żółta

*) Można stosować inne związki Co.

2*) Roztwór Fe^{2+} powoli się utlenia, gdy nie dodaje się reduktorów.

3*) Można stosować inne sole Cd.

można przeprowadzić proces aktywacji powłoki tlenkowej (w roztworze kwasu siarkowego o różnych stężeniach i w różnej temperaturze, podanych w tabl. 23-15).

Barwienie prowadzi się wg wskazówek podanych w tabl. 23-4. Wanny zawierające roztwory barwnika powinny być wykonane ze stali kwasoodpornej, ceramiki lub emaliowanej.

Stężenie barwnika kontroluje się najczęściej kolorymetrycznie, ustalając wzorzec po przygotowaniu barwnika na żądany odcień i zamykając szczelnie naczynie wzorcowe (najczęściej probówkę). W miarę stopniowego wyczerpywania się barwnika kąpiel należy uzupełnić, porównując ją ze sporządzonym wzorcem.

Po ukończeniu barwienia przedmioty płucze się i poddaje uszczelnianiu, a następnie suszy. Czasami powstają pewne zmatowienia, które można usunąć przez lekkie polerowanie flanelą i zawiesiną kredy szlamowanej. Zagadnienie otrzymywania zawsze jednokolorowego standardu barwy nie jest bynajmniej proste i oprócz konieczności przestrzegania warunków technologicznych potrzebne jest tu doświadczenie i umiejętność swobodnego operowania parametrami, a przede wszystkim czasem barwienia i temperaturą kąpeli.

W przypadku gdy zabarwienie jest nieudane, barwnik można usunąć w roztworze utleniającym, np. w rozcieńczonym 30–40-proc. kwasie azotowym i po starannym opłukaniu i zobojętnieniu ponownie barwić.

Barwienie solami nieorganicznymi

Osadzenie pigmentów nieorganicznych w porach powłoki tlenkowej podlega w pewnym sensie również prawom adsorpcji i dyfuzji z tym, że zwykle barwiący pigment wytwarzany jest w powłoce w wyniku dwóch zabiegów, tzn. wywoływany jest przy pomocy drugiej substancji po zaadsorbowaniu pierwszej.

Z wielu opisanych metod barwienia pigmentami nieorganicznymi przyjęło się zaledwie kilka ze względu na trudność utrzymania stale tego samego odcienia barwy w produkcji. W tabl. 23-16 zestawiono związki nieorganiczne umożliwiające otrzymywanie niektórych barw. Zasada barwienia polega na zanurzeniu w 2,5-proc. roztworze drugiego reagenta. Temperatura barwienia wynosi 35°C.

Z omówionych w tabl. 23-16 barwników na szczególną uwagę zasługuje szczawian amonowo-żelazowy. Z kąpeli zawierającej ok. 2% tej substancji uzyskuje się bardzo trwałą barwę złotą, a raczej mosiądzu. Ze względu

na znaczną odporność na światło tych wybarwień stosowane są one nawet do celów architektonicznych. Istotną trudnością występującą podczas barwienia jest utrzymanie odpowiedniego pH kąpeli. W praktyce dodaje się czasami kwas szczawiowy lub amoniak, aby pH utrzymać w granicach 4,5–6,0. W przypadku gdy odcień jest za żółty, można dodatkowo dobarwić powłokę barwnikiem czerwonym, np. z grupy barwników alizarynowych.

Na zakończenie należy stwierdzić, że pomimo względnej prostoty proces barwienia aluminium wymaga pewnej wprawy dla osiągnięcia dobrych i powtarzalnych wyników.

Barwienie w czasie anodowania

Metoda ta jest stosunkowo nowa [20] i wykorzystuje znany fakt, że anodowanie w kąpielach o słabej zdolności rozpuszczania powłoki (słabo agresywnych) prowadzi często do powstawania powłok zabarwionych. Proces ten ma jednak tę wadę, że uniemożliwia otrzymanie grubszych warstw tlenku. Jednak dodatek nawet nieznacznych ilości bardziej agresywnej kąpeli umożliwi otrzymanie powłok o dobrych własnościach, właściwie zabarwionych i o należytej grubości. Do typowych kąpeli należy zaliczyć (Kalcolor) roztwór kwasu sulfosalicylowego 100 g/l i H_2SO_4 3 g/l. Na stopie zawierającym 0,8% Mg przy stężeniu 0,25% H_2SO_4 otrzymuje się przy gęstości prądu 2,5 A/dm² i w temp. 21°C zabarwienie brązowe, prowadząc proces przez 30 min (20 μm).

Przy zwiększeniu stężenia H_2SO_4 do 0,5–1,0% otrzymuje się powłoki szare i bezbarwne.

Z wielu opisanych zestawów kąpeli zastosowanie znalazł również zestaw japoński [21] otrzymywany z kwasu winowego i cytrynowego oraz kwasów szczawiowego i siarkowego.

Literatura

1. Schenck M.: Werkstoff Aluminium und selne anodische Oxydation. Berlin. A. Francke Verlag 1948.
2. Hübner W. G., Schildknecht: Die Praxis der anodischen Oxydation des Aluminiums. Düsseldorf. Aluminium-Verlag 1961.
- 3a. Brace A. W.: The Technology of anodizing aluminium. Teddington. Robert Graper 1968.
- 3b. Wernick S., Pinner R.: Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages. Paris. Eyrolles 1962.
4. Лаворко Л. К.: Оксидные покрытия металлов. Москва. Машиностроение 1963.

5. Kissin G. H.: The Finishing of aluminium. New York. Reinhold Publishing 1963.
6. Biestek T., Weber J.: Powłoki konwersyjne. Warszawa. WNT 1968.
7. Dettner H. W., Elze J.: Handbuch der Galvanotechnik. München. Carl Hanser Verlag 1969.
8. Hunter M. S., Fowle P. E.: *J. Electrochem. Soc.* 1954, 101, 481.
9. Keller F., Hunter N. S., Robinson D. L.: *J. Electrochem. Soc.* 1933, 100, 9, 411.
10. Brenner P., Vogel H. U.: *Aluminium* 1937, 19, 699.
11. Fischer H., Budiloff N., Koch L.: *Korrosion u. Metallschutz* 1940, 16, 236.
12. Hèrenguel J.: *Métaux et Corrosion* 1945, 20 (238) 77.
13. *Aluminium* 1966, 42 (3) 173.
14. Ministry of Supply Spec. 9100, DTD.
15. Hèrenguel J., Segond R.: *Rev. Aluminium* 1949, 26, 52.
16. *Metal Finishing* 1952, 50 (12) 65.
17. Campbell J. C.: wg poz. 3b.
18. Jackson D.: *J. Electrodep. Tech. Soc.* 1945, 20, 177.
19. Buzzard R. W.: *J. Research Nat. Bur. Standards* 1937, 18, 251.
20. Paolini, Micheletti: *Galvano* 1970, 38, 393, 740—43.
21. Patent 720028, IT.
22. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1978.
23. Thompson G. E.: Proc. 10th World Congress on Metal Finishing 1—8, 1980.

e. Oksydowanie stali (czernienie)

Własności i zastosowanie powłok tlenkowych

Konwersyjne powłoki tlenkowe na stali zbudowane są z tlenku żelazawo-żelazowego Fe_3O_4 , który może występować w postaci częściowo uwodnionej. Struktura, wygląd zewnętrzny i własności ochronne tych powłok zmieniają się w zależności od ich grubości. Bardzo cienkie powłoki (0,2—0,4 μm) nie zmieniają wyglądu zewnętrznego powierzchni wyrobów, ale również nie chronią ich przed działaniem czynników korozyjnych. Powłoki grube (powyżej 2 μm) są matowe, zabarwione na czarno lub szarawoczarno i mają małą odporność na działanie mechaniczne. Najbardziej odpowiednie powłoki mają grubość 0,6—0,8 μm .

Odporność na korozję powłok tlenkowych na stali bez dodatkowego zabezpieczenia jest nieznaczna i w pewnym stopniu zależy od warunków prowadzenia procesu. Dlatego powłoki te pokrywa się dodatkowo olejami lub woskami. Warstwa nie naoliwiona wytrzymuje najwyżej kilka godzin działania mgły solnej, natomiast dodatkowo pokryta olejem nie wykazuje tworzenia się rdzy w czasie 24—50 h.

Powłoki tlenkowe na stali mogą mieć tylko tam zastosowanie, gdzie nie jest wymagana

duża odporność na korozję oraz istnieje możliwość stałej konserwacji oksydowanej powierzchni smarami. Powłoki te stosuje się również w przypadkach, gdy wymagane jest czarne zabarwienie powierzchni stali, np. w przyrządach optycznych.

Charakterystyczne dla procesu oksydowania stali jest to, że nie występuje kruchość wodorowa stali o wysokiej wytrzymałości. W związku z tym oksydowanie znalazło zastosowanie przy zabezpieczaniu przed korozją wyrobów sprężystych.

Powłoki tlenkowe wytwarzane w przegrzanej parze wodnej stosuje się do wypełniania porów w wyrobach ze stalowych proszków spiekanych przed ich obróbką galwaniczną [1, 2].

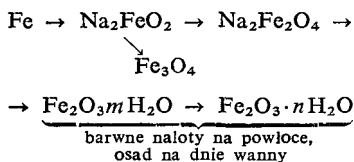
Typy kąpeli i technologie oksydowania

Składniki i parametry kąpeli oraz ich wpływ na własności powłok

Zasada chemicznego oksydowania stali polega na przekształceniu warstewki powierzchniowej metalu w jego najbardziej trwały tlenek Fe_3O_4 (tlenek żelazawo-żelazowy, magnetyt). Tlenek ten można rozpatrywać jako pochodną kwasu żelazowego $HFeO_2$ i $Fe(OH)_2$ jako zasady. Warstewkę Fe_3O_4 można otrzymać w temperaturach powyżej 300°C przez reakcję żelaza z przegrzaną parą wodną. Do temp. 570°C tworzy się Fe_3O_4 (magnetyt), natomiast powyżej tej temperatury powstaje wustyt FeO . Zrozumiałe jest, że nie istnieje tu ostre przejście magnetytu w wustyt przy przekroczeniu temp. 570°C, lecz tworzą się tlenki mieszane, których procentowa zawartość w powłoce zależy od temperatury procesu oksydowania. Równocześnie tlenki te mogą być w mniejszym lub większym stopniu uwodnione i ich skład nie jest w pełni stechiometryczny, podobnie jak w przypadku powłok wytwarzanych w procesie oksydowania w stężonych roztworach alkaliów.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą oksydowania stali jest metoda polegająca na wytworzeniu powłoki tlenkowej w stężonych roztworach alkaliów z dodatkiem takich utleniaczy, jak azotan lub azotyn sodowy, w temperaturach powyżej 100°C. Przebieg procesu jest dość skomplikowany i zasadniczo nie wyjaśniony. Samarcew [3] podaje uproszczony schemat tego procesu przy założeniu, że żelazo reaguje ze stężonym roztworem alkaliów w obecności utleniaczy z wytworzeniem rozpuszczalnej soli podżelazinu sodowego.

Poszczególne stadia procesu można przedstawić schematycznie



gdzie $m > n$.

Weber [4] przyjmuje, że oksydowanie stali przebiega jako proces topo- i elektrochemiczny, a szybkość procesu oksydowania warunkowana jest prawdopodobnie szybkością tworzenia się związków nitrowych $\text{Fe}(\text{NO})_n$ zdolnych do utleniania $\text{Fe}(\text{II})$:

Przy oksydowaniu chemicznym stali bardzo ważnym czynnikiem, mającym duży wpływ na jakość powłoki, jest stężenie alkaliów i temperatura procesu.

Stężenie alkaliów wpływa na grubość tworzącej się powłoki w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia roztworu. W bardzo stężonych roztworach alkaliów (powyżej 1500 g/l) powłoka w ogóle się nie tworzy, prawdopodobnie wskutek bardzo dużej w tych warunkach rozpuszczalności wodorotlenku żelazowego oraz niewystępowania reakcji hydrolizy [8].

Temperatury wrzenia roztworów stężonych NaOH podano w tabl. 23-17. Powłoki wytwa-

Tablica 23-17. Temperatury wrzenia stężonych roztworów NaOH pod normalnym ciśnieniem

Stężenie NaOH w 1 wodzie g	Temperatura wrzenia °C	Stężenie NaOH w 1 wodzie g	Temperatura wrzenia °C
400	117,5	900	147
500	125	1000	152
600	131	1100	157
700	136,5	1200	161
800	142		

rzane w temperaturach wrzenia powyżej 145°C nie nadają się do celów ochronnych pomimo swej większej grubości, gdyż są przeważnie źle wykształcone i pokryte luźnym nalotem uwodnionego tlenku żelazowego.

Zwiększenie stężenia utleniacza w kąpielu powoduje zmniejszenie grubości warstwy tlenkowej. Przy przekroczeniu krytycznego stężenia utleniacza grubość powłoki pozostaje bez zmian. Należy to tłumaczyć działaniem pasywowującym utleniacza na powierzchnię stali w porach powłoki.

Najlepsze wyniki oksydowania stali uzyskuje się w roztworach o stężeniu NaOH 800—900 g/l, w temp. 140—145°C.

Technologia oksydowania stali

Przygotowanie powierzchni. Wyroby niezbyt zatłuszczone i bez produktów korozji na powierzchni można bezpośrednio oksydować w stężonych roztworach alkalicznych. W przeciwnym przypadku stosuje się odłuszczenie w rozpuszczalnikach organicznych lub w roztworach alkalicznych i trawienie w kwasie siarkowym lub solnym z dodatkiem inhibitorów.

Proces właściwy. Kąpielą do chemicznego oksydowania stali jest stężony roztwór NaOH najczęściej z dodatkiem azotanu lub azotynu sodowego, lub z obydwooma dodatkami razem. Typowe składniki i parametry pracy kąpeli

Tablica 23-18. Składniki roztworów i parametry pracy chemicznego oksydowania stali

Nr	Składniki roztworu w 1 l wody, g		Warunki procesu	
			temperatura °C	czas obróbki min
1	NaOH NaNO ₃ NaNO ₂	700—800 200—250 50—70	138—146	20—120
2	NaOH NaNO ₃	1000—1100 130—140	145—156	60—90
3	1) NaOH KNO ₃	800—900 25—50	140—145	5—10
	2) NaOH KNO ₃	1000—1100 50—100		
4	1) NaOH KNO ₃	800—900 25—50	140—145	5—10
	2) NaOH KNO ₃	1300—1400 50—100		
5	NaOH NaNO ₃ NaNO ₂ NaCl	650—700 30—35 16—18 18—20	136—138	40—60

Tablica 23-19. Warunki oksydowania chemicznego różnych gatunków stali

Zawartość węgla %	Temperatura wrzenia roztworu °C	Czas procesu min
> 0,7	135—137	10—30
0,7—0,4	138—140	30—50
0,4—0,1	142—145	40—60
Stal stopowa	142—145	60—90

zestawiono w tabl. 23-18. W pozycji 3 i 4 podano roztwory do podwójnego oksydowania. Uzyskuje się wtedy większą grubość powłoki o lepszej szczelności i unika czerwonych nalotów tlenkowych na powierzchni wyrobów. Temperaturę kąpeli należy dobierać wg zawartości węgla w wyrobach stalowych (tabl. 23-19). Im mniejsza jest zawartość węgla w stali, tym wyższa musi być temperatura procesu.

Tablica 23-20. Schematy technologiczne oksydowania stali

Wyroby z powierzchnią zanieczyszczoną tłuszczem i rdzą	Wyroby z powierzchnią czystą	Wyroby z powierzchnią polerowaną
Plukanie w rozpuszczalniku organicznym	Odtłuszczanie chemiczne lub elektrochemiczne	Przetarcie wapnem wiedeńskim
Odtłuszczanie chemiczne		
Trawienie w kwasach		
Plukanie w zimnej wodzie bieżącej	Plukanie w gorącej i zimnej wodzie	Plukanie w zimnej wodzie bieżącej
Dotrawianie w rozcieńczonym kwasie		
Plukanie w zimnej wodzie bieżącej		
Oksydowanie chemiczne		
Plukanie w ciepłej wodzie (popłuczyny do uzupełniania odprowadzonej wody z kąpeli do oksydowania)		
Plukanie w zimnej wodzie bieżącej		
Plukanie w ciepłym roztworze mydła		
Suszenie		
Nasycanie olejem lub woskiem		
Usunięcie nadmiaru oleju lub wosku		

nych nalotów tlenkowych na powierzchni wyrobów. Temperaturę kąpeli należy dobierać wg zawartości węgla w wyrobach stalowych (tabl. 23-19). Im mniejsza jest zawartość węgla w stali, tym wyższa musi być temperatura procesu.

Wykończenie. W celu zwiększenia odporności na korozję wyroby oksydowane pokrywa się dodatkowo olejami lub woskami. Ponieważ jednak powierzchnia metalu z nałożoną powłoką tlenkową jest lepiej zwilżona wodą i wodnymi roztworami elektrolitów niż olejem, co może powodować w takich środowiskach przerwanie warstewki olejowej na powierzchni wyrobu, należy przed wysuszeniem zanurzyć go w rozcieńczonym wodnym roztworze mydła. Zabieg ten powoduje zwiększenie zwilżalności powierzchni metalu.

Typowe przebiegi technologiczne procesu oksydowania wyrobów stalowych o różnie przygotowanej powierzchni podano w tabl. 23-20.

Postępowanie ze ściekami. Ścieki z płuczek odprowadza się bezpośrednio do neutralizacji azotynów, a następnie łączy z innymi ściekami zasadowo-kwaśnymi (rozd. 24). Zużyte kąpiele należy odprowadzać do ścieków małymi dawkami, aby nie spowodować zakłóceń w procesach ich zubożniania.

Kontrola i analiza kąpeli. Ponieważ w świeżo sporządzonej kąpeli tworzą się źle wykształcone powłoki, należy ją uprzednio przepracować materiałem odpadkowym lub

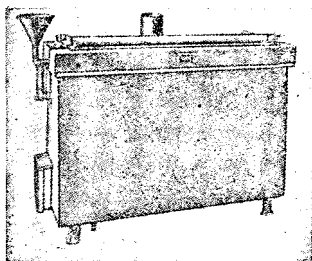
Tablica 23-21. Wady powłok tlenkowych na stali, przyczyny ich powstawania i sposoby usuwania

Rodzaj wady	Przyczyny	Sposoby usuwania wad
Brak powłoki na powierzchni wyrobu	1) kąpiel zbyt rozcieńczona wodą 2) za duże stężenie składników	1) odparować roztwór i podwyższyć w ten sposób temperaturę wrzenia 2) rozcieńczyć roztwór do temperatury wrzenia w granicach 140—145°C
Biały nalot na powierzchni wyrobów, występujący w trakcie składowania	niedostateczne wypłukanie wyrobów po oksydowaniu	zwiększyć intensywność płukania
Jasne lub nierównomierne zabarwienie powłoki	1) za krótki czas procesu oksydowania 2) małe stężenie wodorotlenku sodowego	1) przedłużyć czas obróbki 2) uzupełnić kąpiel wodorotlenkiem sodowym w ilości koniecznej do uzyskania właściwej temperatury procesu
Tworzenie się jasnobrązowego nalotu na powierzchni wyrobów	1) za duże stężenie wodorotlenku sodowego 2) duże stężenie uwodnionego tlenku żelazowego w kąpeli	1) rozcieńczyć roztwór do uzyskania właściwej temperatury procesu 2) usunąć osad z kąpeli przez dekantację
Żółtozielony nalot na powierzchni wyrobów	wysoka temperatura roztworu	obniżyć temperaturę roztworu

dodać niewielką (4—5 g/l) ilość siarczanu żelazowego.

Kontrola kąpeli jest prosta. Należy uzupełniać odparowaną wodę w trakcie procesu oraz przeprowadzać okresową analizę chemiczną na zawartość NaOH (miareczkowo) oraz węglanów i uzupełniać wg wyników analizy brakujące ilości poszczególnych składników. Z uwagi na trudności w oznaczaniu azotanów i azotynów, uzupełnia się je zazwyczaj proporcjonalnie do ilości dodawanego NaOH.

Metody zdejmowania powłok. Tlenkowe powłoki na stali należy zdejmować w 15-proc. kwasie siarkowym z dodatkiem odpowiednie-



Rys. 23-15. Wanna do chemicznego oksydowania (czernienia) stali firmy Langbein Pfanhauser Werke

go inhibitora, np. Tardiolu D. Temperatura roztworu wynosi 40°C.

Wady powłok i sposoby ich usuwania. Najważniejsze wady powłok tlenkowych wytwarzanych w procesie oksydowania stali oraz sposoby ich usuwania podano w tabl. 23-21.

Ponieważ kąpiele podczas eksploatacji zanieczyszczają się węglanami w wyniku pochłaniania CO₂ z powietrza oraz chlorkami zawartymi w wodzie wodociągowej, nadmierne ich stężenie może powodować również zakłócenia w procesie oksydowania. Maksymalne stężenia tych zanieczyszczeń mogą wynosić dla Na₂CO₃ do 25 g/l i dla NaCl do 50 g/l.

Urządzenia. Do oksydowania stali stosuje się specjalną wannę o konstrukcji umożliwiającej doprowadzenie wody podczas pracy kąpeli (rys. 23-15).

Literatura

1. Weber J.: *Biul. IMP* 1968, 14 (6) 36—43.
2. Weber J., Żak T.: *Oberfläche-Surface* 1969, 10, 879—883.
3. Самарцев А. Г.: Оксидные покрытия на металлах. АН СССР. Москва 1944.
4. Biestek T., Weber J.: *Powłoki konwersyjne*. Warszawa. WNT 1968 s. 429—430.

Rozdział 24

Procesy pomocnicze

A. Płukanie	404
<i>dr inż, Marek Kieszkowski, doc. mgr inż, Jakub Prusok</i>	
a. Miejsce i cel płukania w procesie obróbki galwanicznej	404
b. Podstawowe pojęcia, definicje i rodzaje płukania	405
c. Podstawowe czynniki mające wpływ na przebieg i skuteczność płukania zanurzeniowego	407
d. Charakterystyka głównych metod płukania	413
Płukanie przepływowe	413
Płukanie bezprzepływowe	414
Płukanie natryskowe	415
Płukanie chemiczne	416
e. Metody obliczania zapotrzebowania wody płuczącej	416
f. Wytyczne doboru metod płukania w galwanotechnice	420
g. Bezpośredni odzysk kąpeli galwanicznych	422
Literatura	427
B. Suszenie	428
<i>dr inż, Marek Kieszkowski</i>	
a. Wstęp	428
b. Systemy suszenia	428
Literatura	431
C. Filtrowanie	431
<i>mgr inż, Zbigniew Misiewicz</i>	
a. Wiadomości ogólne	431
b. Usuwanie szkodliwych zanieczyszczeń organicznych	433
c. Rodzaje stosowanych urządzeń do filtrowania	433
d. Układy filtracyjne	439
e. Materiały filtracyjne	440
f. Obsługa i konserwacja filtrów	441
Literatura	442

A. PŁUKANIE

a. Miejsce i cel płukania w procesie obróbki galwanicznej

Płukanie jest najczęściej występującym zabiegiem w ciągu technologicznym obróbki galwanicznej i często stanowi ok. 50% operacji związanych z osadzaniem powłok.

Płukanie prowadzi się w celu uzyskania określonego stopnia rozcieńczenia przylegającej do powierzchni opłukiwanych wyrobów warstwy wyniesionej kąpeli. Płukanie wyrobów może być międzyoperacyjne i końcowe.

Płukanie międzyoperacyjne polega na rozcieńczeniu — w określonym, ograniczonym czasie operacji płukania — substancji znajdujących się na powierzchni tych wyrobów do takiego stopnia, aby ich pozostałości nie zakłócały przebiegu prawidłowego formowania się powłoki galwanicznej, zapewniającego uzyskanie wymaganych własności tej powłoki, oraz aby nie zanieczyszczały kąpeli następnymi składnikami kąpeli poprzednich, naruszając w ten sposób prawidłowość i niezawodność pracy kąpeli oraz zmniejszając ich trwałość.

Płukanie końcowe wyrobów ma na celu zapewnienie pozostawienia tak małych śladów kąpieli i soli mineralnych na ich powierzchni, aby nie nastąpiło uszkodzenie powłoki przez składniki chemiczne czynne, aby nie tworzyły się na niej przy suszeniu plamy lub zacieki oraz aby powierzchnia wyrobów była wolna od substancji szkodliwie działających na otoczenie.

Płukanie jest integralną częścią zarówno podstawowego procesu osadzania powłoki, jak i procesu oczyszczania ścieków galwanicznych oraz odzysku kąpieli lub ich składników. Tak więc metody płukania muszą być jednocześnie dostosowane do obróbki galwanicznej oraz do wybranego lub istniejącego sposobu obróbki ścieków niezależnie od tego, że sama obróbka ścieków powinna być zharmonizowana z obróbką galwaniczną.

Technika płukania i jej skuteczność wpływa w dużym stopniu na jakość uzyskiwanych powłok galwanicznych, na pracę kąpieli galwanicznych oraz warunkuje i jest warunkowana metodami obróbki ścieków oraz odzysku wynoszonych z kąpieli substancji. Technika płukania jest jednym z bardziej istotnych czynników decydujących o optymalizacji obróbki powierzchniowej metali oraz o oszczędności i odzysku wody.

Dopiero jednak na przełomie lat czterdziestych i pięćdziesiątych zagadnieniami płukania w galwanotechnice zaczęto zajmować się wnikliwiej. Spowodowane to było nie tylko zwiększającymi się trudnościami w zaopatrzeniu w wodę do celów przemysłowych i wzrastającą jej ceną, lecz także wprowadzaniem nowoczesnych szybkoosprawnych kąpieli galwanicznych bardziej wrażliwych na zanieczyszczenia, wymagających zastosowania wody o lepszej jakości oraz większej skuteczności płukania. Również wzrastające z biegiem lat wymagania dotyczące stopnia czystości ścieków odprowadzanych z galvanizerni, a powodujące wzrost nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych związanych z oczyszczaniem ścieków, skutecznie podziały w kierunku rozwoju i udoskonalenia metod i technologii płukania.

Podstawowym zagadnieniem w procesie płukania jest uzyskanie wymaganego rozcieńczenia roztworu znajdującego się na powierzchni wyrobów, przy najmniejszym możliwym zużyciu wody płuczającej (tj. możliwie maksymalnym jej wykorzystaniu).

Ograniczenie zużycia wody płuczającej, osiągnięte przez zastosowanie skutecznych i ekonomicznych metod płukania, prowadzi do uzy-

skania takich efektów techniczno-ekonomicznych jak

- 1) oszczędność świeżej wody,
- 2) zmniejszenie przestrzeni i kosztów budowy dużych urządzeń do oczyszczania ścieków,
- 3) zmniejszenie zużycia reagentów do oczyszczania ścieków,
- 4) oszczędność kosztów obróbki i usuwania powstających osadów.

Zmniejszenie zużycia wody płuczającej uzyskać można zasadniczo przez ograniczenie przepływu wody przez płuczkę przy zachowaniu żądanego efektu płukania przedmiotów lub przez wielokrotne użycie wody płuczającej z zastosowaniem obiegów zamkniętych.

Podczas płukania wprowadza się do kąpieli galwanicznych zanieczyszczenia zawarte w wodzie płuczającej. W kąpielach pracujących w podwyższonej temperaturze zanieczyszczenia te wskutek odparowania wody ulegają zateżeniu i mogą wpływać szkodliwie na pracę kąpieli. Dlatego konieczne jest ustalenie rodzaju i dopuszczalnego stężenia zanieczyszczeń wody płuczającej dla poszczególnych kąpieli galwanicznych (rozdz. 25).

Uzyskanie wymaganego rozcieńczenia kąpieli znajdującej się na powierzchni wyrobów jest tym łatwiejsze, im mniejsza jest jej wynoszona ilość. Tak więc istotnym problemem w technice płukania są środki zmniejszające ilość wynoszonej kąpieli, co zmniejsza jednocześnie straty kąpieli.

Płukanie można stosować w dwóch wariantach:

W obiegu otwartym, gdy ścieki po płukaniu są kierowane poprzez urządzenia oczyszczające bezpośrednio do odbiornika. W układzie tym może występować odzysk wartościowych składników znajdujących się w ściekach.

W obiegu recyrkulacyjnym, gdy ścieki po odpowiedniej obróbce, np. po oczyszczeniu, zateżeniu itp., są częściowo lub całkowicie zwracane do płuczek (w przypadku odzysku tylko wody płuczającej) lub do wanien zabiegowych (w przypadku odzysku kąpieli).

b. Podstawowe pojęcia, definicje i rodzaje płukania

Mechanizm rozcieńczania warstwy roztworu przylegającego do powierzchni wyrobów. Podstawowym rodzajem płukania jest płukanie zanurzeniowe w wodzie. Proces rozcieńczania przy płukaniu zanurzeniowym odbywa się wskutek dyfuzji cząsteczkowej

i konwekcji, gdzie istotny jest czas zanurzenia. Przez wytworzenie burzliwego stanu wody w płuczce uzyskuje się znaczne przyspieszenie procesu rozcieńczania. Wskutek hydrodynamicznego opływu wyrobów (dyfuzji burzliwej) następuje nie tylko mechaniczne usuwanie części roztworu z powierzchni wyrobów, lecz również doprowadzana jest stale świeża woda do powierzchni wyrobów.

Wkładanie wyrobów do płuczki i ich wyjmowanie również mechanicznie usuwa częściowo warstwę roztworu z powierzchni. Także proces płukania natryskowego polega przede wszystkim na mechanicznym (hydrodynamicznym) usuwaniu roztworu z powierzchni wyrobów.

Stopień rozcieńczenia jest to stosunek stężenia zanieczyszczeń po płukaniu na powierzchni wyrobów c_1 (g/l) lub w wodzie płuczącej z_1 (g/l) do początkowego stężenia zanieczyszczeń wnoszonych do płuczki na powierzchni wyrobów; stężenie to przyjmuje się równe stężeniu kąpieli c_0 (g/l), po której następuje płukanie.

Kryterium płukania R jest odwrotnością stopnia rozcieńczenia. Kryterium płukania może się odnosić do stężenia zanieczyszczeń na powierzchni wyrobów R_c lub do stężenia zanieczyszczeń w wodzie płuczącej R_z

$$R_c = \frac{c_0}{c_1}, \quad R_z = \frac{c_0}{z_1} \quad (1)$$

Płukanie doskonałe jest to płukanie, w którym w trakcie rozcieńczania roztworu wnoszonego do płuczki na wyrobach następuje pełne wyrównanie stężeń zanieczyszczeń na powierzchni wyrobów i w wodzie płuczącej, tzw. *pełne wymieszanie*. W praktyce pełne wymieszanie w płuczce można osiągnąć w przypadku płukania trwającego 15–30 min.

Płukanie rzeczywiste. Przy obróbce galwanicznej płukanie trwa z reguły od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund. Tak więc proces wyrównania stężeń zanieczyszczeń na wyrobach i w wodzie płuczącej — ze względu na krótki czas przebywania wyrobów w płuczce — nigdy nie bywa zakończony. Wskutek tego stężenie zanieczyszczeń na powierzchni wyrobów po operacji płukania rzeczywistego jest znacznie większe niż w wodzie płuczącej, a więc stopień rozcieńczenia warstwy roztworu na powierzchni wyrobów jest znacznie mniejszy niż należałoby się spodziewać w przypadku całkowitego wymieszania.

Największe różnice pomiędzy stężeniami zanieczyszczeń na wyrobach i w wodzie płu-

czącej występują w przypadku, gdy woda w płuczce jest w stanie spoczynku. Przepływ wody w płuczce lub mieszanie przyspiesza rozcieńczanie i różnice pomiędzy tymi stężeniami maleją. Najlepsze rezultaty uzyskuje się przy mieszaniu wody w płuczce sprężonym powietrzem.

Skuteczność płukania, wskaźnik płukania jest to stopień zbliżenia się płukania rzeczywistego do płukania doskonałego. Miarą skuteczności płukania jest wskaźnik płukania S [1].

Wielkość tego wskaźnika zależy od rodzaju i składu kąpieli, czasu płukania, charakteru ruchu wody w płuczce oraz od objętości roztworu wnoszonego na powierzchni wyrobów; nie zależy natomiast w istotny sposób od ilości wody przepływającej przez płuczkę. Wskaźnik płukania mierzy się ilorazem różnic pomiędzy stężeniami zanieczyszczeń na wyrobach i w wodzie płuczącej na początku i na końcu pojedynczej operacji płukania

$$S = \frac{c_0 - z_0}{c_1 - z_1} \quad (2)$$

gdzie: c_0, c_1 — stężenia zanieczyszczeń na powierzchni wyrobów na początku i na końcu pojedynczej operacji płukania, g/l; z_0, z_1 — stężenia zanieczyszczeń w wodzie płuczącej na początku i na końcu pojedynczej operacji płukania, g/l.

W praktyce w obliczeniach stosuje się wzór uproszczony, przyjmując średnie — podczas pojedynczego płukania — stężenie zanieczyszczeń w płuczce, z_1 , tj.

$$S = \frac{c_0 - z_1}{c_1 - z_1} \quad (3)$$

Stężenie równowagowe, stan równowagowy określonej substancji (zanieczyszczenia) w zbiorniku (w płuczce lub w wannie z kąpielą) jest to stężenie, które zostaje osiągnięte w roztworze w zbiorniku wówczas, gdy ilość substancji wprowadzanej równa się ilości substancji odprowadzanej.

Płukanie zanurzeniowe w wodzie gorącej lub zimnej zawartej w płuczce jest najczęściej stosowanym rodzajem płukania. Różni się następujące odmiany płukania zanurzeniowego:

Płukanie jedno- lub wielokrotne w zależności od tego ile razy zanurza się płukany wyrób w tej samej płuczce.

Płukanie jedno- lub wielostopniowe w zależności od tego, czy płukanie odbywa się w jednej lub więcej następujących po sobie płuczках.

Płukanie bezprzepływowe odbywa się w płuczce z wodą stojącą przy okresowej wymianie zawartości płuczki (stężenie zanieczyszczeń w płuczce jest zmienne),

Płukanie przepływowe, gdy woda przepływa przez płuczkę podczas płukania (po pewnym czasie płukania stężenie zanieczyszczeń w płuczce osiąga stan równowagi).

Płukanie przepływowe może być z kolei o przepływie ciągłym nieręgulowanym, tj. gdy natężenie strumienia wody jest mniej więcej stałe oraz o przepływie zmiennym o regulowanym natężeniu strumienia.

Przy *płukaniu wielostopniowym* zasilanie płuczek wodą może być równoległe, gdy woda świeża doprowadzana jest do każdego stopnia oddzielnie, oraz szeregowo, gdy woda świeża doprowadzana jest jedynie do ostatniego stopnia i przepływa w sposób ciągły przelewami kolejno do poprzedzających go stopni (kaskadowo) lub okresowo przy pomocy przepompowywania, przy czym kierunek przepływu wody przez płuczkę jest przeciwny do ruchu opłukiwanych wyrobów (płukanie w przeciwnym kierunku).

Płukanie natryskowe wodą z dysz rozpylających, przy czym natrysk może odbywać się nad wanną zabiegową, w pustej płuczce lub nad płuczką napełnioną wodą (przed lub po zanurzeniu); odmianą płukania natryskowego jest płukanie w aerozolu wodnym.

Płukanie chemiczne stosowane przy bezpośredniej obróbce ścieków (np. metodą Lancy) polega na zanurzeniu wyrobów do określonych roztworów nieszkodliwych.

Płukanie kombinowane jest wówczas, gdy połączono różne metody np. płukanie natryskowe z płukaniem zanurzeniowym.

Wreszcie w zależności od umiejscowienia operacji płukania w ciągu technologicznym obróbki galwanicznej rozróżnia się *płukanie międzyoperacyjne* i *płukanie końcowe*.

c. Podstawowe czynniki mające wpływ na przebieg i skuteczność płukania zanurzeniowego

Czynniki te są dalej omówione w aspekcie ułatwienia procesu płukania, zwiększenia skuteczności i intensywności płukania oraz minimalizacji zużycia wody płuczacej.

Ilość i stężenie roztworu wnoszonego do płuczki

Z pewnym przybliżeniem można przyjąć, że wszystkie związki chemiczne obecne w kąpeli galwanicznej znajdują się w tym samym stosunku w wodzie płuczacej. Można rozróżnić trzy grupy czynników wpływających na wielkość strat kąpeli przez wynoszenie:

- 1) czynniki związane z obrabianym wyrobem (jego rodzaj, kształt i stan powierzchni),
- 2) czynniki związane ze składem i rodzajem kąpeli galwanicznej (jej lepkość, gęstość, napięcie powierzchniowe i temperatura),
- 3) czynniki związane z warunkami pracy (system zawieszania wyrobów w kąpeli, szybkość ich wyjmowania, czas obciekania, rodzaj urządzenia).

Roztwór wynoszony na opłukiwanych wyrobach nie tylko ma postać przylegającą do nich warstewki, lecz również w postaci kropeł zbiera się w zagłębieniach i nierównościach tych wyrobów.

Straty kąpeli wskutek wynoszenia w znacznym stopniu są zależne od kształtu pokrywanych wyrobów.

Dla kąpeli o dużej lepkości (np. kąpeli do chromowania) ilość wynoszonej kąpeli jest o 30—40% większa niż w przypadku innych kąpeli. Według niektórych danych [2] ilość wynoszonej kąpeli do chromowania o stężeniu CrO_3 400 g/l jest ok. 4-krotnie większa od ilości wynoszonej kąpeli o niespełna 2-krotnie mniejszym stężeniu, tj. 250 g CrO_3 /l.

Wzrost temperatury kąpeli ułatwia spływ roztworu z powierzchni wyrobów.

Stosowanie w kąpeli środków zwilżających przyczynia się wydatnie do zmniejszenia strat przez wynoszenie, niekiedy do 20—25% [3].

Istotne znaczenie ma również położenie wyrobów na zawieszkach, konstrukcja zawieszek oraz technika wyjmowania wyrobów z kąpeli.

Ilość wynoszonej kąpeli można znacznie zmniejszyć przez [3]

- 1) pionowe zawieszanie wyrobów;
- 2) zawieszanie wyrobów w sposób umożliwiający punktowy spływ roztworu (w rogu wyrobu), a nie liniowy (na krawędzi wyrobu);
- 3) właściwe rozmieszczanie wyrobów na zawieszce tak, aby z wyrobów zawieszonych powyżej roztwór nie spływał na wyroby zawieszane poniżej;
- 4) powolne wyjmowanie wyrobów z kąpeli;
- 5) dostatecznie długi czas obciekania wyrobów nad wanną;
- 6) potrząsanie wyrobem wyjętym z wanny;

7) skośne (lub w kształcie litery V) położenie poprzecznych prętów zawieszek.

Na ogół przedłużanie czasu obciekania ponad 10 s nie zmniejsza już w sposób istotny ilości wynoszonej kąpieli.

Znaczne ilości kąpieli są wynoszone przy obróbce drobnicy w bębnach.

Aby zmniejszyć ilość wynoszonej kąpieli, należy stosować wolne obroty bębna podczas wyjmowania go z kąpieli, ruch obrotowy bębna nad kąpielą oraz dłuższy czas obciekania.

Dane literaturowe dotyczące ilości wynoszonych kąpieli są bardzo różne i często ze sobą niezgodne, co wynika między innymi z różnych warunków prowadzenia doświadczeń.

Według pomiarów przeprowadzonych przez licznych autorów ilość wynoszonej kąpieli — w zależności od kształtu wyrobów, składu kąpieli i warunków pracy — kształtuje się w granicach od 10 ml/m² powierzchni wyrobów aż do 350 ml/m², a niekiedy nawet — do 1000 ml/m². Przeprowadzono wiele badań i pomiarów ilości wynoszonej kąpieli [2—5] oraz dokonano wielu opracowań próbujących ustalić jednostkowe normatywy wynoszenia.

Ze względu jednak na zbyt duże zróżnicowanie kształtów wyrobów, własności kąpieli, położenia części na zawieszkach oraz budowy zawieszek i stosowanych urządzeń przydatność tych normatywów jest ograniczona jedynie do projektowania galwanizerni lub urządzeń. W konkretnych warunkach produkcyjnych przy ustalaniu zapotrzebowania wody do płukania najważniejsze jest doświadczalne ustalenie ilości wynoszonej kąpieli.

Ilość wynoszonej kąpieli można obliczyć z dostateczną dla praktyki dokładnością, posługując się bezprzepływową płuczką o dokładnie ustalonej objętości wody płuczacej. Woda płuczająca powinna być mieszana sprężonym powietrzem, a czas płukania dostatecznie długi (np. ok. 10 min).

Obliczenia dokonuje się według następującego wzoru

$$u = \frac{C_n V}{C_0 F n}, \text{ l/m}^2 \quad (4)$$

gdzie: u — ilość wynoszonej kąpieli, l/m²; V — objętość wody w płuczce, l; F — powierzchnia opłukiwanego wsadu jednorazowego (wraz z powierzchnią zawieszek), m²; n — liczba cykli płukania (zanurzeń); C_0 — stężenie składników kąpieli, g/l; C_n — stężenie składników kąpieli w wodzie płuczacej po n cyklach płukania, g/l.

Ruch wody w płuczce

Ponieważ płukanie jest procesem rozcieńczenia zanieczyszczeń wnoszonych na opłukiwanych przedmiotach, podstawowym warunkiem dobrej skuteczności płukania jest szybkie i dokładne wymieszanie wody w płuczce. Wyniki doświadczeń Tallmadge i współpr. [6—8], cytowane i omawiane szeroko w pracach Pinnera [9] i Clarke [10], wykazały, że w wodzie znajdującej się w spoczynku istotną rolę odgrywa czas zanurzenia przedmiotów w płuczce.

Doświadczenia Wystracha [1] potwierdziły podstawowe znaczenie zjawiska dyfuzji burzliwej dla intensyfikacji procesu płukania i dla uzyskania prawie pełnego wymieszania.

Ruch wody w płuczce może być wywołany przez

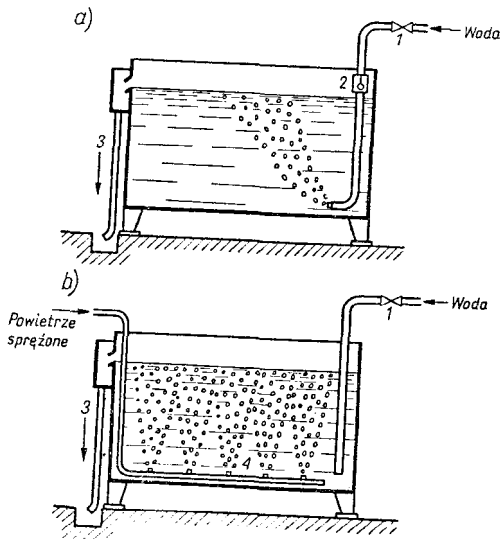
- 1) jednokierunkowy przepływ wody w płuczce,
- 2) wprowadzenie wody za pomocą dysz dławiących o działaniu iniektorowym,
- 3) mieszanie wody przez przepompowywanie,
- 4) mieszanie wody przy pomocy ultradźwięków,
- 5) mieszanie wody sprężonym powietrzem.

Z przedstawionych metod przepływ jednokierunkowy wody przez płuczkę daje niewielką skuteczność płukania. Nawet natężenie przepływu strumienia 15 l/min, osiągnięte przy normalnie stosowanej sieci wodociągowej pod ciśnieniem 0,2—0,3 MPa, powoduje jedynie słaby, laminarny przepływ wody w płuczce i nie zapewnia warunków przepływu burzliwego, w związku z czym w płukaniu bierze udział zaledwie ok. 10% ilości dopływającej wody [11]. Wystrach stwierdził, że zwiększenie przepływu wody do 1,5 wymiany objętości płuczki na godzinę nie wpływa w sposób istotny na zwiększenie skuteczności płukania [1].

Zastosowanie natomiast dyszy dławiącej na przewodzie doprowadzającym wodę do spodu płuczki powoduje wskutek działania iniektorowego i wytwarzania pęcherzyków powietrza znacznie lepsze wymieszanie wody w płuczce i spadek jej zużycia z 15 do 1,5—5,0 l/min [11].

Schemat płuczki z iniektorowym doprowadzeniem wody przedstawiono na rys. 24-1a.

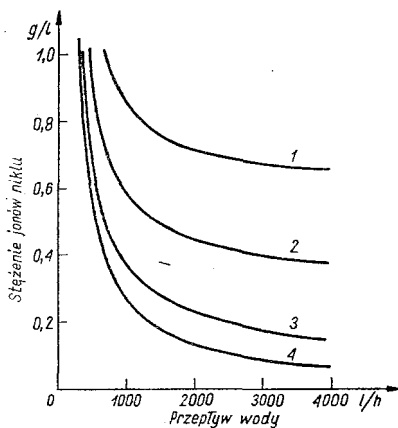
Przepompowywanie wody w płuczce w obiegu zamkniętym daje według Wystracha [1] prawie dwukrotnie lepsze wyniki płukania niż przy zwykłym przepływie wody, ale powoduje duże zużycie energii. W związku z tym jest stosowane jedynie w specjalnych przypadkach, np. wtedy gdy woda płuczająca



Rys. 24-1. Schemat płuczki: a) z iniektorowym doprowadzeniem wody, b) z mieszaniem wody sprężonym powietrzem
1 — zawory, 2 — dysza dławiacza (iniektor), 3 — przelewy i odprowadzenie do ścieków, 4 — przewód z dyszami napowietrzającymi

jest jednocześnie oziębiana, gdy płukanie wykonywane jest po kąpielach emulsyjnych, lub gdy doprowadzanie sprężonego powietrza jest z innych względów niewskazane [3].

Zastosowanie ultradźwięków w technice płukania daje dobre wyniki, ale jest bardzo kosztowne. Wymaga stosowania bardzo du-



Rys. 24-2. Zależność stężenia jonów niklu od przepływu wody płuczającej przy różnych technikach płukania [1]; $V = 4000$ l, $D = 4,8$ l/h, $C_0 = 58$ g Ni/l; stężenie na przedmiotach: 1 — w wodzie w stanie spoczynku, 2 — przy przepompowywaniu wody, 3 — przy mieszaniu wody sprężonym powietrzem, 4 — stężenie w płuczce

zych częstotliwości [12], 15—500 kHz i więcej, co wiąże się ze zużyciem energii do 500 W/cm² [13].

Najbardziej dogodnie i najczęściej stosowane jest mieszanie wody płuczającej sprężonym powietrzem. Wprowadzenie sprężonego powietrza od spodu płuczki powoduje silny ruch burzliwy wody, przez co wskutek jej działania hydrodynamicznego zanieczyszczenia są łatwo usuwane z powierzchni przedmiotów i szybko mieszane z całą zawartością płuczki (rys. 24-1b). Z badań prowadzonych przez Wystracha [1] wynika, że mieszanie sprężonym powietrzem daje prawie 7-krotnie lepszą skuteczność płukania niż przy wodzie stojącej bez mieszania i 3,5-krotnie lepszą skuteczność niż przy mieszaniu wody przy pomocy przepompowywania. Widać to wyraźnie na wykresie przedstawionym na rys. 24-2. Krzywa 3 leży bardzo blisko krzywej 4, co oznacza, że przy mieszaniu sprężonym powietrzem osiąga się efekt stosunkowo bliski stanowi całkowitego wymieszania. Tak więc dobry wynik płukania, będący skutkiem szybkiego i niemal całkowitego wymieszania, może być uzyskany nie przez nadmiar wody płuczającej, lecz przez osiągnięcie stanu burzliwego dającego w konsekwencji obok zjawisk dyfuzji i konwekcji hydrodynamiczne opłukiwanie przedmiotu. Przy tym sposobie mieszania istotny jest sposób doprowadzania sprężonego powietrza do płuczki. W płuczках o obsłudze ręcznej najdogodniejsze jest doprowadzanie powietrza przewodami ułożonymi wzdłuż ścian płuczki w kształcie litery U. W liniach automatycznych natomiast korzystniejszy jest centralny układ przewodów — pojedynczy lub podwójny skrzyżowany [3].

Na podstawie omawianych badań Nohse i Wystrach [1] ustalili dla danych warunków pomiarowych (czas płukania wynosił 25 s) następujące wartości wskaźników płukania S :

przy wodzie znajdującej się w spoczynku $S \approx 100$

przy przepompowywaniu wody w płuczce $S \approx 190$

przy mieszaniu wody sprężonym powietrzem $S \approx 670$

Według wytycznych Biura Projektowego ZUGiL-Łódź jednostkowe zużycie sprężonego powietrza przy mieszaniu wody w płuczce w warunkach standardowych powinno wynosić ok. $0,005$ m³/s na 1 m² powierzchni lustra płuczki przy ciśnieniu ok. 3 kPa na każdy 1 m głębokości płuczki.

Perforowane rury do mieszania należy układać nad dnem płuczki na wysokości ok. 25 — 75 mm. Średnica rury perforowanej po-

winna wynosić 20—25 mm. Otworki do przepływu powietrza nawiercane są w dwóch symetrycznych rzędach na przemian pod kątem 45° do pionu i skierowane w dół. Średnice otworków wynoszą ok. 3 mm, a odległość między nimi ok. 40—80 mm. Liczbę n otworków w rurze określić można ze wzoru

$$0,7d_p^2 \leq nd_o^2 \quad (5)$$

gdzie d_p — wewnętrzna średnica rury perforowanej, d_o — średnica otworków.

Poza tym w osi perforowanej rury powinny znajdować się 2 otworki w celu łatwiejszego usuwania wody z rury.

Powietrze doprowadzone do płuczek oraz do wanien galwanizerskich powinno być czyste, a przede wszystkim nie zanieczyszczone olejem.

Czas płukania

Przy założeniu dyfuzyjnej teorii procesu płukania, rozcieńczenie jest wykładniczą funkcją czasu płukania. W płuczkach galwanicznych, w których czas płukania jest bardzo krótki, jego przedłużenie o 10—15% powoduje ok. 2-krotny wzrost stopnia rozcieńczenia.

Jednak ze względu na przebieg innych operacji w ciągu technologicznym obróbki powierzchniowej czas płukania nie może być dowolnie wydłużany. Ponadto zbyt długie płukanie wpływa czasem niekorzystnie na obrabianą powierzchnię.

Dlatego dla utrzymania możliwie krótkiego czasu płukania niezbędne jest przyspieszenie procesu rozcieńczania przez

- 1) zmniejszenie ilości zanieczyszczeń wnoszonych do płuczki,
- 2) podwyższenie temperatury płukania,
- 3) uzyskanie w płuczce przepływu burzliwego,
- 4) odpowiedni technologicznie kształt zawieszek i wyrobów.

Temperatura płukania

Wzrost temperatury wody płuczającej powoduje zmniejszenie lepkości roztworów i wzrost szybkości dyfuzji, a więc w konsekwencji przyspieszenia procesu płukania (zwiększenie jego intensywności). Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym dobremu wypłukaniu w podwyższonej temperaturze jest występowanie termodyfuzji ułatwiającej obieg wody płuczającej i jej dobre wymieszanie.

Temperatura wody płuczającej uzależniona jest od rodzaju kąpieli (str. 421). Przy użyciu wody ciepłej, gdy zużycie energii na podgrzewanie jest stosunkowo małe, stosuje się nie-

wielki przepływ wody świeżej przez płuczkę. Wodę gorącą stosuje się jedynie w płuczkach bezprzepływowych.

Środki zwilżające

Środki zwilżające dodawane do wody płuczającej umożliwiają jej lepszy kontakt z powierzchnią płukanych przedmiotów i lepszy jej spływ z przedmiotów wymowyanych z płuczki. Ponadto przy mieszaniu sprężonym powietrzem środki te zwiększają liczbę pęcherzyków powietrza, co z kolei powoduje lepsze mieszanie wody w płuczce [15].

Środki zwilżające stosuje się często w końcowym płukaniu bezprzepływowym. Użycie ich w płuczkach przepływowych jest bardziej kosztowne i wymaga zainstalowania odpowiedniego aparatu dawującego. Środki te stosuje się na ogół w ilościach 0,01—0,05% wag. w stosunku do ilości wody płuczającej [3, 15]. Przy płukaniu międzyoperacyjnym rodzaju środka zwilżającego należy tak dobrać, aby nie wywierał szkodliwego wpływu na pracę kąpieli galwanicznych.

Zasolenie wody płuczającej

Wpływ zanieczyszczeń w świeżej wodzie stosowanej w procesach płukania omówiono w rozdz. 25. Ogólnie można stwierdzić, że wzrost zasolenia wody świeżej obniża stopień rozcieńczenia wnoszonych do płuczki roztworów, a więc zmniejsza skuteczność płukania.

Wielkość płuczki

Objętość wody w płuczce nie wpływa na poziom osiąganego w niej stężenia równowagowego, lecz jedynie na czas, który jest potrzebny do osiągnięcia tego stężenia [2, 3]. Wielkość płuczki warunkuje stopień wymieszania w niej wody. Im mniejsza jest płuczka, tym łatwiej jest uzyskać w niej ruch burzliwy, umożliwiający szybkie wymieszanie. Jak wiadomo bowiem, liczba Reynoldsa Re — określająca granicę przepływu burzliwego — zwiększa się wraz ze zmniejszeniem porzecznego przekroju przewodu, tj. zbiornika [11]. Dlatego też wielkość płuczki nie powinna być większa niż wymagają tego wymiary płukanych przedmiotów czy zawieszek.

Ilość wody płuczającej

Dla osiągnięcia wymaganego rozcieńczenia, względnie wymaganej wielkości kryterium płukania, konieczne jest obok uzyskania dostatecznego stopnia wymieszania również dostarczenie odpowiedniej objętości wody płuczającej w jednostce czasu.

Ilość wody płuczającej, którą należy dostarczyć do płuczki, zależy od

1) wymaganego rozcieńczenia, tj. wymaganego kryterium płukania R ;

2) objętości kąpieli wnoszonej do płuczki na powierzchni wyrobów;

3) osiągniętej skuteczności płukania określonej wskaźnikiem S ;

4) stopnia wykorzystania wody płuczającej.

Minimalizację zapotrzebowania wody płuczającej można więc uzyskać przez

1) wprowadzanie kąpieli niskostężeniowych oraz kąpieli o dużej odporności na zanieczyszczenia, gdyż wtedy wymagane kryterium płukania R jest stosunkowo małe;

2) zmniejszanie ilości wnoszonej kąpieli (str. 420);

3) stosowanie czynników zwiększających intensywność płukania, tj. przede wszystkim mieszania wody sprężonym powietrzem;

4) zwiększenie stopnia wykorzystania wody płuczającej, np. przez stosowanie płukania wielostopniowego lub przez wielokrotne używanie wody w obiegu recyrkulacyjnym.

Na poprawę stopnia wykorzystania wody płuczającej wpływa również

1) prawidłowe doprowadzenie wody do płuczki (od spodu), a odprowadzenie jej po przeciwległej (po przekątnej) stronie płuczki (u góry), co umożliwi przepływ wody płuczającej poprzez całą płuczkę;

2) regulowany przepływ wody umożliwiający jej doprowadzenie jedynie w momencie przechodzenia wyrobów przez płuczkę lub w momencie uzyskiwania w płuczce maksymalnie dopuszczalnego stężenia zanieczyszczeń;

3) stosowanie metod płukania kombinowanego.

Należy jeszcze zauważyć, że w płukaniu rzeczywistym stężenie zanieczyszczeń w wodzie płuczającej tylko w nieznacznym stopniu różni się od stężenia tych zanieczyszczeń, jakie otrzymano by w przypadku płukania doskonałego przy tej samej ilości wody płuczającej.

Natomiast stężenie zanieczyszczeń na powierzchni wyrobów po płukaniu zależy w znacznym stopniu od skuteczności płukania, tj. od wartości wskaźnika płukania S określającego granicę możliwego stopnia rozcieńczenia w danym stopniu płukania. Po osiągnięciu rozcieńczenia bliskiego tej granicy dalszy wzrost zużycia wody płuczającej praktycznie nie wpływa na zwiększanie rozcieńczenia, (rys. 24-2), a więc jest bezcelowy. Im większe jest zużycie wody i im większe jest kryterium płukania, tym większa jest względna

różnica pomiędzy stężeniem zanieczyszczeń na wyrobach i w wodzie płuczającej. Tak więc przy płukaniu rzeczywistym wskutek niepełnego wymieszania rola nadmiaru wody płuczającej jest znacznie mniejsza, niż to się na pozór wydaje, a decydujące znaczenie ma sposób użycia wody płuczającej i stopień jej wykorzystania.

Płukanie wielostopniowe

W warunkach płukania rzeczywistego można w płuczce pojedynczej uzyskiwać stosunkowo tylko niedużą wartość kryterium płukania R (uwarunkowaną wielkością wskaźnika płukania S). W związku z tym przy wymaganiach większego kryterium płukania niezbędne jest stosowanie płukania wielostopniowego. Płukanie wielostopniowe powoduje jednocześnie znaczne zmniejszenie zapotrzebowania wody płuczającej, niezbędnej do uzyskania odpowiedniego rozcieńczenia. W płuczках przepływowych np. zmniejszenie to następuje w przybliżeniu według krzywej wydławniczej, przy czym wykładnikiem potęgi jest odwrotność liczby stopni płukania.

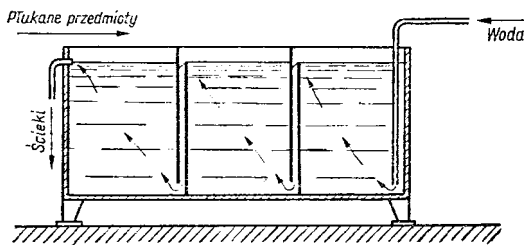
Tablica 24-1. Zapotrzebowanie wody płuczającej przy różnych systemach płukania (płukanie przepływowe, stan równowagowy w płuczках) [3]

Stopień rozcieńczenia $\frac{C_e}{C_0}$		0,0001	0,001	0,005	0,01
Kryterium płukania $\frac{C_0}{C_e}$		10000	1000	200	100
System płukania		Zapotrzebowanie wody, %			
Płukanie jednostopniowe	1 płuczka	100	100	100	100
	2 płuczki	1,95	6,2	13,5	18,7
Płukanie wielostopniowe z równoległym (oddzielnym) zasilaniem płuczek	3 płuczki	0,65	2,7	7,3	10,8
	2 płuczki	1,0	3,1	6,9	9,6
Płukanie wielostopniowe przeciwprądowe z kaskadowym przepływem wody	3 płuczki	0,2	0,96	2,2	4,25
	$k = 0,01$	9,2	69	—	—
Płukanie natryskowe	$k = 0,02$	4,6	34	133	—
	$k = 0,05$	1,8	14	53	93
	$k = 0,10$	0,9	6,9	26,5	46,5
	$k = 0,20$	0,40	3,5	13,0	23,2
	$k = 0,50$	0,18	1,4	5,3	9,3

k — współczynnik sprawności płukania natryskowego

Zmniejszanie się zapotrzebowania wody płuczącej wraz ze zwiększaniem liczby stopni płukania podano w tabl. 24-1 [3]; zapotrzebowania wody w procentach odniesiono do zapotrzebowania wody dla płuczki jednostopniowej, które przyjęto za 100%.

Jak widać z tabl. 24-1, znaczny jest wpływ płukania wielostopniowego, a zwłaszcza płukania wielostopniowego szeregowego w przeciwnym kierunku, na oszczędność wody płuczącej. Wpływ ten zwiększa się ze zwiększaniem wartości kryterium płukania R . Istotne znaczenie dla zmniejszenia zużycia wody ma płuczka druga, a wpływ płuczki trzeciej jest raczej niewielki i celowość jej zastosowania można ocenić dopiero przez porównanie efektów obróbki ścieków i odzysku składników kapieli. Na ogół nie stosuje się więcej niż 3 płuczki przepływowe.



Rys. 24-3. Schemat trójstopniowej płuczki kaskadowej do płukania w przeciwnym kierunku

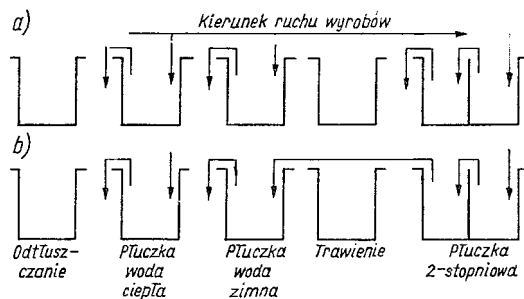
Na rysunku 24-3 przedstawiono schemat trójstopniowej płuczki kaskadowej do płukania przeciwnieprądowego.

Jak wynika z tabl. 24-1, płukanie o zasilaniu równoległym zużywa, zależnie od liczby stopni płukania, ok. 2 lub 3 razy więcej wody niż płukanie o zasilaniu szeregowym. Dlatego, jeśli jest to tylko możliwe, należy stosować zasilanie szeregowe jako znacznie bardziej oszczędne od zasilania równoległego.

Zasilanie równoległe powinno stosować się tylko wtedy, gdy ze względu na różnicę źródeł zasilania poszczególnych płuczek nie można stosować zasilania szeregowego, np. przy kombinowaniu płuczek z wodą gorącą lub ciepłą z płuczkami z wodą zimną, lub przy zasilaniu płuczek wodą o różnej jakości.

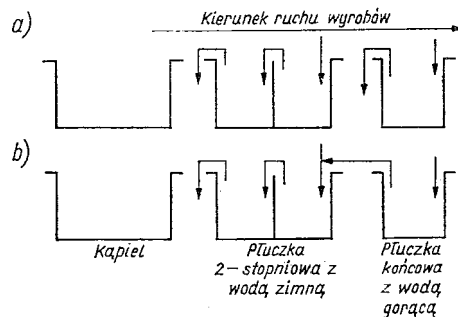
Jedną z odmian wielostopniowych płuczek przepływowych o zasilaniu szeregowo-przeciwnieprądowym jest tzw. *płukanie przedłużone w przeciwnym kierunku* [16]. Polega ono na tym, że woda użyta w płuczkach następujących po danej kąpieli jest stosowana do zasilania płuczki poprzedzającej tę kąpiel, co zmniejsza zużycie wody i umożliwia uzyskanie do-

datkowych ułatwień w obróbce ścieków (rys. 24-4). Podobnie w celu zmniejszenia zużycia wody płuczącej i zwiększenia skutecz-



Rys. 24-4. Przykład zastosowania układu przedłużonego płukania: a) konwencjonalny układ płukania, b) płukanie w układzie przedłużonym

ności płukania można wykorzystać wodę gorącą z płuczki końcowej do płukania w płuczce ją poprzedzającej (rys. 24-5).



Rys. 24-5. Przykład obniżenia zużycia wody płuczącej przez lepsze wykorzystanie wody z płuczki końcowej: a) konwencjonalny układ płukania, b) układ płukania z wykorzystaniem wody gorącej

Regulacja dopływu wody płuczącej do płuczek

Przy zmiennym programie produkcji galwanicznej ilość wody płuczącej zasilającej płuczki powinna być również zmienna i dostosowana do chwilowej produkcji technologicznej linii galwanicznej. Odbywać się to może przy pomocy regulacji dopływu wody do płuczki, co jest dodatkowym źródłem oszczędności wody płuczącej.

Regulacja polega na ograniczeniu przepływu do ilości niezbędnej do utrzymania stężenia zanieczyszczeń w płuczkach (stężenia równowagowego) na poziomie stężenia dopuszczalnego.

Do regulacji stosuje się przyrządy sterowane przez człowieka (np. pedałem) lub auto-

matyczne (sterowanie zaworami elektromagnetycznymi).

Sposób regulacji powinien być dobrany do rodzaju rytmu pracy linii galwanicznej. Różni się regulację przez

1) ograniczenie przepływu wody płuczającej jedynie do czasu, w którym przedmioty znajdujące się w strefie płukania (regulacja najczęściej ręczna);

2) sterowanie dopływem wody w zależności od upływu czasu pracy lub określonej wielkości produkcji (a więc sterowanie za pomocą zegarów albo wg taktu operacji płukania) przy uregulowanych warunkach pracy galwanizacji, np. w automatach galwanizacyjnych, zapewniając prawidłową cykliczność wymiany wody w płuczkach;

3) dostosowanie wielkości przepływu wody do chwilowych zmiennych warunków produkcji, regulując ten przepływ wg wielkości stężenia zanieczyszczeń w płuczkach.

W trzecim sposobie wykorzystana jest proporcjonalna zależność przewodności elektrycznej roztworów od ich stężenia. Czujnik przewodności za pośrednictwem mostku Wheatstone'a i przekaźnika steruje zaworem magnetycznym na dopływie świeżej wody do płuczki.

W celu zapewnienia prawidłowej pracy aparatury do regulacji płukania należy stosować wodę o stałym, możliwie niskim, stopniu zasolenia oraz o stałej temperaturze. Zmiana tych parametrów wymaga ponownego ustalenia przyrządu. Do regulowania najbardziej nadaje się woda destylowana lub demineralizowana, ponieważ wtedy różnica pomiędzy przewodnością elektryczną wody świeżej i roztworu w płuczce jest największa. Przy dużym zasoleniu wody świeżej czujnik przewodności umieszcza się na ogół tam, gdzie stężenie zanieczyszczeń w roztworze jest największe, a więc przy płukaniu przeciwnym w pierwszej płuczce. Gdy twardość ogólna wody świeżej jest mniejsza od 8,9 mval/l (25° n), czujnik przewodności można wstawić do dowolnej płuczki [3]. Każdy rodzaj i typ kąpiel galwanicznej ma różną i charakterystyczną dla siebie przewodność elektryczną. Dlatego też urządzenia regulacyjne powinny być nastawiane dla każdego roztworu wnoszonego do płuczki oddzielnie.

Recyrkulacja wody płuczającej

Do zmniejszenia zużycia wody płuczającej stosowane są najczęściej następujące metody jej recyrkulacji, tj. wielokrotnego użycia:

1. Recyrkulacja wody płuczającej przy zastosowaniu metod wymiany jonowej, metod

membranowych itp. (rozdz. 26). W tym przypadku zestaw płuczek składa się najczęściej z jednostopniowej płuczki bezprzepływowej (do zatrzymania 70—90% ładunku zanieczyszczeń wynoszonych z kąpeli) oraz płuczki przepływowej o stosunkowo dużym przepływie wody umożliwiającym zmniejszenie stężenia ścieków wprowadzanych do kolumn jonitowych. Metoda ta jest szczególnie zalecana w przypadku braku źródła wody o jakości nadającej się do operacji płukania. Przy doborze wariantu płukania z punktu widzenia techniczno-ekonomicznego metoda ta jest najczęściej porównywana z wielostopniowym płukaniem o zasilaniu szeregowym.

2. Recyrkulacja wody polegająca na zawracaniu do płuczek części oczyszczonych ścieków po ich uzupełnieniu świeżą wodą w celu utrzymania zasolenia wody na określonym poziomie (rozdz. 26). Metoda ta może być stosowana przy stosunkowo małych wymaganiach co do jakości wody płuczającej.

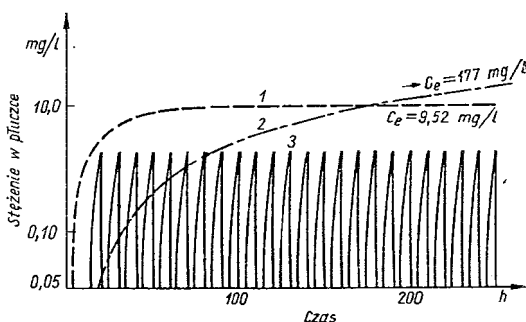
3. Recyrkulacja wody płuczającej z wodnych płuczek przepływowych w bezpośredniej metodzie oczyszczania ścieków (rozdz. 26).

Poza tym recyrkulację wody płuczającej stosuje się najczęściej w procesach odzysku składników kąpeli (str. 422 i rozdz. 26).

d. Charakterystyka głównych metod płukania

Płukanie przepływowe

Najczęściej stosowaną metodą płukania jest płukanie przepływowe, polegające na ciągłym przepływie stałej lub zmiennej ilości świeżej wody poprzez płuczkę.



Rys. 24-6. Zmiany stężenia w trzeciej płuczce w zależności od czasu dla różnych systemów płukania [5]

1 — płukanie kaskadowe w przeciwnym kierunku, 2 — płukanie z równoległym (niezależnym) zasilaniem wodą, 3 — płukanie bezprzepływowe z szeregowym, okresowym zasilaniem wodą
 C_e — stężenie równowagowe

Zmienny przepływ wody jest na ogół regulowany w zależności od wielkości produkcji.

Płuczki wielostopniowe przepływowe stosowane są najczęściej w postaci tzw. płuczek kaskadowych. Prawidłową budowę tych płuczek przedstawiono na rys. 24-1 i 24-3. W przypadku bardzo małego przepływu wody system kaskadowy jest zastępowany przepompowywaniem wody. Przy regulowanym przepływie wody może występować zasilanie okresowe.

Stężenie zanieczyszczeń w płuczce wzrasta do momentu, w którym osiągnię się stan równowagowy (rys. 24-6).

Dobór i obliczanie płuczek dokonuje się przeważnie dla stanu równowagowego. Wartość stężenia równowagowego jest odwrotnie proporcjonalna do ilości przepływającej wody. Nie zależy natomiast od objętości płuczki. Czas osiągnięcia stanu równowagowego jest tym krótszy, im większy jest przepływ wody oraz im mniejsza jest płuczka.

Porównanie obu metod płukania przepływowego oraz płukania bezprzepływowego o zasilaniu szeregowym przedstawiono na rys. 24-6. W porównaniu z tym przyjęto zespół 3 płuczek o objętości 600 l, stężenie kąpieli 80 g Ni^{2+}/l , objętość wnoszonego do płuczek roztworu 3 l/h, objętościowe natężenie przepływu wody płuczającej 60 l/h, przy czym przepływ wody przez płuczki o zasilaniu niezależnym równoległym wynosił 3×20 l/h, a wymiana zawartości płuczek bezprzepływowych następowała co 10 h. Na wykresie na rys. 24-6 przedstawiono przebieg zmian stężenia w czasie w trzeciej płuczce dla wszystkich trzech metod płukania.

Jak już wspomniano, przy płukaniu przepływowym wielostopniowym należy — poza szczególnymi przypadkami — stosować zasilanie szeregowe.

Płukanie bezprzepływowe

Płukanie bezprzepływowe jest to metoda płukania, w której wymiana wody płuczającej w płuczce odbywa się jednorazowo, co pewien czas płukania i może dotyczyć całej objętości płuczki lub tylko określonej części jej objętości.

Podczas płukania stężenie substancji wnoszonych do płuczki zwiększa się aż do momentu wymiany wody na świeżą. Jeśli wymiana dotyczy całej objętości płuczki, to następny cykl płukania rozpoczyna się od zerowego stężenia zanieczyszczeń i jest identyczny z cyklem poprzednim. Jeśli wymiana dotyczy tylko części objętości płuczki, to po-

czątek następnego cyklu rozpoczyna się od pewnego stężenia, większego od stężenia początkowego poprzedniego cyklu, a więc stężenie końcowe też będzie większe. Ten wzrost stężenia substancji w płuczce będzie dążył wraz z powtarzającymi się cyklami do granicznej wartości stężenia równowagowego. W praktyce stężenie równowagowe uzyskuje się po kilku, kilkunastu, a rzadko po kilkudziesięciu cyklach.

Płuczki pojedyncze. Do niedawna płukanie bezprzepływowe stosowano najczęściej w pojedynczych płuczkach odzyskowych oraz do płukania końcowego w wodzie gorącej. Płuczki odzyskowe służą do uzupełniania strat odparowania kąpieli pracujących w podwyższonych temperaturach i do zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń odprowadzanych do ścieków. Przy kąpieliach pracujących na zimno płuczka bezprzepływowa wpływa na obniżenie zużycia wody płuczającej i kumuluje 70—90% substancji wynoszonych z kąpieli, tworząc korzystne warunki dla dalszych stopni płukania i dla systemów obróbki ścieków (szczególnie przy zastosowaniu wymiany jonowej). Popłuczyny z płuczki bezprzepływowej odprowadza się bezpośrednio do systemu oddzielnej neutralizacji roztworów stężonych i zużytych kąpieli.

Płuczki wielostopniowe. Płuczki bezprzepływowe wielostopniowe mają przeważnie zasilanie szeregowe, tzn. po uzyskaniu w nich określonego, ustalonego, stężenia zanieczyszczeń, napełnia lub uzupełnia się okresowo dany stopień płukania popłuczynami ze stopnia następnego (tj. w kierunku przeciwnym do kierunku przenoszenia opłukiwanych wyrobów). Ostatni stopień płuczki jest napełniany świeżą wodą. Metoda ta stanowi więc swoiste płukanie przeciuprądowe w płuczkach bezprzepływowych.

W trakcie kolejnych cykli płukania pomiędzy wymianami wody płuczającej stężenia zanieczyszczeń w poszczególnych stopniach płukania wahają się od wartości najniższej do najwyższej określonej dopuszczalnym stężeniem granicznym wynikającym z wymaganego kryterium płukania. Stężenie to jest więc punktem wyjścia do obliczania i ustalania systemu płukania bezprzepływowego. Stężenie to określając wielkość zapotrzebowania wody płuczającej, określa również czas pojedynczego cyklu wymiany wody w płuczce.

Wprowadzenie mieszanina sprężonym powietrzem, które daje lepszą skuteczność wypłukiwania niż to uzyskuje się przy nadmiarze wody przepływowej, stworzyło szczegól-

nie korzystne warunki do zastosowania wielostopniowych płuczek bezprzepływowych, o szeregowym okresowym zasilaniu wodą. Przy płukaniu w takich płuczkach mniejsze jest zużycie wody niż w płuczkach przepływowych, względnie przy tej samej ilości zużytej wody mniejsze jest stężenie zanieczyszczeń w płuczce (rys. 24-6).

Tak więc w wielu przypadkach celowe będzie wprowadzenie zamiast płuczek wielostopniowych przepływowych płuczek wielostopniowych bezprzepływowych z mieszanym powietrzem.

Poza tym płuczki wielostopniowe bezprzepływowe mogą być użyte jako płuczki odzyskowe, ułatwiając odzysk i likwidując w korzystnych przypadkach prawie całkowicie lub w znacznym stopniu odpływ ścieków do uciążliwych, co nie tylko zmniejsza koszty wytwarzania, ale również ogranicza zanieczyszczenie środowiska.

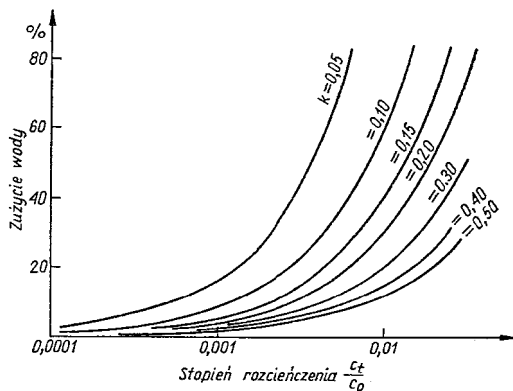
Wadą płuczek bezprzepływowych jest konieczność kłopotliwej okresowej kontroli ze względu na cykliczną wymianę wody. Wymianę tę przeprowadza się przy pomocy przepompowywania wody płuczającej z jednych stopni płukania do drugich.

Przy płuczkach bezprzepływowych należy pamiętać o odpowiednim doborze wielkości płuczek, co określa częstość okresowej wymiany wody płuczającej, a więc rytm pracy płuczek. Na ogół wsad jednostkowy w płuczce nie powinien przy takiej pracy ok. 5—10 min przekraczać znacznie $0,08 \text{ dm}^2/\text{l}$, a przy takiej 1—2 min — ok. $0,05 \text{ dm}^2/\text{l}$ objętości wody w płuczce.

Płukanie natryskowe

Płukanie natryskowe może stanowić bardzo skuteczną metodę płukania, w której zanieczyszczenia usuwane są z powierzchni przedmiotu silnym strumieniem świeżej wody doprowadzanej z prysznicy lub z dysz natryskowych (uzyskuje się w ten sposób efekt płukania hydrodynamicznego). Inną zaletą płukania natryskowego jest małe zużycie wody płuczającej (tabl. 24-1). Zużycie to zależy jednak od współczynnika sprawności płukania k , który określa stosunek ilości wody biorącej udział w opłukiwaniu wyrobów do całkowitej ilości wody rozpylonej przez dysze. Współczynnik k zależy od kształtu przedmiotów, od własności zwilżającego je roztworu (tj. od jego lepkości, napięcia powierzchniowego, temperatury itp.), od sposobu skierowania natrysku na przedmioty (tj. od ustawienia dysz w stosunku do wyrobu) oraz od prędkości strumienia i czasu natrysku [5].

Skuteczność i celowość płukania natryskowego zależy również w dużej mierze od stopnia wymaganego rozcieńczenia. Duże oszczędności wody płuczającej uzyskuje się przy dużym rozcieńczeniu. Im rozcieńczenie jest mniejsze, tym współczynnik sprawności płukania powinien być większy. Zależności te widać wyraźnie na rys. 24-7 ilustrującym wzglę-



Rys. 24-7. Płukanie natryskowe; względne zużycie wody (%) w odniesieniu do płukania jednostopniowego [5]

C_0 — stężenie po płukaniu, C_0 — stężenie kąpieli

dne zużycie wody (w % zużycia wody przy jednostopniowym płukaniu zanurzeniowym) dla różnych rozcieńczeń i różnych współczynników sprawności płukania natryskowego [5]. Stosowane są zwykle dwa rodzaje płukania [17] — jeden z nich to opłukiwanie wyrobów natryskiem wody pod wysokim ciśnieniem w pustej płuczce, drugi — to natrysk nad płuczką zanurzeniową. Oba te sposoby płukania natryskowego zmniejszają zużycie wody, ale wymagają stałego dozoru, tj. oczyszczania dysz natryskowych oraz regulacji ciśnienia wody.

Płukanie w pustej płuczce umożliwia powtarzanie wielokrotnego płukania w tej samej płuczce oraz płukanie w jednej płuczce wyrobów po obróbce w różnych kąpielach. Zmniejsza to niezbędną liczbę płuczek, skraca linie technologiczne obróbki galwanicznej, zmniejsza liczbę przenośników w automatach sterowanych programowo, a więc daje duże oszczędności inwestycyjne i eksploatacyjne.

W systemie płukania w pustej płuczce dysze natryskowe znajdują się w głębi płuczki [18—20] po obu stronach wsadu, przy czym są one tak usytuowane, aby pokryć natryskiem całą powierzchnię wsadu. W zależności od kształtów i położenia wyrobów stosuje się dysze o strumieniu płaskim, o strumieniu w

postaci stożka szerokokątnego itp. W celu wielostronnego objęcia strumieniem wyrobów ustawia się niekiedy dysze skośnie w stosunku do wsadu [19].

Popłuczyny z takiego systemu płukania mogą być odprowadzane do zbiorników retencyjnych przeznaczonych do obróbki ścieków i ewentualnie do odzysku składników kąpieli. Niekiedy bezpośrednio odprowadza się je do systemu oczyszczania przy pomocy jonitów, aby recyrkulować wodę płuczącą. W tym przypadku płuczkę z natryskiem poprzedza płuczka bezprzepływowa, gdzie zatrzymywany jest główny ładunek zanieczyszczeń [18]. Do sterowania natryskiem stosuje się niekiedy czujniki przewodności wody umieszczone bądź w zbiorniku pośrednim, do którego odprowadza się ścieki z płuczki natryskowej [19], bądź w płuczce końcowej po płuczce natryskowej [20]. W tym drugim przypadku woda w płuczce końcowej recyrkuluje przez demineralizator.

Puste płuczki natryskowe stosuje się zarówno do płukania wstępnego, jak i końcowego. Szczególnie korzystne jest stosowanie płuczek do wyrobów płaskich, jak np. do płytek obwodów drukowanych [18], gdyż możliwe jest wówczas wykorzystywanie natryskiwanej wody w 80%.

Płukanie natryskowe w pustej płuczce stosuje się niekiedy jako odmianę płukania odzyskowego [2], gdyż możliwe jest uzyskanie stosunkowo dużego stężenia popłuczyn, co jest dogodne przy uzupełnianiu strat kąpieli przez odparowanie i wynoszenie.

Obok urządzeń natryskowych do płukania wyrobów na zawieszkach w ostatnich latach pojawiły się opatentowane urządzenia specjalne do opłukiwania natryskowego drobnicy obrabianej w bębnoch (np. firmy Schering lub Linnhoff).

Najczęściej jednak płukanie natryskowe stosuje się w połączeniu z płukaniem zanurzeniowym jedno- lub wielostopniowym. Metoda ta powinna być stosowana szczególnie przy płukaniu przedmiotów o skomplikowanym kształcie, mających zagłębienia i nierówności. Płukanie kombinowane często stosowane jest w automatach galwanizerskich. Dysze umieszczone są ponad poziomem wody w płuczce, co umożliwia skuteczne opłukiwanie przedmiotu w momencie wyjmowania go z płuczki. W celu wyeliminowania zbędnego zużycia wody natrysk powinien następować jedynie w momencie przechodzenia przedmiotów przez płuczkę. Dlatego też najczęściej jest on sterowany ręcznie lub nożnie (np. za pomocą odpowiedniego pedału), mechanicznie lub elek-

tromagnetycznie. Ciśnienie wody do płukania natryskowego nie powinno być mniejsze od 0,2 MPa [3].

Do płukania natryskowego należy stosować na ogół wodę zmiękczoną lub demineralizowaną, aby nie występowało zatykanie otworów dysz.

Odmianą płukania natryskowego jest płukanie w aerozolu wodnym [21]. Metoda ta polega na rozpyleniu drobnej mgły wodnej przy pomocy sprężonego powietrza nad końcową częścią wanny z kąpielą pracującą w podwyższonej temperaturze. Powoduje to rozcieńczenie warstewki kąpieli wynoszonej na wyrobach i jej spływ z powrotem do wanny oraz jednoczesne uzupełnienie strat wody z kąpieli przez odparowanie. Stwierdzono również, że taki sposób płukania powoduje ochłodzenie powierzchni wyrobów, zapobiegając w ten sposób ich zbyt szybkiemu wysychaniu [2]. Płukanie aerozolowe umożliwia wyeliminowanie bezprzepływowej płuczki odzyskowej.

Płukanie chemiczne

Metoda płukania polega na zanurzaniu przedmiotów najpierw w odpowiednich roztworach unieszkodliwiających, a dopiero potem w wodzie. Osiąga się dzięki temu dodatkowy efekt usuwania składników kąpieli w wyniku reakcji chemicznych. Płukanie chemiczne omówiono przy opisie bezpośredniej obróbki ścieków metodą Lancy (rozd. 26).

e. Metody obliczania zapotrzebowania wody płuczącej

Dane niezbędne do obliczania zapotrzebowania wody płuczącej w poszczególnych operacjach płukania

Do przeprowadzenia obliczeń niezbędne jest ustalenie

- 1) wielkości kryterium płukania R ,
- 2) objętości roztworu przenoszonego w jednostce czasu do płuczki D , l/h,
- 3) skuteczności płukania, tj. wielkości wskaźnika płukania S .

Kryterium płukania. W literaturze spotyka się dwa sposoby ustalania kryterium płukania. Jeden sposób polega na podaniu bezpośredniego kryterium płukania w zależności od rodzaju kąpieli, po których i przed którymi stosuje się płukanie; np. w normie ČSRS ONA8307 (już nieaktualnej) są podane zakresy wartości kryterium płukania R w ostatnim stopniu płukania w zależności od rodzajów kąpieli przed i po płukaniu, a także ilości

potrzebnej wody płuczającej w zależności od złożoności kształtu wyrobów. Poza tym w normie sprecyzowano jakość wody płuczającej, tj. rodzaj i dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w wodzie.

Dla przykładu podano niektóre wartości kryterium płukania R

Płukanie	R
po odtłuszczeniu alkalicznym i przed aktywowaniem	200—400
po odtłuszczeniu cyjankowym i przed aktywowaniem	500—800
po trawieniu i przed niklowaniem	500—800
po niklowaniu i przed chromowaniem	3000
po trawieniu i przed cynkowaniem lub kadmowaniem cyjankowym	2000
po trawieniu i przed cynkowaniem w kąpeli kwaśnej	400

Ze względu na różnice występujące między stężeniami zanieczyszczeń na wyrobach i w wodzie płuczającej podaje się na ogół w literaturze dla bezpieczeństwa większe wartości kryteriów płukania, niż to jest w rzeczywistości potrzebne.

Drugim sposobem jest podawanie dopuszczalnych stężeń składników kąpeli w ostatnim stopniu płukania.

Najczęściej podawane są w literaturze [22] następujące dopuszczalne stężenia szkodliwego czynnika w ostatnim stopniu płukania (mg/l):

Płukanie	Czynnik szkodliwy, mg/l
po trawieniu przed chromowaniem	16
po chromowaniu	16
po niklowaniu lub miedziowaniu kwaśnym	39
po kąpielach cyjankowych	39
po kąpielach kwaśnych do trawienia	780
po kąpielach alkalicznych odtłuszczających	780

Oba te sposoby ułatwiają wybór odpowiedniego kryterium płukania, lecz są nieściśle i prowadzą niekiedy do błędnych wyników — nadmiaru lub niedoboru wody płuczającej.

Natomiast oszczędne zużycie wody płuczającej jest m.in. uwarunkowane ograniczeniem rzeczywistego stopnia rozcieńczenia w płucz-

kach do wartości niezbędnej w danych warunkach.

Stopień niezbędnego rozcieńczenia podczas płukania zależy zarówno od składu i stężenia poszczególnych składników kąpeli poprzedzającej płukanie, jak i od rodzaju i wielkości zanieczyszczeń dopuszczalnych w kąpeli następującej po płukaniu. Konieczne jest więc ustalenie, jakie zanieczyszczenia i w jakim stężeniu mogą być wniesione do kąpeli na opłukiwanych wyrobach bez szkody dla jej pracy (rozdz. 25).

Wartość kryterium płukania zależy również od kolejności następujących po sobie poszczególnych operacji galwanotechnicznych. I tak w przypadku gdy po miedziowaniu kwaśnym następuje bezpośrednio niklowanie, płukanie międzyoperacyjne powinno być bardzo staranne, ponieważ jony miedzi wywierają szkodliwy wpływ na kąpiel niklową. Natomiast w przypadku przedzielenia obu tych kąpeli poleowaniem, a zatem również odtłuszczeniem i trawieniem, płukanie po miedziowaniu kwaśnym może być mniej dokładne.

Inaczej przedstawia się sprawa płukania po kąpielach cyjankowych, które ze względu na ich toksyczność powinno być bardzo staranne. Na przykład niedokładne opłukanie przedmiotów po miedziowaniu cyjankowym może spowodować pojawienie się śladów cyjanków nawet w kąpeli po operacjach poleowania, odtłuszczenia i trawienia.

Objętość przenoszonego roztworu. Objętość przenoszonego roztworu z kąpeli do płuczki powinna być ustalona doświadczalnie — wzór (4) — dla poszczególnych konkretnych przypadków produkcyjnych, gdyż jak uprzednio podano, jest ona zależna zarówno od rodzajów detali, ich zawieszenia, rodzaju kąpeli, jak i od techniki przenoszenia i rodzaju urządzeń galwanizerskich. Ilość wynoszonej kąpeli należy odnieść do całej powierzchni zanurzonej i opłukiwanej.

Wskaźnik płukania. Wartość wskaźnika płukania S można przyjmować wg danych doświadczalnych [1] — patrz str. 402.

Obliczanie zapotrzebowania wody płuczającej przy założeniu doskonałego płukania zanurzeniowego

Wzory do obliczania zapotrzebowania wody wyprowadzone z równania bilansu materiałowego zanieczyszczeń wnoszonych do płuczki, jak już wspomniano, odnoszą się do stanu równowagowego w płuczce.

Płukanie przepływowe. Ogólny wzór¹⁾ dla wielostopniowego płukania przepływowego o zasilaniu równoległym jest następujący

$$Q = nD(\sqrt[n]{R_n} - 1) \quad (6)$$

gdzie: Q — sumaryczna ilość wody przepływająca w jednostce czasu przez poszczególne stopnie płukania, l/h; n — liczba stopni płukania; D — objętość roztworu wnoszonego w jednostce czasu do płuczki na opłukiwanych

wyrobach, l/h; $R_n = \frac{c_0}{c_n}$ — wymagane kryterium płukania; c_0 — stężenie kąpieli galwanicznej, tj. stężenie roztworu wnoszonego do płuczki na powierzchni wyrobów, g/l; c_n — stężenie roztworu wynoszonego z ostatniego stopnia płukania na powierzchni wyrobów, g/l.

Dla większych wartości kryteriów płukania wzór można uprościć do postaci

$$Q = nD\sqrt[n]{R_n} \quad (7)$$

Ogólny wzór dla wielostopniowego płukania przepływowego o zasilaniu szeregowo-przeciwprądowym jest następujący

$$R_n = \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1} \quad (8)$$

gdzie $q = \frac{Q}{D}$.

Charakter zależności między ilością wody płuczającej Q oraz kryterium R_n uniemożliwia podanie wzoru do bezpośredniego obliczenia q lub Q przy $n > 2$. Obliczenie to należy wykonać przy pomocy wzoru (8), stosując kolejne przybliżenia. Dotyczy to większości przypadków obliczania ilości potrzebnej wody przy płukaniu wielostopniowym.

Dla ułatwienia obliczeń stosuje się również wzór uproszczony

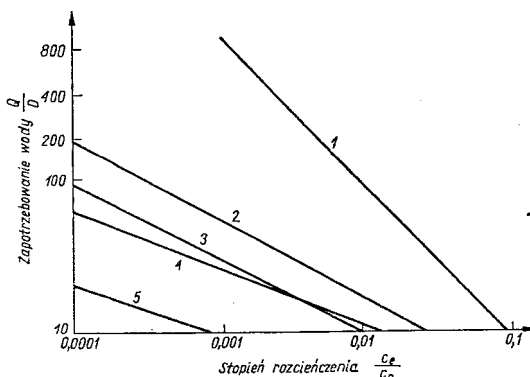
$$Q = D\sqrt[n]{R_n} \quad (9)$$

Wzoru uproszczonego nie należy stosować przy małych kryteriach płukania, gdyż w obliczeniach są wówczas zbyt duże błędy.

Aby uniknąć obliczeń, można posługiwać się odpowiednimi wykresami przedstawiającymi w układzie podwójnie logarytmicznym zależność $q = Q/D$ od stopnia rozcieńczenia c_n/c_0 , (rys. 24-8).

¹⁾ Wzory dotyczące płukania są wyprowadzane przy założeniu ustabilizowanego, rytmicznego przebiegu płukania i przepływu wody płuczającej, jednakowych objętości wnoszonego i wynoszonego roztworu, jednakowych objętości stopni płukania oraz stałego stężenia składników kąpieli.

Obliczenia zapotrzebowania wody płuczającej przy pomocy wzorów dla płukania doskonalego obarczone są błędem tym większym, im większa jest liczba stopni płukania i im większe jest kryterium płukania. Jeśli np. przy kryterium płukania $R = 1000$ błąd dochodzi do 10%, to przy kryterium płukania $R = 5000$ wynosi on już ok. 20%, a przy $R = 25\ 000$ — ok. 200—300%¹⁾.



Rys. 24-8. Zapotrzebowanie wody płuczającej w zależności od stopnia rozcieńczenia podczas stanu stężenia równowagowego [2, 5]

1 — płuczka pojedyncza, 2 — dwie płuczki z równoległym (oddzielnym) zasilaniem wodą, 3 — dwie płuczki zasilane szeregowo (w przeciwprądzie), 4 — trzy płuczki z równoległym (oddzielnym) zasilaniem wodą, 5 — trzy płuczki zasilane szeregowo (w przeciwprądzie)

Dlatego przy większych kryteriach płukania należy stosować wzory uwzględniające rzeczywisty przebieg płukania oraz różnice występujące między stężeniami zanieczyszczeń na powierzchni wyrobów i w wodzie płuczającej.

Płukanie bezprzepływowe. W przypadku płuczek bezprzepływowych obliczenia polegają na ustalaniu czasu pracy płuczki do momentu wymiany wody w płuczce na wodę świeżą. Zapotrzebowanie wody płuczającej w jednostce czasu Q (l/h) oblicza się na podstawie objętości płuczki V (l) i czasu pracy do wymiany t (h), tj. $Q = V/t$ (l/h).

Wodę należy wymieniać z chwilą, gdy stężenie zanieczyszczeń w wodzie płuczającej osiąga poziom stężenia dopuszczalnego, określonego wymaganym kryterium płukania.

Wzory dla płukania bezprzepływowego zawierają uciążliwe w obliczeniu funkcje wykładnicze. W celu uniknięcia żmudnych obliczeń, można posługiwać się wykresami

¹⁾ Podane wartości odnoszą się do porównania płukania doskonalego z płukaniem przy zastosowaniu mieszania sprężonym powietrzem.

funkcji wykładniczych, sporządzonych dla występujących w warunkach produkcyjnych: ilości wynoszonej kąpieli, objętości płuczki i czasu płukania.

Ogólny wzór dla wielostopniowego płukania bezprzepływowego o zasilaniu równoległym jest następujący

$$R_n = \frac{1}{1 - \left[\sum_{i=0}^{i=n-1} \frac{(wt)^i}{i!} \right] e^{-wt}} \quad (10)$$

gdzie: R_n — kryterium płukania w ostatnim stopniu płuczki; $w = \frac{D}{V}$, D — objętość roztworu wnoszona do płuczki w jednostce czasu, l/h; V — objętość jednego stopnia płukania, l; t — czas pracy płuczki do wymiany wody w płuczce, h; n — liczba stopni płukania; i — kolejny numer stopnia.

Wzory dla płukania bezprzepływowego od 1- do 5-stopniowego o zasilaniu szeregowo-przeciwprądowym są następujące

$$R_n = \frac{M_n}{M_n - M_{n-1}} \text{ przy czym} \quad (11)$$

$$M_0 = e^{-wt} \quad (12)$$

$$M_1 = 1 \quad (13)$$

$$M_2 = e^{wt} - wt \quad (14)$$

$$M_3 = (e^{wt} - wt)^2 - \frac{w^2 t^2}{2} \quad (15)$$

$$M_4 = (e^{wt} - wt)^3 - (e^{wt} - wt)w^2 t^2 - \frac{w^3 t^3}{6} \quad (16)$$

$$M_5 = \left[(e^{wt} - wt)^2 - \frac{w^2 t^2}{2} \right]^2 - (e^{wt} - wt)^2 \frac{w^2 t^2}{2} - (e^{wt} - wt) \frac{w^3 t^3}{3} - \frac{w^4 t^4}{24} \quad (17)$$

indeks n oznacza liczbę stopni płukania.

Obliczanie zapotrzebowania wody płuczającej przy założeniu rzeczywistego płukania zanurzeniowego

Płukanie przepływowe. Ogólny wzór dla wielostopniowego płukania przepływowego o zasilaniu równoległym jest następujący

$$Q = nDb \frac{\sqrt[n]{R_n} - 1}{1 - \frac{1}{S} \sqrt[n]{R_n}}, \text{ l/h} \quad (18)$$

gdzie: Q — sumaryczna ilość wody płuczającej w jednostce czasu, l/h; n — liczba stopni płukania; D — objętość roztworu wnoszonego do

płuczki w jednostce czasu, l/h; $b = 1 - \frac{1}{S}$ — współczynnik płukania; S — wskaźnik płu-

kania; R_n — kryterium płukania dla zanieczyszczeń na powierzchni wyrobów po płukaniu w n -stopniowej płuczce.

Ogólny wzór kryterium płukania dla wielostopniowego płukania przepływowego o zasilaniu szeregowo-przeciwprądowym jest następujący

$$R_n = \frac{M_n}{a^n} \quad (19)$$

gdzie $M_n = qM_{n-1} + a^{n-1}$

przy czym $M_1 = q + 1$

$$a = \frac{q}{S} + 1, \quad q = \frac{Q}{Db};$$

Q — ilość przepływającej wody przez płuczkę, l/h; D — objętość roztworu wnoszonego w jednostce czasu do płuczki, l/h.

Przykład obliczenia 1. Po operacji nikiowania i przed operacją chromowania zastosowano płuczkę trójstopniową przeplywową o zasilaniu szeregowym w przeciwprądzie. Wymagane kryterium płukania R przyjęto ok. 5000.

Objętość pojedynczego stopnia płukania $V = 1000$ (l), wsad $F = 1$ (m²), współczynnik wynoszenia $u = 0,15$ (l/m²), takt pracy $\tau = 6$ (min) = 0,1 (h); woda w płuczce mieszana jest sprężonym powietrzem, a więc wskaźnik płukania $S \approx 588$, $1/S = 0,0017$, $b = 0,9983$; strumień wody płuczającej $Q = 25,5$ (l/h). Stąd

$$D = \frac{F}{\tau} u = \frac{1 \cdot 0,15}{0,1} = 1,5 \text{ (l/h)}; \quad q = \frac{Q}{Db} = \frac{25,5}{1,5 \cdot 0,9983} = 17,03$$

$$a = q \frac{1}{S} + 1 = 17,03 \cdot \frac{1}{588} + 1 = 1,0289$$

$$R_3 = \frac{q[q(q+1)+a]+a^2}{a^3} = \frac{17,03[17,03(17,03+1)+1,0289]+1,0289^2}{1,0289^3} = 4818$$

Płukanie bezprzepływowe. Wzory dla płukania bezprzepływowego są bardzo złożone. Podano je więc w nieco uproszczonej postaci.

Płukanie bezprzepływowe o zasilaniu równoległym występuje bardzo rzadko. Podano więc jedynie wzory płukania o zasilaniu szeregowym dotyczące płuczek od jedno- do pięćstopniowej. Dla płuczki 1-stopniowej

$$t = \frac{1}{w} \ln \left(\frac{bR_1}{R_1 - 1} \right), \text{ h} \quad (20)$$

Kryteria płukania dla płuczek od dwu- do pięciostopniowej

$$R_2 = \frac{1}{1 - \frac{b}{M_2} \left(\frac{e^{-wt}}{S} + 1 \right)} \quad (21)$$

$$R_3 = \frac{1}{1 - \frac{b}{M_3} \left(\frac{1}{S} + M_2 \right)} \quad (22)$$

$$R_4 = \frac{1}{1 - \frac{b}{M_4} \left(\frac{M_2}{S} + M_3 \right)} \quad (23)$$

$$R_5 = \frac{1}{1 - \frac{b}{M_5} \left(\frac{M_2}{S^2} + \frac{M_3}{S} + M_4 \right)} \quad (24)$$

gdzie: t — czas pracy płuczki do wymiany w niej wody płuczającej, h; $w = \frac{Db}{V}$; $b = 1 - \frac{1}{S}$; V — objętość pojedynczego stopnia płuczki, l;

$$M_2 = e^{wt} - bwt$$

$$M_3 = M_2^2 - bwt \left(\frac{1}{S} + \frac{bwt}{2} \right)$$

$$M_4 = M_2^3 - 2M_2bwt \left(\frac{1}{S} + \frac{bwt}{2} \right) - bwt \left[\left(\frac{1}{S} + \frac{bwt}{2} \right)^2 - \frac{(bwt)^2}{12} \right]$$

$$M_5 = M_2^4 - 2M_2bwt \left[\left(\frac{1}{S} + \frac{bwt}{2} \right)^2 - \frac{(bwt)^2}{12} \right] - M_2^2bwt \cdot \left(\frac{1}{S} + \frac{bwt}{2} \right) - \frac{(bwt)^4}{24}$$

Przykład obliczenia 2. Przyjęto warunki jak w przykładzie 1. Zastąpiono jedynie płukanie przepływowe bezprzepływowym o zasileniu również szeregowym w przeciwnym kierunku. Wodę w płuczce wymieniało się co 4 doby, tj. co 64 h (praca dwuzmianowa).

Odpowiada to zużyciu wody płuczającej $Q = 15,6$ l/h.

$$w = \frac{Db}{V} = \frac{1,5 \cdot 0,9983}{1000} = 0,001497, \quad \frac{1}{h}$$

$$wt = 0,001497 \cdot 64 = 0,09581$$

$$R_3 = \frac{1}{1 - \frac{b}{M_3} \left(\frac{1}{S} + M_2 \right)} =$$

$$= \frac{1}{1 - \frac{0,9983}{1,0051} \left(\frac{1}{588} + 1,0049 \right)} = 4774$$

gdzie

$$M_2 = e^{wt} - bwt = e^{0,09581} - 0,9983 \cdot 0,09581 = 1,0049$$

$$M_3 = M_2^2 - bwt \left(\frac{1}{S} + \frac{bwt}{2} \right) = 1,0049^2 - 0,9983 \cdot 0,09581 \left(\frac{1}{588} + \frac{0,9983 \cdot 0,09581}{2} \right) = 1,0051$$

A więc jednakowe kryterium płukania uzyskuje się w wielostopniowym płukaniu bezprzepływowym przy mniejszym zużyciu wody płuczającej niż przy wielostopniowym płukaniu przepływowym.

f. Wytyczne doboru metod płukania w galwanotechnice

Głównym celem doboru odpowiednich metod płukania w galwanizerni jest nie tylko zapewnienie wymaganego rozcieńczenia zanieczyszczeń na powierzchni opłukiwanych wyrobów, lecz również zmniejszenie zużycia wody do płukania oraz strat wskutek wynoszonej na wyrobach kąpieli, a więc ograniczenie objętości i ładunku powstających ścieków.

Wybór metody płukania międzyoperacyjnego jest uwarunkowany przede wszystkim wymaganym kryterium płukania, własnościami fizykochemicznymi kąpieli, po której następuje płukanie, rodzajem wody będącej do dyspozycji w galwanizerni i systemem obróbki ścieków.

Optymalne rozwiązanie metody płukania wymaga więc przeprowadzenia w każdym przypadku porównawczej oceny techniczno-ekonomicznej, możliwych do zastosowania wariantów układu płukania, obejmującej zarówno proces produkcyjny, technologię płukania jak i lokalne warunki zaopatrzenia w wodę oraz charakterystykę oczyszczalni ścieków.

Przy płukaniu końcowym sposób płukania zależy od wymaganej czystości gotowej powłoki oraz od zabezpieczenia jej przed korozją. Ze względu na niebezpieczeństwo powstawania płam lub zacieków przy suszeniu woda płuczająca powinna zawierać jedynie ślady poprzednich roztworów (rozd. 25).

Niekiedy do wody płuczającej wprowadza się środki zwilżające, które przeciwdziałają zatrzymywaniu soli mineralnych na powierzchni przedmiotów. Czasem stosuje się również

środku antytoksyczne, np. redukujące Cr(VI) do Cr(III).

Przy doborze metody płukania uwzględnia się jakość wody do płukania uzależnioną od rodzaju i stężenia zanieczyszczeń dopuszczalnych w kąpeli następującej po płukaniu (rozdz. 25), temperaturę wody płuczącej oraz zestaw płuczek, tj. liczbę stopni płukania i sposób ich zasilania.

Temperatura wody do płukania

Temperatura płukania jest ustalana w zależności od rodzaju kąpeli przed lub po płukaniu.

Płukanie w wodzie zimnej stosuje się po kąpielach kwaśnych, np. po trawieniu i aktywacji. Woda zimna usuwa łatwo warstewkę kwasów i jonów metali trawionych. Natomiast woda gorąca sprzyja powstawaniu na powierzchni wyrobów warstwy tlenków przeszkadzających następnie w wiązaniu metalu powłoki z metalem podłoża.

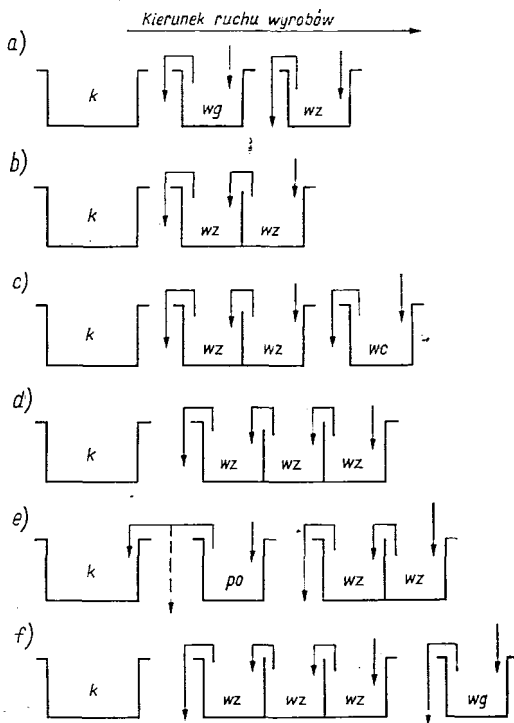
Płukanie w wodzie zimnej stosuje się również w drugich i trzecich płuczkach po odłuszczeniu i aktywacji w alkaliach, a przed kąpielą do osadzenia powłoki galwanicznej, aby nie dopuścić do wysuszenia (po płukaniu w wodzie cieplej lub gorącej) wyrobów i tworzenia na ich powierzchni tlenków. Do płukania nie należy jednak stosować zbyt zimnej wody (poniżej 16°C), gdyż zmniejsza to skuteczność płukania.

Płukanie w wodzie cieplej (30–50°C) względnie gorącej (60–90°C) stosuje się po kąpielach alkalicznych, np. po odłuszczeniu lub trawieniu alkalicznym. Po odłuszczeniu alkalicznym błonka emulsji tłuszczowej w wodzie zimnej twardnieje i może pozostać na powierzchni wyrobów, przeszkadzając w dalszym przebiegu procesu galwanicznego. Natomiast woda gorąca zmywa łatwo zarówno błonkę tłuszczową, jak i pozostałości alkaliów.

Płukanie w wodzie cieplej w drugich lub trzecich płuczkach ma na celu podgrzewanie wyrobów przed kąpielami pracującymi w podwyższonych temperaturach (rys. 24-9).

W niektórych przypadkach, np. przy chromowaniu technicznym, przed zawieszeniem przedmiotów w kąpeli galwanicznej płucze się je w wodzie o temperaturze kąpeli, aby nie osadzały powłoki na metalu zimnym.

Płukanie gorące stosuje się również jako płukanie końcowe w celu przyspieszenia suszenia wyrobów. Należy zauważyć, że ogrzewanie wody do temp. 30–40°C nie powoduje nadmiernych strat energii i można płukanie w wodzie cieplej stosować przy regulowanym



Rys. 24-9. Układy płukania wielostopniowego
k — kąpiel, wg — woda gorąca, wc — woda ciepła,
wz — woda zimna, po — płukanie odzyskowe

przepływie wody (szczególnie po kąpielach alkalicznych).

W rozdziale 26 podano szczegółowo temperaturę płukania (woda bieżąca ciepła, gorąca) w zależności od rodzaju kąpeli poprzedzającej lub następującej po płukaniu.

Zestawy płuczek (układy płukania wielostopniowego)

Przy płukaniu wielostopniowym należy z reguły stosować — z wyjątkiem uzasadnionych przypadków — płuczki wielostopniowe o zasilaniu szeregowym i z mieszaniami wody powietrzem sprężonym. W zależności od warunków produkcyjnych celowe jest zastępowanie płuczek przepływowych płuczkami łączącymi również o zasilaniu szeregowym. Zastosowanie płukania natryskowego (str. 415) samodzielnego w pustej płuczce lub w kombinacji z płuczkami zanurzeniowymi zależy w znacznym stopniu od tego czy kształt wyrobów nadaje się do tego rodzaju płukania.

Po odłuszczeniu stosuje się na ogół płukanie dwustopniowe, rzadziej — trzestopniowe. Najczęściej pierwszy stopień płukania

odbywa się w wodzie gorącej, 60—85°C (rys. 24-9a).

Płukanie po trawieniu jest jedno- lub dwustopniowe zależnie od wymaganej minimalizacji strumienia ścieków oraz od wymaganego kryterium płukania, które z kolei zależy od rodzaju następnej kąpieli (rys. 24-9b).

Po osadzeniu powłoki płuczce się dwu- lub trzykrotnie zimną wodą (rys. 24-9d).

Niekiedy pierwszy stopień płukania przebiega w płuczce bezprzepływowej odzyskowej lub zaporowej, gdzie zatrzymuje się główny ładunek zanieczyszczeń (str. 414) — rys. 24-9e.

Na rysunku 24-9f przedstawiono zestaw płuczek do płukania końcowego wodą gorącą.

Jak już wspomniano, przy doborze zestawu płuczek i metody płukania niezbędne jest uwzględnienie charakterystycznych własności istniejącego już lub projektowanego układu i metody obróbki ścieków oraz odzysku kąpieli (lub recyrkulacji wody płuczającej). Głównymi czynnikami określającymi wymagania dotyczące technologii obróbki ścieków lub odzysku kąpieli w odniesieniu do systemu płukania są

1) rozdział strumieni ścieków odprowadzanych z płuczek na poszczególne ich rodzaje;

2) dopuszczalne ładunki i stężenia nieszkodliwych lub odzyskiwanych substancji odprowadzanych z płuczek;

3) wielkość strumieni ścieków odprowadzanych z płuczek.

Ze względu na wiele możliwości i kombinacji występujących w tym zakresie każdy przypadek obróbki i odzysku kąpieli powinien być rozpatrywany indywidualnie (rozd. 26).

g. Bezpośredni odzysk kąpieli galwanicznych

Bezpośredni odzysk kąpieli galwanicznych polega na skierowaniu popłuczyn z płuczki odzyskowej, następującej po kąpieli, do wanny z kąpielą. Jest to metoda odzyskiwania składników kąpieli w postaci bezpośrednio użytecznej w miejscu jej stosowania.

Podstawą bezpośredniego odzysku kąpieli jest układ płukania, który warunkuje odpowiedni stopień odzysku oraz wpływa na dobór pozostałych ogniw tego procesu.

Zazwyczaj odzysk bezpośredni stosuje się dla kąpieli pracujących w podwyższonych temperaturach w celu uzupełnienia objętościowych strat parowania i wynoszenia. Najczęściej konwencjonalnie stosowany odzysk kąpieli — przy kąpielach do niklowania i chromowania — polega na zwracaniu do

wanny z kąpielą popłuczyn z pojedynczej bezprzepływowej płuczki odzyskowej; taki odzysk kąpieli waha się w granicach 50—80% wynoszonej kąpieli.

Obecne wymagania oszczędnej gospodarki surowcowej oraz zaostrzenie wymagań ochrony środowiska powodują konieczność maksymalizacji bezpośredniego odzysku kąpieli przez zastosowanie zamkniętych obiegów kąpieli i wody płuczającej, eliminujących powstawanie ścieków ciągłych lub obiegów częściowo otwartych, w których prawie że nie przeprowadza się obróbki ścieków ciągłych.

Warunkami maksymalizacji odzysku kąpieli są

1) możliwie duże stężenie kąpieli w pierwszym stopniu płukania przy minimalnym zużyciu wody płuczającej w płuczce odzyskowej;

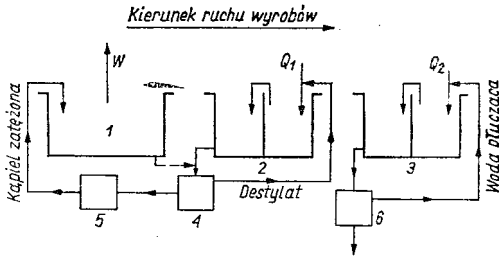
2) jak największe rozcieńczenie wynoszonej kąpieli na powierzchni wyrobów opuszczających płuczkę odzyskową.

Spełnienie wymienionych, wzajemnie przeciwstawnych warunków, wymaga wprowadzenia wielostopniowego płukania odzyskowego, przy czym z kolei wzrost liczby stopni płukania odzyskowego jest przeciwstawny liczbie stopni płukania uzupełniającego¹⁾. Istnieje również sprzeczność między maksymalizacją odzysku a zagrożeniem prawidłowej pracy kąpieli wskutek zwiększenia stężenia zwracanych do niej szkodliwych zanieczyszczeń²⁾, lub wskutek niepożądanego zmiany składu kąpieli, jak np. nadmiernego zwiększenia w kąpieli ilości jonów osadzanego metalu.

W celu rozwiązania wymienionych problemów niezbędne było odpowiednio uzupełnienie systemu bezpośredniego odzysku kąpieli o dodatkowe urządzenia do ewentualnego załączenia i oczyszczania zwracanych popłuczyn albo kąpieli (rozd. 26) oraz wprowadzenie recyrkulacji wody płuczającej (rys. 24-10). Rodzaje, sposoby i miejsca zastosowania załączenia i oczyszczania są różne (rozd. 26). Zależą one przede wszystkim od zastosowanego układu płukania oraz własności fizykochemicznych odzyskiwanych kąpieli. Dla wyboru optymalnego wariantu rozwiązania odzysku

¹⁾ Ze względów technicznych i ekonomicznych sumaryczna liczba stopni płukania płuczek odzyskowej i uzupełniającej nie powinna przekraczać liczby stopni płukania niezbędnej do uzyskania wymaganego rozcieńczenia.

²⁾ Wynoszenie kąpieli na powierzchni wyrobów jest procesem samooczyszczania kąpieli z wnoszonych do niej lub powstałych w ciągu pracy zanieczyszczeń, co zapewnia utrzymanie ich stężenia na stałym dopuszczalnie niskim poziomie. Im większy jest stopień odzysku, tym większe jest równowagowe stężenie zanieczyszczeń w kąpieli.



Rys. 24-10. Zestaw urządzeń do bezpośredniego odzysku kąpieli (zasilenie płuczki odzyskowej niezależne od zasilania płuczki uzupełniającej)
 1 — wanna z kąpielą, 2 — płuczka odzyskowa, 3 — płuczka uzupełniająca, 4 — urządzenie do zateżenia roztworu z płuczki odzyskowej, 5 — urządzenie do oczyszczania roztworu z płuczki odzyskowej, 6 — stacja do obróbki ścieków, W — woda parująca z lustra kąpieli, Q_1 — woda płuczająca przepływająca przez płuczkę odzyskową, l/h; Q_2 — woda płuczająca przepływająca przez płuczkę uzupełniającą, l/h

kąpieli niezbędne jest przeprowadzenie dla danych warunków rachunku ekonomicznego, który powinien obejmować

- 1) nakłady inwestycyjne oraz koszty eksploatacyjne — nakłady na zestaw urządzeń bezpośredniego odzysku kąpieli oraz koszty ich eksploatacji i ewentualnie koszty związane ze zmianą metody konserwacji kąpieli;
- 2) efekty — oszczędności uzyskiwane wskutek odzysku składników kąpieli i zmniejszonego zużycia wody płuczającej oraz wskutek zmniejszenia nakładów na budowę i eksploatację oczyszczalni ścieków.

Zakres zastosowania bezpośredniego odzysku kąpieli

Zastosowanie odzysku bezpośredniego i jego zakres są uwarunkowane własnościami fizykochemicznymi kąpieli, które wpływają zarówno na sam przebieg odzysku, jak też na pracę kąpieli podczas stosowania odzysku. Szczególnie niedogodne do zastosowania odzysku bezpośredniego są kąpiele, które

- 1) zmieniają swój skład wskutek odzysku (szczególnie przez zwiększenie stężenia jonów metalu);
- 2) są nieodporne chemicznie na zateżanie;
- 3) są nieodporne na wzrost zanieczyszczeń;
- 4) uniemożliwiają usuwanie gromadzących się w nich zanieczyszczeń.

Własności te mogą uniemożliwić lub do tego stopnia utrudnić odzysk bezpośredni, że bardziej celowe staje się zastosowanie innych metod odzysku (rozdz. 26). Szczególnie dotyczy to kąpieli pracujących w temperaturze otoczenia, gdyż konieczne jest wtedy znaczne

zateżanie popłuczyn i najczęściej również samej kąpieli, powodując tym szereg ujemnych skutków w pracy kąpieli, związanych z wymienionymi jej własnościami.

W takich przypadkach bezpośredni odzysk kąpieli może się ograniczać tylko do stosowania tzw. płuczek połączonych (str. 424).

Główną domeną stosowania odzysku bezpośredniego są kąpiele pracujące w podwyższonych temperaturach, gdyż wtedy parowanie wody z lustra kąpieli stwarza dogodne warunki dla odzysku bezpośredniego, przy czym w większości przypadków bez potrzeby stosowania zateżania.

Odmiany odzysku kąpieli

Najogólniej system bezpośredniego odzysku kąpieli składa się z dwóch obiegów (rys. 26-10)

- 1) z właściwego obiegu odzyskowego, tj. z płuczki odzyskowej, z której popłuczyny są kierowane do wanny z kąpielą;
- 2) z obiegu płukania uzupełniającego z płuczką uzupełniającą, której zadaniem jest osiągnięcie wymaganego kryterium płukania i z której popłuczyny są odprowadzane do stacji obróbki ścieków.

Jeśli dla zestawu obu płuczek wymagane kryterium płukania wynosi R , a uzyskane kryteria płukania w poszczególnych płuczkach — odzyskowej i uzupełniającej — są odpowiednio R_1 i R_2 , to $R = R_1 R_2$.

Jeśli w płuczce odzyskowej uzyskuje się wymagane kryterium płukania R , tj. gdy $R_1 = R$, to płuczka uzupełniająca jest zbędna i powstaje obieg zamknięty, w którym wszystkie popłuczyny kierowane są do wanny z kąpielą (odzysk całkowity). Jeśli w takim przypadku ilość zużywanej wody w płuczce odzyskowej Q_1 (l/h) jest mniejsza lub równa ilości odparowywanej wody z lustra kąpieli W (l/h), to urządzenie do zateżania popłuczyn jest również zbędne i popłuczyny bezpośrednio po ewentualnym przejściu poprzez urządzenie oczyszczające, są kierowane do wanny z kąpielą. Jeśli $Q_1 > W$, to dla uzyskania całkowitego odzysku popłuczyn z płuczki odzyskowej niezbędne jest zastosowanie urządzenia zateżającego. Zateżeniu mogą podlegać popłuczyny z płuczki odzyskowej oraz część kąpieli z wanny (rozdz. 26).

Jeśli kryterium płukania w płuczce odzyskowej $R_1 < R$, to niezbędna jest płuczka uzupełniająca. Występuje wtedy obieg otwarty, tj. część popłuczyn (z płuczki uzupełniającej) jest dla odzysku stracona.

W obu płuczkach — odzyskowej i uzupełniającej — zasilanie wodą powinno być sze-

regowo-przeciwprądowe, przepływowe (ciągłe) lub bezprzepływowe (okresowe).

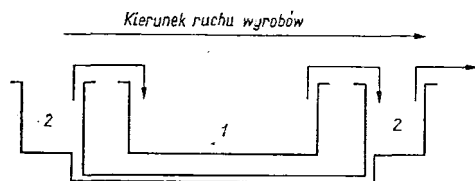
W przypadku bezprzepływowego (okresowego) zasilania płuczki odzyskowej konieczna jest odpowiednia częstość uzupełniania objętości kąpieli tak, aby poziom lustra kąpieli wskutek parowania wody nie obniżył się za nadto. Wskutek tego zwraca się okresowo do wanny z kąpielą tylko część zawartości płuczki, zwiększając tym niekorzystnie stężenie popłuczyn w płuczce odzyskowej.

W przypadku zasilania przepływowego (ciągłego) płuczki odzyskowej strumień wody płuczającej może być stosunkowo niewielki, co wymaga przepompowywania wody między poszczególnymi stopniami płukania, np. za pomocą pomp ekjektorowych napędzanych powietrzem z dmuchaw bezolejowych i sterowanych regulatorami poziomu wody w płuczках.

Należy zauważyć, że przy minimalnym przepływie w dy płukanie bezprzepływowe i przepływowe w warunkach odzysku dają zbliżone do siebie rezultaty płukania.

Ze względu na ochronę kąpieli przed kumulacją w niej zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie płuczającej do zasilania płuczki odzyskowej stosuje się wodę demineralizowaną.

Dla ułatwienia odzysku kąpieli, szczególnie przy kąpielach pracujących w temperaturze otoczenia, stosuje się czasem tzw. bezprzepływowe płuczki połączone (rys. 24-11). Od-



Rys. 24-11. Układ płuczki połączonej
1 — wanna z kąpielą, 2 — płuczka połączona

zysk w nich polega na tym, że przed włożeniem wyrobów do kąpieli zanurza się je w tej samej wodzie płuczającej, którą stosuje się do płukania po kąpeli.

Przy jednostopniowej płuczce połączonej można odzyskać do 50% wynoszonej kąpieli, przy dwustopniowej — do 66%. Płuczki połączone można oczywiście sprzęgać z typowym układem wielostopniowej płuczki odzyskowej o zasilaniu szeregowym.

Dla zwiększenia skuteczności płukania i zminimalizowania zużycia wody płuczającej stosuje się przy płukaniu odzyskowym płukanie natryskowe w pustej płuczce lub nad płuczka

zanurzeniową. Stosowany jest także nad kąpielą natrysk popłuczynami z płuczki odzyskowej, zmniejszając tym ilość wynoszonej kąpieli.

Stopień odzysku kąpieli

Stopniem odzysku określa się stosunek masy składników kąpieli zawracanej z płuczki odzyskowej do wanny z kąpielą do masy składników kąpieli wynoszonej na powierzchni wyrobów.

Stopień odzysku kąpieli, nawet przy obiegu zamkniętym, nie osiąga 100%, gdyż zawsze występują straty bezzwrotne, jak np. straty kąpieli wyniesionej na powierzchni wyrobów z płuczki odzyskowej, straty filtrowania i rozprysku kąpieli oraz straty kąpieli wskutek jej oczyszczania (np. wypracowywania prądem o niskim natężeniu) i wytrącania jej składników.

Ze względu na straty bezzwrotne po pewnym czasie pracy ustala się w kąpeli równowagowe stężenie zanieczyszczeń. Jeśli jest ono mniejsze niż stężenie dopuszczalne, to zbędne są urządzenia do oczyszczania kąpieli.

Odzysk bezpośredni przy pracy kąpieli w podwyższonej temperaturze

W najprostszym przypadku, gdy $Q_1 = W$ (rys. 24-10) i gdy wskutek tego zateżnienie popłuczyn jest zbędne, stopień odzysku

$$a = \frac{Wz_1}{Dc_0} \quad (25)$$

gdzie: z_1 — stężenie kąpieli w pierwszym stopniu płuczki odzyskowej, g/l; pozostałe oznaczenia jak poprzednio.

Występuje tu iloczyn dwóch wielkości

$$\text{współczynnika } k = \frac{W}{D}$$

oraz stopnia rozcieńczenia w pierwszym stopniu płukania odzyskowego $\frac{z_1}{c_0}$.

Stopień rozcieńczenia $\frac{z_1}{c_0}$ zależy od ilorazu

$$q = \frac{Q_1}{D} \text{ — wzór (8) — oraz od liczby stopni}$$

płukania. Jeśli więc $Q_1 = W$, tj. $\frac{Q_1}{D} = \frac{W}{D}$, i

$$q = k, \text{ to stopień rozcieńczenia } \frac{z_1}{c_0} \text{ będzie za}$$

leżny jedynie od współczynnika k oraz od liczby stopni płukania. Tak więc współczynnik k jest pewnego rodzaju *wyróżnikiem*

określającym wraz z liczbą stopni płukania odzyskowego stopień odzysku.

Wyróżnik k można przedstawić również w postaci

$$k = \frac{W}{D} = \frac{pt}{ufh_k} \quad (26)$$

gdzie: p — współczynnik odparowania wody z lustra kąpielii, $l/(m^2 \cdot h)$; t — czas pojedynczej operacji osadzania powłoki, h ; u — współczynnik ilości wynoszonej kąpielii na powierzchni wyrobów, l/m^2 ; f — wsad jednostkowy w kąpielii, m^2/m^3 ; h_k — głębokość kąpielii w wannie, m .

Wyróżnik k , a więc i stopień odzysku kąpielii, są tym większe im wyższa jest temperatura pracy kąpielii (tj. większa wartość p) oraz im większa jest grubość osadzonej powłoki (tj. większa wartość t).

Tablica 24-2. Wielkość strat odparowania roztworów wodnych w różnych temperaturach [23]

Temperatura °C	Ilość odparowanej wody, $l/(m^2 \cdot h)$		
	bez mieszania	z mieszaniem	z intensywnym mieszaniem
20	0,6	1,0	1,2
30	1,0	1,5	1,8
40	1,7	2,3	2,8
50	3,0	4,0	5,0
60	5,0	6,2	8,0
70	7,5	10,0	12,5
80	12,2	15,2	19,5
90	19,0	24,0	29,0

W tablicy 24—2 podano orientacyjną wielkość strat odparowania w roztworach wodnych w różnych temperaturach [23].

W danych warunkach lokalnych wyróżnik k określa wzór (26), a więc w zależności od przyjętej liczby stopni płukania odzyskowego można obliczyć (przy $Q_1 = W$) stopień odzysku kąpielii i określić warunki odzysku w zależności od wartości k .

W tablicy 24-3 podano dla płukania odzyskowego przepływowego kształtowanie się stopnia odzysku a w zależności od wartości wyróżnika k oraz liczby stopni płukania odzyskowego (przy założeniu $Q_1 = W$). Na podstawie danych zamieszczonych w tablicy można ocenić zasadność i efektywność zwiększania liczby stopni płukania przy poszczególnych wartościach wyróżnika k . Jak wynika z tych danych, począwszy już od $k \geq 4$ płuczka dwustopniowa daje stosunkowo wysoki stopień odzysku przekraczający 95%, a płuczka trzy-stopniowa taki sam stopień odzysku od $k = 3$. Jedynie przy $k \leq 1$ odzysk jest stosunkowo mały nawet przy płuczce odzyskowej pięciostopniowej i tylko wprowadzenie $Q_1 > W$ oraz zateżanie popłuczyn umożliwia duży wzrost stopnia odzysku. Jeszcze przy wartości $k = 4$ efektywne może być przejście z płuczki dwustopniowej na trzystopniową, gdyż osiągnąć można w ten sposób wzrost stopnia odzysku o 4%. Natomiast przy większych wartościach wyróżnika k , przejście to daje nikome rezultaty.

Jak z tego wynika, dążność do uzyskania zamkniętego obiegu odzysku jest efektywna jedynie przy małych wartościach wyróżnika k . Natomiast przy dużych wartościach k , gdy stopień odzysku przy obiegu otwartym i tak jest bardzo wysoki, przejście do obiegu zamkniętego jest mało opłacalne. Ze względu na ograniczoną liczbę stopni płukania, obejmującą zarówno płuczce odzyskową jak i uzupełniającą, zwiększeniu liczby stopni płukania odzyskowego towarzyszy zmniejszenie liczby stopni płukania uzupełniającego, co na ogół jest związane ze zwiększeniem ilości wody płuczającej Q_2 (l/h) (rys. 24-10) w obiegu uzupełniającym. Tak więc przy zwiększaniu liczby stopni płukania odzyskowego należy brać pod uwagę konsekwencje wynikające ze wzrostu zużycia wody Q_2 . Należy jednak uwzględnić, że ze zwiększeniem liczby stopni płukania odzyskowego wzrasta stopień od-

Tablica 24-3. Zależność stopnia odzysku a (%) od liczby stopni płukania płuczki odzyskowej oraz od wyróżnika odzysku k —wg równania (26) przy przepływie wody płuczającej przez płuczce odzyskową równym ilości wody odparowywanej z kąpielii; płukanie odzyskowe przepływowo-przeciwprądowe

Liczba stopni płukania	Wyróżnik k								
	0,9	1	2	3	4	5	6	7	8
1	47,3	49,9	66,5	74,9	79,9	83,2	85,6	87,4	88,74
2	63,0	66,6	85,6	92,2	95,2	96,7	97,6	98,2	98,6
3	70,8	74,9	93,3	97,5	98,8	99,3	99,6	99,74	99,8
4	75,5	79,9	96,7	99,2	99,7	99,9	99,91	99,96	99,98
5	78,6	83,2	98,4	99,7	99,8	99,97	99,99	99,995	99,997

zysku, a więc zmniejsza się ładunek zanieczyszczeń odprowadzany do ścieków.

Mając zadane ogólne kryterium płukania R , można określić dla danej liczby stopni płukania odzyskowego (przy założeniu $Q_1 = W$) zakresy wartości k , przy których występuje obieg zamknięty bez potrzeby zateżenia popłuczyn. Tak np. przy wymaganym kryterium płukania $R = 5000$ przy trzystopniowej płuczce odzyskowej począwszy od $k = 17,22$ nastąpi całkowity odzysk kąpeli (tj. obieg zamknięty), a przy czterostopniowej — począwszy od $k = 8,24$. Ustalenie tych wielkości ułatwia w danych warunkach lokalnych wybór odpowiedniego wariantu i określenie celowości oraz środków zastosowania obiegu zamkniętego.

Przy założeniu $Q_1 > W$ i ustalaniu wielkości wymaganego zateżenia należy pamiętać, że wraz z wielokrotnością zateżenia maleją wynikające z niego efekty, przy czym im większy jest wyróżnik k , tym mniejsze będą efekty zateżenia. Tak np. przy $k = 1$ zateżenie 2- lub 4-krotne daje odpowiednie efekty w postaci dość dużego wzrostu stopnia odzysku, lecz już przy $k = 2$ zateżenie nawet 4-krotne daje rezultaty znikome.

Przy doborze wariantu odzysku z zateżeniem należy go porównać z wariantem o odpowiednio zwiększonej liczbie stopni płukania odzyskowego bez zateżenia, gdyż to ostatnie może okazać się bardziej ekonomiczne i niekiedy znacznie skuteczniejsze.

Dobór wariantów odzysku i ich analizę porównawczą należy rozpoczynać od ustalenia wymaganego kryterium płukania R , niezbędnej sumarycznej liczby stopni płukania płuczek odzyskowej i uzupełniającej oraz od obliczenia wyróżnika k . Na tej podstawie można ustalić skuteczność poszczególnych rozwiązań z punktu widzenia stopnia odzysku i jego zwiększania.

Wpływ bezpośredniego odzysku kąpeli na stopień jej zanieczyszczenia substancjami szkodliwymi

Do zanieczyszczeń szkodliwych zalicza się

1) zanieczyszczenia wnoszone do kąpeli z zewnątrz, jak sole znajdujące się w wodzie zasilającej płuczkę poprzedzającą kąpiel (lub przy odzysku — w wodzie zasilającej płuczkę następującą po kąpeli) oraz składniki kąpeli poprzedzającej, przenoszone na powierzchni obrabianych wyrobów;

2) zanieczyszczenia znajdujące się lub powstające w samej kąpeli, np. szkodliwe domieszki znajdujące się w składnikach dodawanych do kąpeli w czasie korygowania jej

składu, produkty rozkładu dodatków blaskotwórczych, produkty przetwarzania składników kąpeli (np. węglany), jony metalu podłoża lub poprzedzającej powłoki rozpuszczone w kąpeli, nadmierna ilość jonów metalu anody powstała wskutek różnicy między wydatnościami anodową i katodową prądu lub wskutek chemicznego rozpuszczania metalu anody w kąpeli.

Część szkodliwych zanieczyszczeń jest usuwana z kąpeli wraz z występującymi podczas pracy stratami kąpeli poza układem płukania (rozprysk, unoszenie przez wentylację przywannową, straty filtrowania itp.), z kąpielą wynoszoną na powierzchni obrabianych wyrobów oraz wskutek jej okresowego lub ciągłego oczyszczania (np. przez wypracowane elektrolityczne, wytrącanie chemiczne, usuwanie fizyczne). Efektem tego jest osiągnięcie w kąpeli — po pewnym czasie pracy — stężenia równowagowego poszczególnych rodzajów zanieczyszczeń.

Tak więc, np. gdy nie stosuje się odzysku kąpeli, równowagowe stężenie soli wnoszonych z wodą płuczącą z płuczki poprzedzającej kąpiel osiąga w kąpeli w przeciętnych warunkach produkcyjnych (tj. przy przeciętnie występujących stratach kąpeli i przy przeciętnej jej produktywności) na ogół ok. 0,6—0,7 stężenia soli znajdujących się w świeżej wodzie płuczącej. Im straty kąpeli będą mniejsze, a objętość popłuczyn wnoszonych do kąpeli większa, tym większe będzie stężenie równowagowe soli w kąpeli.

Jeśli straty kąpeli wskutek jej parowania uzupełnia się wodą demineralizowaną, to stężenie równowagowe wnoszonych zanieczyszczeń w kąpeli nie przekroczy stężenia znajdującego się we wnoszonym roztworze.

Należy pamiętać, że zwiększenie stężenia tego rodzaju zanieczyszczeń w kąpeli przebiega w trakcie jej pracy wg krzywej wykładniczej o stale zmniejszającej się szybkości przyrostu zanieczyszczeń. Tak więc w przeciętnych warunkach produkcyjnych po 100 h pracy stężenie to waha się w granicach 0,1—0,2 stężenia równowagowego, po 500 h — ok. 0,4—0,7, a po 1000 h ok. 0,7—0,85. Po 2000—3000 h pracy stężenie to jest już bliskie równowagowemu.

W przypadku wprowadzania odzysku kąpeli (a więc również zawracaniu zanieczyszczeń do kąpeli) stężenie równowagowe soli wnoszonych z wodą płuczącą z płuczki poprzedzającej kąpiel odzyskiwaną zależy

1) od stosunku objętości zawracanego roztworu z płuczki odzyskowej do objętości kąpeli wynoszonej na powierzchni wyrobów;

2) od stosunku objętości wnoszonego do kąpieli roztworu z płuczki poprzedzającej do objętości strat kąpieli poza układem płukania;

3) od liczby stopni płukania odzyskowego.

Przy jednostopniowej płuczce odzyskowej i przy przeciętnych warunkach produkcyjnych stężenie równowagowe soli wnoszonych z płuczki poprzedzającej kąpiel waha się w granicach 1—2-krotnego stężenia soli w wodzie płuczającej, a przy większej liczbie stopni płukania (a więc i przy większym odzysku) 1,3—3-krotnego stężenia soli w wodzie płuczającej.

Jak z tego wynika, w przypadku odzysku kąpieli dla uniknięcia nadmiernego zasolenia kąpieli niezbędne jest wprowadzanie do płuczki poprzedzającej wody demineralizowanej.

Podobnie jest w przypadku zanieczyszczeń pochodzących z kąpieli poprzedzającej kąpiel odzyskiwaną, w związku z czym w przypadku odzysku kąpieli konieczne jest zwiększenie kryterium płukania (tj. stopnia rozcieńczenia) w płuczce poprzedzającej kąpiel odzyskiwaną.

Większe jeszcze zasolenie kąpieli odzyskiwanej jest w przypadku zasilania płuczki odzyskowej wodą zasoloną. W takim przypadku równowagowe stężenie soli w kąpieli wielokrotnie przewyższa stężenie równowagowe uzyskiwane przy zasilaniu wodą zasoloną płuczki poprzedzającej kąpiel. Krotność ta jest zależna od stosunku objętości roztworu zawracanego do kąpieli z płuczki odzyskowej do objętości kąpieli wynoszonej na powierzchni wyrobów, tj. od wartości wyróżnika k i wynosi w przybliżeniu $(k-1)$. A więc również płuczki odzyskową należy zasilać wodą demineralizowaną.

Stężenia równowagowe szkodliwych zanieczyszczeń w samej kąpieli kształtują się następująco:

W przypadku braku odzysku kąpieli stężenia równowagowe są równe ilorazowi, w którym licznik jest różnicą przyrostu zanieczyszczenia w czasie i stopnia jego usuwania przy pomocy odpowiedniej metody oczyszczania kąpieli, a mianownik jest sumą objętości kąpieli wynoszonej na powierzchni wyrobów oraz objętości kąpieli traconej poza układem płukania.

W przypadku odzysku stężenie równowagowe zanieczyszczeń w kąpieli jest kilkakrotnie większe niż stężenie równowagowe osiągnięte bez odzysku. W danych warunkach produkcyjnych zależy ono od liczby stopni płukania odzyskowego. Na przykład dla przeciętnych warunków produkcyjnych wielokrotność dla płuczki jednostopniowej wynosi 2—3, dla

płuczki dwustopniowej ok. 2,3—3,5, dla płuczki trzystopniowej — ok. 2,3—3,6. Wraz ze wzrostem liczby stopni płukania odzyskowe krotność ta dąży do granicy równej stosunkowi sumy objętości kąpieli wynoszonej na powierzchni wyrobów i objętości kąpieli traconej poza układem płukania do objętości traconej.

Jak z tego wynika, wraz ze wzrostem stopnia odzysku niezbędne jest zintensyfikowanie procesu oczyszczania kąpieli.

Należy jednak zauważyć, że szybkość wzrostu stężenia zanieczyszczeń w kąpieli w trakcie odzysku (szczególnie przy wielostopniowym płukaniu odzyskowym) jest znacznie mniejsza niż przy braku odzysku. Tak więc w niektórych przypadkach czas potrzebny do osiągnięcia stężenia równowagowego zanieczyszczeń w kąpieli może być dłuższy od czasu żywotności tej kąpieli. Przyczyną powolnego wzrostu stężenia zanieczyszczeń w kąpieli jest równoczesne stopniowe zwiększanie się stężeń zanieczyszczeń w kolejnych stopniach płuczki odzyskowej, co powoduje rozdział zanieczyszczeń pomiędzy objętość kąpieli i objętość wszystkich stopni płuczki odzyskowej.

Obliczanie równowagowych stężeń (3) zanieczyszczeń oraz czasu ich osiągnięcia wymaga uprzedniego ustalenia współczynników szybkości powstawania zanieczyszczeń, współczynników ich usuwania przez czyszczenie oraz wielkości strat kąpieli poza układem płukania, co w praktyce może natrafiać na duże trudności.

Dlatego też bardziej proste jest prowadzenie — w przypadku stosowania odzysku bezpośredniego — systematycznej obserwacji narastania poszczególnych stężeń zanieczyszczeń w ciągu dłuższego czasu pracy (500—1000 h) i na tej podstawie ustalenie właściwego sposobu oczyszczania kąpieli lub roztworu zawracanego do niej z płuczki odzyskowej.

Literatura

1. Nohse W., Wystrach D.: *Galvanotechnik* 1967, 58 (7) 481—495.
2. Graham A. K., Pinkerton H. L.: *Electroplating engineering handbook*. New York. Reinhold Publishing 1971 s. 754—761.
3. Ochotta G., Hefele H.: *Galvanotechnik-Oberflächenschutz* 1962, 3 (2) 19—54.
4. Hogaboom G. B.: *Metal Industry (London)* 1937, 50, 219—222.
5. Ochotta G.: *Schleif-u. Poliertechnik* 1962, 2 (10) 519—524; (11) 582—586; (12) 633—641.
6. Tallmadge J. A., Buffham B. A.: *J. Water Pollut. Control Federation* 1961, 33 (8) 817—828.
7. Tallmadge J. A., Mattson R. A.: *J. Water Pollut. Control Federation* 1962, 34 (7) 723—731.
8. Tallmadge J. A., Gutfinger Ch.: *Ind. Eng. Chem.* 1967, 59 (11) 19—36.

9. Pinner R.: *Electroplating and Metal Finishing* 1967, 20 (7) 208—222.
10. Clarke M.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1968, 45, 201—205.
11. Burkhardt W.: *Galvanotechnik* 1960, 51 (8) 375—386.
12. Weiner R.: *Galvanotechnik*, 1961, 52 (10) 542—548.
13. Zak T.: *Biul. IMP* 1961 (24).
14. Pinkerton H. L.: *Plating* 1952, 39, 1016—1017, 1031.
15. Dettner H. W., Elze J.: *Handbuch der Galvanotechnik*. Bd. 2 München. Carl Hanser Verlag 1964—1969 s. 1011—1028.
16. Warner B. E.: U. S. Env. Protection Agency, Cincinnati. Ohio, nr EPA-600/2-75028, September 1975 s. 23—27.
17. Jackson G. J., Kieszkowski M.: *Powłoki Ochronne* 1977, 5 (26) 32—40; (27) 11—20.
18. Kreisel R.: *Metallwirtschaft u. Metallmarkt*. 1977, 31 (3) 293—298.
19. Mohler J. B.: *Metal Finishing* 1975, 73 (1) 29—31, 37.
20. Reh H. J.: *Galvanotechnik* 1979, 70 (8) 720—728.
21. Patent 105.767 PL; Zgłosz. P 222 012.
22. Druschel E. F., Zievers J. F., Zabban W.: *Metal Finishing* 1960, 58, (3) 58—63; (4) 66—70.
23. Bahenský V.: *Oberfläche* 1968 (3) 113—114, 119—120.
24. Kieszkowski M.: *Powłoki Ochronne* 1980, 8, 44—45.
25. Prusak J.: *Biul. IMP* 1972, 18 (6) 13—21.
26. Prusak J.: *Powłoki Ochronne* 1974, 2 (6) 2—6.
27. Prusak J.: *Powłoki Ochronne* 1977, 5 (4) 41—45; (5) 5—10; (6) 7—11.
28. Prusak J.: *Powłoki Ochronne* 1979, 7 (6) 25—28.

B. SUSZENIE

a. Wstęp

Suszenie wyrobów w galwanizerni przeprowadza się najczęściej po osadzeniu powłoki i ostatecznym opłukaniu. Szybkie i dokładne wysuszenie wyrobów zapobiega m.in. powstawaniu plam na ich powierzchni oraz umożliwia usunięcie z otworów, szczelin i zagłębień wilgoci, która bywa częstą przyczyną późniejszej korozji. Suszenie międzyoperacyjne zapobiega korozji i innym zmianom nie pokrytych lub częściowo pokrytych powierzchni. Ponieważ powstawanie plam i zacieków na suszonych wyrobach najczęściej jest powodowane zanieczyszczeniem wody płuczącej lub nadmierną zawartością w niej soli nieorganicznych, do ostatecznego płukania stosuje się nieraz wodę destylowaną lub dejonizowaną (rozd. 24A i rozdz. 25).

W nowoczesnych galwanizerniach, w których większość powłok osadzana jest w postaci błyszczącej i nie wymagającej polerowania, właściwe suszenie jest jednym z ważniejszych czynników decydujących o ostatecznym wyglądzie i odporności korozyjnej końcowego wyrobu.

b. Systemy suszenia

Suszenie atmosferyczne

Właściwe wysuszenie wyrobów na powietrzu osiągane jest przez ogrzanie ich do temperatury umożliwiającej samorzutne i szybkie odparowanie wody z powierzchni. Ten system suszenia wymaga najczęściej użycia w ostatniej płuczce wody gorącej. Przy średniej ilości wynoszonej kąpieli na płaskich powierzchniach, 60 ml/m², średnia grubość warstewki wodnej na przedmiocie wynosi ok. 60 μm, przy czym na niektórych częściach przedmiotu zbierające się krople wody tworzą warstwy o grubości 2 mm i więcej [1]. Dlatego też suszenie atmosferyczne przebiega skutecznie i szybko jedynie wtedy, gdy stosunek powierzchni suszonych przedmiotów do ich masy jest większy od pewnej określonej wielkości granicznej. W przeciwnym bowiem razie przedmiot ulegnie oziębieniu zanim zwilżająca go woda odparuje. Badając odparowanie wody z taśm metalowych o określonej powierzchni w temperaturze zmieniającej się w zakresie 90—60°C dla różnych metali ustalono orientacyjne minimalne grubości, przy których suszenie atmosferyczne przebiega skutecznie [2]; przyjęto średnią ilość odparowywanej wody ok. 40 ml/m² powierzchni

Metal	stal	mosiądz	cynk	aluminium
Minimalna grubość taśmy, mm	1,8	2,2	2,6	2,8

Często w celu zmniejszenia ilości wody pozostającej na wyrobie, a więc dla łatwiejszego wysuszenia, stosuje się dodatki środków powierzchniowo czynnych zmniejszające napięcie powierzchniowe wody w ostatniej płuczce.

Suszenie sprężonym lub gorącym powietrzem

Sprężone powietrze stosowane jest do przyspieszonego suszenia i uniknięcia powstawania plam na powierzchniach metali szczególnie reaktywnych, jak miedź, cynk i ich stopy. Ten rodzaj suszenia dobrze nadaje się dla wyrobów o skomplikowanych kształtach. Powietrze używane do suszenia powinno być suche i czyste, a szczególnie wolne od substancji olejowych.

Drobne części bywają często suszone w suszarkach z wymuszonym obiegiem gorącego powietrza, ogrzewanych elektrycznie lub rzadziej ogrzewanych parą albo gazem o automatycznie regulowanej temperaturze.

W większości suszarek przemysłowych do odparowania 1 l wody z nieogrzewanej powierzchni wyrobów potrzeba 2—4 kg pary wodnej lub odpowiedniej ilości innego czynnika grzejącego [2]. Skuteczność tego systemu suszenia można zwiększyć przez zastosowanie gorącej wody do płukania wyrobów w ostatniej płuczce przed suszarką.

W Polsce Zakłady Urządzeń Galwanicznych i Lakierniczych w Wieluniu produkują suszarki elektryczne, komorowe, z wymuszonym obiegiem powietrza, typu SEM, o różnych wielkościach.

Suszenie próżniowe

Suszarki próżniowe stosowane są przede wszystkim do suszenia wyrobów o skomplikowanych kształtach oraz do takich, których nie można suszyć w podwyższonej temperaturze. Używane są one nieraz do suszenia pokrywanych galwanicznie części z tworzyw sztucznych oraz niektórych powłok konwersyjnych, np. chromianowych.

Suszenie absorpcyjne

Metoda ta polega na suszeniu wyrobów w trocinach, najczęściej o podwyższonej temperaturze. Pomimo wielu wad (duża pracochłonność, zapylenie otoczenia) sposób ten jest ciągle jeszcze chętnie stosowany. Umożliwia bowiem usunięcie z powierzchni wyrobów całej warstwy cieczy (nie tylko wody), a ponadto mechaniczne wytarcie przedmiotu, co ułatwia usunięcie plam i zacieków.

Do suszenia używane są trociny z drewna klonowego, topolowego lub bukowego, odznaczające się dużą twardością i nie zawierające kwasów. Nie należy stosować trocin świerkowych, jodłowych i dębowych. Suszenie prowadzi się najczęściej ręcznie, umieszczając trociny w metalowych, ogrzewanych od spodu, skrzynkach. Drobne wyroby oddziela się po wysuszeniu od trocin przez przesianie. Przez ok. 4 kg trocin pochłaniany jest 1 l wody [1]. Należy jednak pamiętać o niebezpieczeństwie zanieczyszczenia lub nawet zniszczenia powierzchni wyrobów suszonych w trocinach nie dość często wymienianych i używanych do różnych powłok.

Do suszenia w trocinach bywają stosowane również urządzenia mechaniczne typu np. skośnych bębnowi wiracyjnych z płaszczem grzejącym i mechanicznym separatorem trocin. Stosuje się także poziome bębny obrotowe o różnych konstrukcjach, o pracy zarówno okresowej, jak i ciągłej [1, 2].

Podobną, a często nawet większą skuteczność niż trociny wykazują inne produkty od-

padowe, np. niektóre produkty przerobu trzciny cukrowej lub włókna celulozowe absorbujące wilgoć w ilości 3—5-krotnie przewyższającej ich własny ciężar, tj. niemal 2-krotnie więcej niż trociny z drewna klonowego [2]. Ponadto nie zawierają kwasów oraz substancji smołowych i klejowych, które mogłyby szkodliwie działać na powierzchnię suszonych wyrobów.

Suszenie chlorowcopochodnymi rozpuszczalnikami organicznymi

Suszenie tymi środkami prowadzi się w podwyższonej temperaturze, przy użyciu głównie trójchloro- i czterochloroetyleny (perchloroetyleny). Jednak wskutek tworzenia mieszaniny azeotropowej z wodą oraz gromadzenia się wody na powierzchni rozpuszczalnika sposób ten nie daje gwarancji bezplamowego wysuszenia wyrobów i dla powłok o charakterze dekoracyjnym nie jest zalecany. Bezplamowe wysuszenie wyrobów można jednak osiągnąć, stosując specjalne dwuczęściowe aparaty [1,3] o konstrukcji zbliżonej do aparatów stosowanych powszechnie do odtłuszczania powierzchni metalowych w trójchloroetylenie oraz prowadząc okresowe oczyszczanie i regenerację (destylację) rozpuszczalnika.

Suszenie organicznymi preparatami odwadniającymi

W ostatnich latach coraz częściej stosowane są związki organiczne wypierające wodę z powierzchni zanurzanych w nich wyrobów metalowych (tzw. dewatering fluids) [1, 4, 5]. Woda wyparta z powierzchni metalowej opada w postaci kropel na dno naczynia, tworząc odrębną fazę ciekłą, nie mieszającą się z preparatem organicznym.

Organiczne preparaty odwadniające znajdują szerokie zastosowanie w różnych działach produkcji przemysłu metalowego, w których zachodzi konieczność osuszenia wyrobu z wody, okresowego zabezpieczenia go przed korozją do dalszej produkcji oraz konserwacji końcowej. Usuwiają one nie tylko wodę, lecz również oleje i smary, olejowe emulsje stosowane do obróbki, składniki roztworów pasywujących, pozostałości roztworów soli hartowniczych po płukaniu wyrobów po obróbce cieplnej itp. Ponadto preparaty te są stosowane do konserwacji wyrobów już uprzednio osuszonych innymi metodami, zapobiegając zwilżaniu powierzchni metalowych wodą. Preparaty odwadniające w galwanotechnice stosowane są najczęściej do osuszania powłok błyszczących, np. niklowych, do osuszania

drobnych wyrobów produkowanych masowo itp.

Istota działania preparatu wypierającego wodę polega na gwałtownym wzroście kąta zwilżania wody na powierzchni metalu zanurzonego w kąpeli odwadniającej. Wówczas woda nie może zwilżyć metalu i zostaje wyparta, a jej miejsce zajmuje substancja organiczna dobrze zwilżająca metal. Odgrywają tu rolę różne zjawiska termodynamiczne na granicy faz metal-woda-substancja odwadniająca, jak np. potencjał termodynamiczny powierzchni, napięcie powierzchniowe, adsorpcja, wartość kąta zwilżania dla cieczy zwilżających, tj. wody i substancji odwadniającej, np. na metalu.

W skład organicznych preparatów wypierających wodę z reguły wchodzi rozpuszczalniki organiczne typu węglowodorów alifatycznych o różnej lotności, najczęściej są to frakcje o temp. wrzenia 150—250°C (benzyna ciężka, nafta) oraz rozpuszczone w nich polarne związki powierzchniowo czynne lotne lub nielotne (alkohole, aminy, mydła). Najczęściej dodawane są jeszcze związki zwiększające rozpuszczalność substancji odwadniającej typu eterów lub glikoli (np. butyloglikol itp.).

Lotne związki polarne odparowują wraz z rozpuszczalnikiem z powierzchni suszonego wyrobu, pozostawiając ją całkowicie suchą i czystą. Związki nielotne pozostają na wyrobach i konserwują ich powierzchnię lub zabezpieczają np. przed korozją. Od rodzaju użytego związku polarnego zależy grubość, rodzaj i własności tej warstewki konserwującej. Użycie reaktywnych związków polarnych może spowodować ich neutralizację lub zmydlenie przez alkaliczne lub kwaśne składniki wypieranego roztworu wodnego i w konsekwencji szybką dezaktywację kąpeli odwadniającej. Kąpiele zawierające mało reaktywne związki polarne (np. niejonowe) są pod tym względem bardziej trwałe. Tak więc odpowiedni dobór składników kąpeli odwadniającej, a zwłaszcza dodatku polarnych związków powierzchniowo czynnych, decyduje o skuteczności i rodzaju stosowania kąpeli. Dla wielu zastosowań praktycznych związki te muszą ponadto spełniać szereg wymagań podstawowych, np. nie mogą być toksyczne, nie mogą mieć nieprzyjemnego zapachu itp.

Do jednych z najlepszych należą preparaty o nazwie handlowej Valvoline, produkcji firmy amerykańskiej Valvoline Oil Ltd. [6] oraz preparaty firmy amerykańskiej Castrol. W NRD produkuje się preparaty odwadnia-

jące o nazwie Gero-dewater prod. VEB Gerorove, 75 Cottbus; dystr. AHB Chemieimport-Export, 1055 Berlin. W Polsce przedsiębiorstwo Naftochem produkuje kilka preparatów do ochrony czasowej wypierających wodę o nazwie Akorinol (tabl. 24-4) [7].

Tablica 24-4. Nietóre własności polskich preparatów do ochrony czasowej (preparaty odwadniająco-konserwujące)

Własności	Nazwa handlowa		
	Akorinol L-3	Akorinol L-5	Akorinol N
Lepkość kinematyczna w temp. 20°C, mm ² /s	2—3,5	4—6,5	7—12
Temperatura zapłonu, °C nie wyższa niż	55	70	65
Temperatura krzepnięcia, °C nie wyższa niż	-10		—
Zawartość wody, % nie większa niż	0,1	0,1	—
Badanie własności przeciwkorozyjnych przy wilgotności względnej 100% w temp. 50°C; brak korozji po czasie badania, h	48	72	72

Metoda osuszania wyrobów metalowych organicznymi środkami odwadniającymi ma więc wiele zalet, ponieważ umożliwia [2]

1) usuwanie z powierzchni wyrobów całej warstewki wody wraz z rozpuszczonymi w niej solami mineralnymi, zemulgowanymi olejami itp.;

2) wyeliminowanie energii cieplnej potrzebnej do ogrzewania wody w ostatniej płucze oraz łatwość odparowania roztworu odwadniającego z powierzchni wyrobów nawet w temperaturze otoczenia;

3) łatwe i szybkie usuwanie wody ze szczelin, otworów i zagłębień wyrobów nawet o bardzo skomplikowanym kształcie;

4) całkowicie bezpłamowe suszenie wyrobów;

5) jednoczesne osadzanie warstewki o specjalnym zastosowaniu;

6) zanurzanie wyrobów w kąpeli na krótki czas.

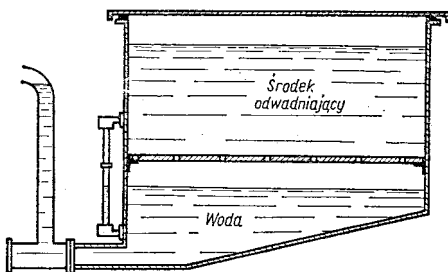
Natomiast wadami tego sposobu są

1) stosunkowo wysoka cena roztworów odwadniających i duże ich straty przez wyniesienie na wyrobach (0,02—0,25 l/m²);

2) palność roztworów odwadniających (ich temperatura zapłonu wynosi na ogół 40—65°C), a więc niebezpieczeństwo pożaru;

3) konieczność stosowania szczelnych urządzeń (wanien) o specjalnej konstrukcji (skosne dno).

Kąpiele tego typu stosuje się najczęściej w wannach (rys. 24-12) wyposażonych u dołu



Rys. 24-12. Schemat wanny do suszenia wyrobów przy pomocy organicznych środków odwadniających [1].

w urządzenie do odprowadzania gromadzącej się tam wody, która jest cięższa i nie miesza się z roztworem odwadniającym [1].

W Polsce produkowane są środki wypierające wodę pod nazwami handlowymi Dewatol i W-68. Służą one do jednoczesnego zabezpieczania wyrobów metalowych przed korozją.

Inne metody

Do suszenia drobnych części o odpowiednim kształcie i masie stosuje się niekiedy wirówki o różnej budowie i wielkości. Na ogół jednak nie umożliwiają one pełnego usunięcia wody z powierzchni wyrobów, zmniejszają jednak jej ilość do ok. 5% [1]. Dlatego często stosuje się metody kombinowane, np. wirówki z dodatkowym osuszaniem gorącym powietrzem.

Dla celów galwanotechnicznych w kraju produkowane są wirówki typu W-3A o wielkości jednorazowego wsadu drobnych części 25 kg (producent: Zakłady Urządzeń Galwanicznych i Lakierniczych w Wieluniu).

Czasem stosowane są również urządzenia do suszenia w podczerwieni. Ze względu jednak na wysoki koszt metoda ta jest używana rzadko i jedynie w specjalnych przypadkach, jak np. przy suszeniu taśm i drutów w automatach galwanizerskich, jako ostatnia operacja cyklu technologicznego.

Literatura

1. Dettner H. W., Elze J.: Handbuch der Galvanotechnik. Bd. 2. München. Carl Hanser Verlag 1969.
2. Graham A. K., Pinkerton H. L.: Electroplating engineering handbook. New York. Reinhold Publishing Corporation 1971.
3. Lieber H. W., Schulz H.: Galvanotechnik 1966, 57 (10) 600—610.

4. Keyser W.: Galvanotechnik 1969, 60 (12) 950—955.
5. Galvanotechnik 1970, 61 (4) 325—326.
6. Materiały informacyjne firmy Valvoline Oil Ltd. USA 1980.
7. Informacja Instytutu Technologii Nafty. Kraków 1983.

C. FILTROWANIE

a. Wiadomości ogólne

Wady powłok galwanicznych w znacznej części mogą być spowodowane zanieczyszczeniami kąpeli. Szczególne wymagania zachowania dużej czystości kąpeli dotyczą technologii szybkoosadzających, a przede wszystkim technologii osadzania powłok z polyskiem. Większość nowoczesnych kąpeli jest w czasie przebiegu procesu mieszana i to przede wszystkim sprężonym powietrzem. Ruch cieczy powoduje przenoszenie drobnych zanieczyszczeń do pokrywanych powierzchni. Przy dużych szybkościach osadzania powłok zanieczyszczenia te wbudowywane są w powłokę galwaniczną i stają się przyczyną chropowatości, pittingu i innych wad.

Zanieczyszczenia kąpeli galwanicznych mogą być następujące:

- 1) pyły i kurz dostające się do wanien bezpośrednio z otoczenia;
- 2) resztki past polerskich, składników kąpeli do odtłuszczania itp. wnoszone na żle opłukanych obrabianych przedmiotach;
- 3) olej oraz cząstki rdzy z instalacji sprężonego powietrza, wprowadzane z powietrzem przeznaczonym do mieszania kąpeli;
- 4) substancje wprowadzane wraz ze składnikami kąpeli, np. przy regeneracji lub przygotowywaniu nowej kąpeli (w przypadku gdy kąpiel nie jest oczyszczana przed rozpoczęciem jej użytkowania);
- 5) szlam z niewłaściwie rozpuszczających się anod;
- 6) produkty reakcji elektrodowych.

Pożądaną czystość kąpeli można uzyskać przez zapobieganie powstawaniu powyższych zanieczyszczeń oraz przez filtrację kąpeli.

Zapobieganie powstawaniu zanieczyszczeń sprowadza się na ogół do przestrzegania właściwego przebiegu procesów pomocniczych, a w szczególności dokładnego płukania obrabianych przedmiotów, stosowania filtrów do sprężonego powietrza oraz worków osłaniających anody.

Filtracja jest jedną z metod oddzielania rozdrobnionego ciała stałego od cieczy. W zasadzie polega ona na przepływie cieczy przez warstwę materiału porowatego lub sypkiego.

Cząstki ciała stałego osiadają bądź na powierzchni warstwy filtrującej, bądź też wędrują (zwłaszcza cząstki mniejsze) przez kanaliki w tej warstwie i wskutek częstych zmian kierunku osiadają wewnątrz.

Czystość filtrowanych roztworów zależy od 1) gęstości materiału filtrującego, tzn. od średnicy jego porów; filtr zatrzymywał będzie cząstki stałe lub koloidalne, których średnice są większe od średnic porów materiału filtrującego;

2) stosowanej metody filtrowania;

3) czasu trwania filtracji (przy filtrowaniu metodą okresową);

4) krotności objętości filtrowanej kąpieli przechodzącej przez filtr w ciągu jednej godziny (przy filtrowaniu metodą ciągłą).

Filtracja kąpieli w zależności od wymagań czystości filtrowanych roztworów przeprowadzana jest jedną z trzech następujących metod:

Filtracja ciągła stosowana jest z reguły w procesach, w których wymagana jest duża czystość kąpieli. Przeprowadzana jest w czasie pracy urządzenia wannowego w obiegu zamkniętym: wanna procesowa-urządzenie filtracyjne-wanna procesowa. Wydajność filtrowania powinna być tak dobrana, aby cała kąpiel zawarta w wannie przeszła przez filtr 1—2 razy w ciągu jednej godziny. Ta metoda filtracji ma na celu utrzymanie czystości kąpieli w wannie na stałym poziomie przez wyłapywanie większości zanieczyszczeń, które dostają się tam w czasie trwania procesu.

Filtracja okresowa stosowana jest wówczas, gdy wymagania czystości kąpieli nie są duże i prowadzona jest w obiegu zamkniętym: wanna procesowa-urządzenie filtracyjne-wanna procesowa, w określonych przedziałach czasu (np. dwie godziny dziennie). Filtracja tą metodą stosowana jest z reguły przed rozpoczęciem pracy urządzenia wannowego. Wydajność zastosowanego filtru przy tej metodzie powinna być taka, aby w ciągu założonego okresu filtracji cała kąpiel przeszła przez filtr przynajmniej pięciokrotnie. W tabl.

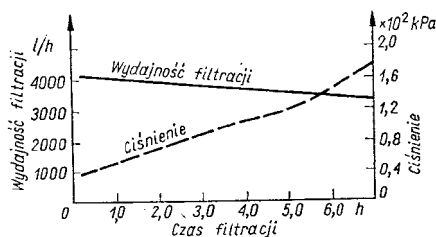
Tablica 24-5. Ilość usuniętych zanieczyszczeń w zależności od liczby przejść przez filtr kąpieli zawartej w wannie

Liczba przejść	Usunięte zanieczyszczenia, %
1	60
2	84
3	93,6
4	97,5
5	99
...
10	99,99

24-5 podano procent usuniętych zanieczyszczeń w zależności od częstości przejść przez filtr kąpieli zawartej w wannie.

Filtracja regeneracyjna jest stosowana przy regeneracji lub przygotowywaniu nowej kąpieli. Metoda ta polega na przepompowywaniu przez filtr kąpieli z wanny roboczej do wanny pomocniczej (i odwrotnie). Tym sposobem można osiągnąć pełną czystość kąpieli przy jednorazowym przejściu przez filtr, oczywiście przy założeniu, że wanna, do której jest odprowadzana kąpiel, dokładnie jest oczyszczona i wypłukana.

Wydajność w czasie trwania procesu filtracji jest zmienna. Zwiększa się opór stawiany przez coraz grubszą warstwę osadu, a w związku z tym spada wydajność, natomiast zwiększa się ciśnienie w filtrze (rys. 24-13).



Rys. 24-13. Wpływ czasu filtrowania na ilość prze-filtrowanego roztworu (wydajność filtrowania) i ciśnienia [1]

Wydajność filtrowania mierzy się ilością przesącza przypadającego na jednostkę czasu. Dla urządzeń filtracyjnych stosowanych w galwanotechnice wydajność podaje się w litrach na godzinę.

Najbardziej ogólne równanie filtracji [2] można przedstawić w następującej postaci

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P}{R}$$

gdzie: V — objętość przesącza przechodzącego przez filtr w czasie τ ; P — ciśnienie filtracji (różnica ciśnień przed i za przegrodą filtracyjną); $R = R_1 + R_2$; R_1 — opór przegrody filtracyjnej i przewodów, R_2 — opór warstwy osadu.

Wartość R_2 zależy od współczynnika α (określającego opór właściwy osadu i lepkość filtrowanej cieczy), od grubości warstwy osadu L , oraz od powierzchni filtracyjnej F

$$R_2 = \alpha \frac{L}{F}$$

W celu zmniejszenia wzrostu oporu stawianego przez ściśliwy osad, a tym samym przedłużenia okresów między wymianami lub

oczyszczaniem wkładu filtracyjnego lub potrzeby utrzymywania możliwie niskiego ciśnienia przez długi czas, do filtru wprowadza się pomocnicze środki filtracyjne. Środki te tworzą na powierzchni przegród filtracyjnych warstwę mało ściśliwą, dostatecznie porowatą, aby przechodziła przez nią kąpiel filtrowana, ale zatrzymująca większość zanieczyszczeń stałych. Najczęściej do tego celu stosowany jest rozdrobniony azbest lub ziemia okrzemkowa.

b. Usuwanie szkodliwych zanieczyszczeń organicznych

Proces filtrowania można w wielu przypadkach wykorzystać do usuwania szkodliwych składników organicznych wnoszonych do kąpieli na źle optukanych przedmiotach (składniki kąpieli do odtłuszczania, pasty polerskie itp.), wprowadzonych ze sprężonym powietrzem (oleje) lub powstających w roztworze wskutek rozkładu organicznych dodatków blaskotwórczych w kąpielach do osadzania powłok z polyskiem.

Kąpiel ze związków organicznych oczyszcza się przy pomocy adsorpcji szkodliwych zanieczyszczeń przez dodatkowe specjalne składniki materiału filtracyjnego lub też wprowadzając na powierzchnię przegród filtracyjnych substancje mające własności selektywnej adsorpcji szkodliwych zanieczyszczeń. Ten rodzaj materiałów dobiera się specjalnie tak, aby adsorbowane były jedynie szkodliwe składniki, a nie ulegały adsorpcji — lub były adsorbowane w minimalnym stopniu — substancje blaskotwórcze.

Najczęściej stosowanym środkiem tego rodzaju jest węgiel aktywny. Do niektórych kąpieli dodaje się również ziemię okrzemkową. Na ogół substancje te są dobierane i zalecane przez twórców technologii. Zarówno węgiel jak i ziemia okrzemkowa nie mogą wprowadzać do kąpieli dodatkowych zanieczyszczeń. Szczególnie dotyczy to węgla aktywnego, który jest wprawdzie doskonałym adsorbentem, ale równocześnie może zawierać szkodliwe substancje aktywujące, jak np. sole cynku. Dlatego też do celów galwanotechnicznych nadają się tylko określone gatunki węgla. Obecnie wypróbowanym w kraju węglem aktywnym jest Carbopol S-extra. Do celów galwanotechnicznych najkorzystniejszy jest węgiel w postaci pyłu, gdyż, jak wiadomo, z rozdrobnieniem wzrasta rozwinięcie powierzchni czynnej.

Wprowadzenie do filtrów dodatkowych środków filtrujących i adsorbujących odby-

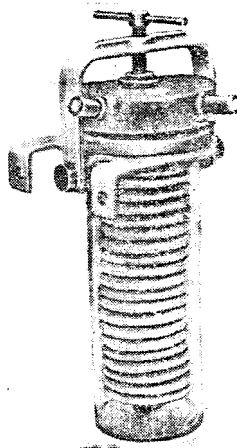
wa się na ogół w podobny sposób. Odważoną ilość substancji miesza się z niewielką ilością wody i przygotowuje papkę, przy czym należy uważać, aby cała ilość środka (węgla, azbestu itp.) była dokładnie zwilżona. Do papki dodaje się wodę i miesza tak długo, aż cała papka utworzy w wodzie zawiesinę. Wody należy dodać tyle, aby po wypełnieniu całego układu filtracyjnego pozostała w zbiorniku woda uniemożliwiająca zasysanie powietrza przez ssący wąż filtra. Do wody z zawiesiną doprowadzone są dwa węże — ssący i odprowadzający — więc filtrację prowadzi się w obiegu zamkniętym tak długo, aż cała zawiesina zostanie osadzona na przegrodzie filtracyjnej, a woda pozostała w naczyniu będzie klarowna. Tak przygotowany filtr podłącza się do wanny z kąpielą galwaniczną.

c. Rodzaje stosowanych urządzeń do filtrowania

W galwanotechnice do filtrowania kąpieli są stosowane specjalne urządzenia — filtry galwanizerskie — które charakteryzują się przede wszystkim odpornością na działanie chemiczne kąpieli galwanicznych.

Filtry galwanizerskie można podzielić pod względem uzyskiwanej wydajności następująco:

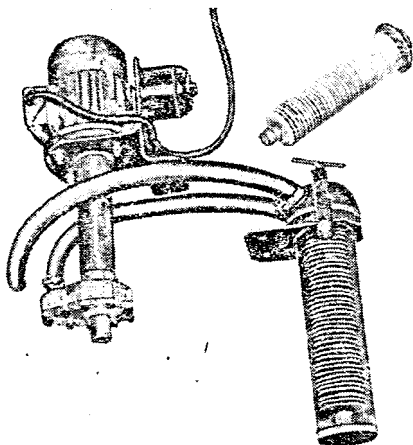
Filtry laboratoryjne (o wydajnościach 50—300 l/h) stosowane są do urządzeń wannowych laboratoryjnych (galwanizerskich stołów laboratoryjnych) oraz urządzeń wannowych przemysłowych o bardzo małych objętościach — na ogół nie przekraczających 100 l. Przykładem tej grupy filtrów jest filtr



Rys. 24-14. Filtr do galwanizerskich stołów laboratoryjnych o wydajności 150 l/h produkcji krajowej

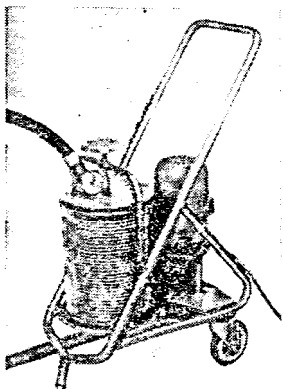
produkcji krajowej do stołów laboratoryjnych o wydajności 150 l/h (rys. 24-14) współpracujący z pompą jelitową (perystaltyczną) o stałej wydajności 150 l/h (rys. 24-25).

Filtry małe (o wydajnościach 500—1500 l/h) stosowane są do urządzeń wannowych o małych objętościach (na ogół nie przekraczających 500 l). Przykładem tej grupy filtrów jest filtr produkcji krajowej typu FG-M (rys. 24-15).

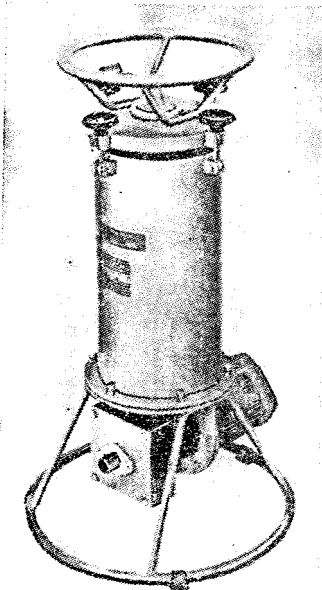


Rys. 24-15. Filtr galwanizacyjny produkcji krajowej typ FG-M o wydajności 800 l/h

Filtry średnie (o wydajnościach 2000—5000 l/h) stosowane są do urządzeń wannowych o średniej objętości (500—1500 l). Przedstawicielami tej grupy są filtry produkcji krajowej typu FG-S (rys. 24-16) i produkcji holenderskiej Mefiag 0620 (rys. 24-17).

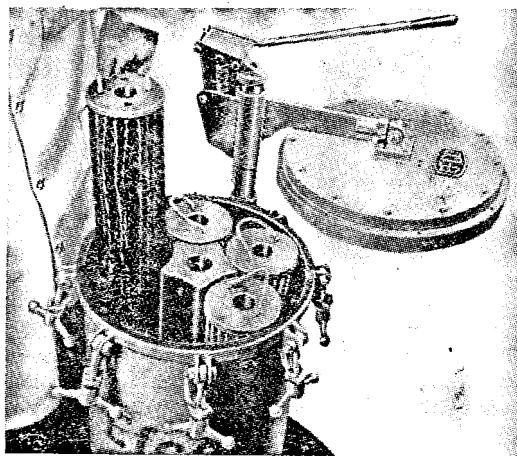


Rys. 24-16. Filtr średni produkcji krajowej typ FG-S o wydajności 4200 l/h



Rys. 24-17. Filtr produkcji holenderskiej Mefiag 0620 o wydajności 3000 l/h

Filtry duże (o wydajnościach 5000 — ok. 15 000 l/h) stosowane są do urządzeń wannowych o objętościach do ok. 7000 l. Przykładem tej grupy jest filtr produkcji angielskiej Efc0-3000 (rys. 24-18).



Rys. 24-18. Filtr stacjonarny produkcji angielskiej Efc0-3000 o wydajności 13 600 l/h

Układy filtracyjne o wydajnościach od kilku do kilkudziesięciu tysięcy litrów na godzinę stosowane są do ciągłego filtrowania kąpeli w automatach i liniach galwanizacyjnych, a także w wannach o dużych pojemnościach.

Filtry laboratoryjne i małe budowane są z reguły jako filtry przenośne, a także jako filtry stacjonarne, tj. trwale przymocowane do konstrukcji stołów laboratoryjnych lub urządzeń wannowych. Filtry średnie budowane są z reguły jako filtry przewoźne (zapatrzone w kółka jezdne), a w niektórych przypadkach jako filtry przenośne lub stacjonarne. Pozostałe filtry są z reguły filtrami stacjonarnymi i tylko wyjątkowo budowane są w wersji przewoźnej.

Najbardziej popularne są filtry galwanizerskie z grupy średniej. Podstawowe dane techniczne filtrów średnich, najczęściej używanych w kraju, podano w tabl. 24-6.

Tablica 24-6. Zestawienie niektórych danych technicznych filtrów galwanizerskich typu średniego, najczęściej używanych w kraju

Parametry filtra	Typ filtra			
	FG-S	Efc0-600	Bofil V	Mefiac 0620
Wydajność przy ciśnieniu w komorze filtracyjnej 80 kPa, l/h	4200	2700	3000	3000
Powierzchnia filtracyjna, m ²	0,86	0,93	0,75	0,80
Temperatura maksymalna kąpieli, °C	70	80	70	75
Moc silnika, kW	0,58	1,10	7,35	7,35
Wymiary gabarytowe, mm				
długość	550	660	700	520
szerokość	370	406	330	760
wysokość	880	1040	600	950

Przedstawione filtry oraz znaczna większość filtrów galwanizerskich produkowanych na świecie są urządzeniami uniwersalnymi. Mogą one być stosowane do filtrowania na ogół wszystkich kąpieli, zarówno kwaśnych jak i alkalicznych (z wyjątkiem kąpieli chromowych), oraz mogą być stosowane do filtracji ciągłej lub okresowej lub też do przepompowywania kąpieli, np. z wanny roboczej do wanny pomocniczej w celu przeprowadzenia regeneracji. Tylko w nielicznych firmach w ubiegłych latach wykonywano filtry galwanizerskie w osobnych wersjach do kąpieli kwaśnych i alkalicznych.

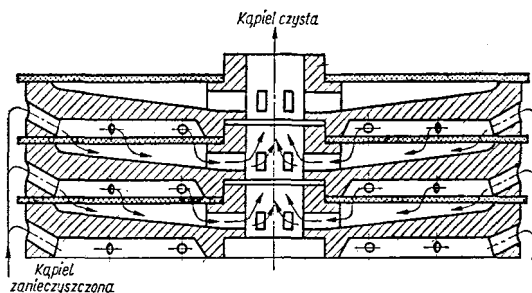
Wydajność filtrowania kąpieli alkalicznych jest znacznie mniejsza niż kąpieli kwaśnych. Kąpiele alkaliczne mają większą lepkość od kąpieli kwaśnych, osady w nich występujące są bardziej ściśliwe i w związku z tym kąpieli

filtrowana przez przegrody filtracyjne przepływa z większymi oporami.

Filtry galwanizerskie składają się z dwóch zasadniczych zespołów — komory filtracyjnej i pompy wraz z silnikiem napędowym.

Komora filtracyjna składa się ze zbiornika z wkładem filtracyjnym. W filtrach galwanizerskich stosowane są trzy rodzaje wkładów filtracyjnych — wkłady poziomo-krażkowe, świecowe i workowe.

Wkłady poziomo-krażkowe (zwane też często płytowymi) są stosowane w filtrach galwanizerskich od powstania ich pierwszych rozwiązań konstrukcyjnych i są jeszcze produkowane przez większość firm. Wkład taki składa się z zestawu kilkunastu (do kilkudziesięciu) krażków poprzedzielanych sączkami z papieru filtracyjnego, bibuły celulozowej, tkaniny lub włókniny. Krażki wykonywane są z tworzyw sztucznych takich, jak polimetakrylan metylu, polistyren, polipropylen, a także z ebonitu. Krażki od strony dolnej mają wybrania, do których — przez otwórki rozmieszczone na obrzeżach — tłoczona jest zanieczyszczona kąpiel. Ciecz przesącza się przez przegrody filtracyjne, na powierzchniach których zatrzymywane są zanieczyszczenia stałe. Czysta ciecz spływa kanałami znajdującymi się na górnych powierzchniach poszczególnych krażków do kanału zbiorczego, utworzonego przez otwory środkowe złożonych krażków. Schemat filtrowania przez wkład krażkowy przedstawiono na rys. 24-19.



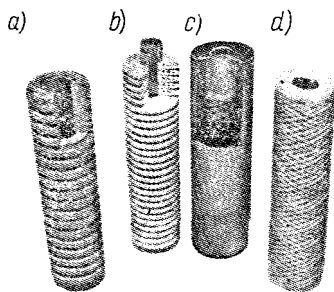
Rys. 24-19. Schemat filtrowania przez wkład krażkowy

Tego typu wkłady mają m.in. filtry FG-S, Bofil, Mefiag.

Wydajność właściwa filtracji wkładów krażkowych jest zależna od rodzaju materiału sączków i wynosi 2500—5000 l na 1 h i na 1 m² powierzchni filtracyjnej. Dokładność filtrowania (zdolność oddzielania osadów) przy zastosowaniu specjalnej bibuły filtracyjnej może wynosić poniżej 1 μm.

Wkłady typu świecowego są ostatnio coraz szerzej stosowane w filtrach galwanizerskich. Pierwsze wkłady typu świecowego zastosowano w filtrach Efco (rys. 24-18). Ta odmiana świec wykonana jest z bibuły celulozowej impregnowanej żywicą fenolowo-formaldehydową, ułożonej wokół perforowanej rury ze stali kwasoodpornej w sposób dający w przekroju gwiazdę wieloramienną. Końce rury i bibuły zalane są żywicą epoksydową. Wydajność właściwa tych wkładów wynosi ok. 2900 l/(h·m²), przy zdolności zatrzymywania (oddzielania) cząstek (osadów) ok. 1 μm. Zanieczyszczenia zatrzymywane są głównie na powierzchni bibuły i w związku z tym wkłady nadają się do ponownego użycia po zmyciu ich strumieniem wody. Wkłady te jednak nie są trwałe, gdyż po kilkakrotnym użyciu występują pęknięcia bibuły w miejscach zgięć i przy końcach zalanych żywicą.

Inne rodzaje wkładów świecowych przedstawiono na rys. 24-20.



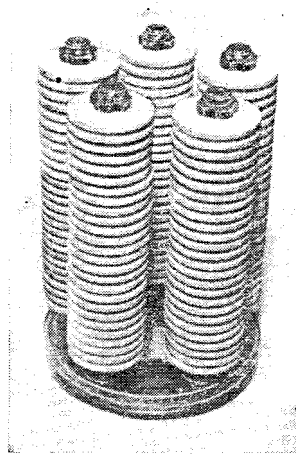
Rys. 24-20. Wkłady świecowe

a) wkład Micro Klean firmy Cuno, b) wkład z elementów soczewkowych produkcji krajowej z porowatego polietylenu, c) wkład Micro Carbon firmy Cofi, d) wkład Super Micro Wynd firmy Cuno (system Sethco)

Świeca Micro Klean (rys. 24-20a) — produkuje firma Cuno ze sprasowanych włókien (celulozowych, akrylowych lub wiskozowych) spojonych żywicą fenolowo-formaldehydową. Zależnie od doboru włókien i gęstości sprasowania świece tego typu mają różną zdolność zatrzymywania cząstek o wymiarach 5—50 μm. Wydajność właściwa filtracji wynosi ok. 800 l/h z jednej świecy przy zdolności zatrzymywania cząstek o wymiarze 5 μm. Świece te są do jednorazowego użycia, nie podlegają regeneracji, gdyż większość zanieczyszczeń osadza się wewnątrz warstwy filtracyjnej.

Świeca z porowatego tworzywa sztucznego (rys. 24-20b) składa się z szeregu jednak-

wych elementów o kształcie soczewki, nałożonych na rdzeń i ściśniętych nakrętką. Świece te są produkowane w kraju i stosowane w filtrach FG-M i filtrach do stołów laboratoryjnych (zmniejszona wysokość), a także w jednej z wersji filtra FG-Sm. Wkład taki składający się z pięciu świec przedstawiono na rys. 24-21. Elementy soczewkowe wykonane



Rys. 24-21. Wkład świecowy filtra FG-Sm

są z porowatego polietylenu lub porowatego polichloroku winylu. Zanieczyszczenia oddzielane są głównie na powierzchni elementów i w związku z tym świece te można kilkakrotnie używać po usunięciu (zmyciu) zebrałej warstwy osadu. Wydajność właściwa filtracji wynosi ok. 800 l/h z jednej świecy (o wysokości 250 mm); zatrzymują one cząstki o wymiarze 4 μm.

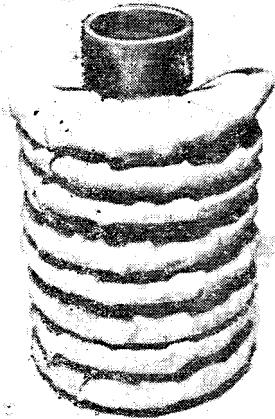
Świeca Micro Wynd (rys. 24-20d), produkowana przez firmę Cuno (inne firmy zachodnie produkują identyczne świece pod innymi oznaczeniami) wykonana jest przez nawinięcie sznurka na perforowany rurowy rdzeń. W zależności od sposobu (gęstości) nawinięcia sznurka świece mogą mieć różne zdolności zatrzymywania osadów. Według prospektów firm produkujących te świece zatrzymują one cząstki o wymiarach 1—100 μm. Świece stosowane w filtrach galwanizerskich wykonane są z reguły ze sznurka z włókien polipropylenowych, nawiniętego na rdzeń ze stali kwasoodpornej lub z polipropylenu. Wydajność właściwa świecy o zdolności zatrzymywania cząstek o wymiarze 5 μm wynosi 1380 l/h, a w przypadku zatrzymywania cząstek o wymiarze 1 μm — 300 l/h. Świece te są jednorazowego użycia, nie moż-

na ich regenerować, gdyż wszystkie zanieczyszczenia osadzają się wewnątrz nawiniętej warstwy sznurka.

Świeca Micro Carbon firmy Cofi (rys. 24-20c) jest odmianą świecy z nawiniętym sznurkiem z dodatkową warstwą węgla aktywnego.

Wszystkie omawiane typy świec mają zbliżone wymiary — średnice 65—70 mm, a wysokość ok. 250 mm.

Wkłady workowe są w filtrach galwanizerskich spotykane rzadziej. Na rys. 24-22



Rys. 24-22 Wkład workowy

przedstawiony jest wkład workowy filtra FG-Sm. Firma Schering i Bofil wyposaża niektóre typy filtrów we wkłady workowe o zbliżonej konstrukcji. Składają się one z worka (rodzaj rękawa z tkaniny filtracyjnej) nałożonego na szkielec z tworzywa sztucznego, wykonanego z perforowanej rury, i z szeregu pierścieni przyłączonych do szkielecetu. Worek jest naciągnięty na szkielec i przewiązany w odstępach między pierścieniami. Końce worka szczelnie zamykają pokrywy. Jedna z pokryw ma odpowiedni kształt umożliwiający połączenie wkładu w komorze filtracyjnej z kanałem odprowadzającym przefiltrowaną kapiel.

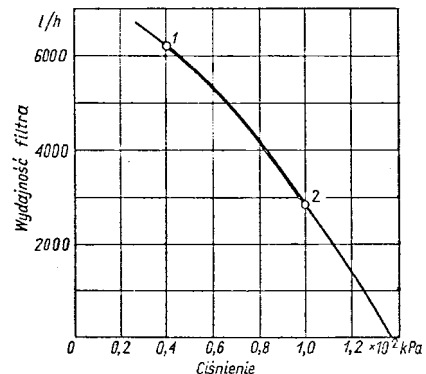
Inny typ wkładu workowego stosowany jest w filtrach firmy Scheibler. Szkielec, na który nakładany jest worek filtracyjny, ma w tym przypadku postać ramy prostokątnej składanej z zawieszonymi w środku łańcuchami rozdzielającymi tkaninę i umożliwiającymi swobodny przepływ cieczy filtrowanej ze wszystkich fragmentów powierzchni worka.

Wkłady workowe w filtrach galwanizerskich z reguły są stosowane z pomocniczymi środkami filtracyjnymi, które są nakładane na tkaninę warstwą o grubości ok. 3 mm, co odpowiada mniej więcej 500 g tego środka na 1 m² powierzchni worka. Pomocnicze środki filtracyjne spełniają tu przede wszystkim rolę uszczelnienia tkaniny i tym samym zwiększenia zdolności oddzielania osadów, a także w zależności od potrzeb i zastosowania rodzaju pomocniczego środka adsorbują inne zanieczyszczenia znajdujące się w kąpieli, których nie można oddzielić przez zwykłe filtrowanie. Wydajność właściwa filtracji wkładów workowych osiąga 5000 l/(h·m²).

Niektóre firmy (jak np. Siebec lub Schering) produkują filtry galwanizerskie o tak skonstruowanych komorach filtracyjnych, że w zależności od życzeń odbiorców wyposaża się je we wkłady krążkowe, świecowe lub workowe. Podobne typy wkładów możliwe są do zastosowania w krajowych filtrach FG-Sm.

Niektóre konstrukcje filtrów (te których kolumny filtracyjne mają odpływ u dołu) nie zapewniają samoczynnego odpowietrzania komory filtracyjnej i w związku z tym wyposażone są w zawór odpowietrzający umieszczony w górnej pokrywie komory.

Pompy stosowane w filtrach galwanizerskich są z reguły (z nielicznymi wyjątkami) pompami wirowymi odśrodkowymi. Średnica i geometria wirników są tak dobrane, aby przy żądanej wydajności stosowane w filtrach pompy wytwarzały ciśnienie wystarczające do pokonania oporów przepływu cieczy filtrowanej przez kanały filtru, przegrody filtracyjne i przewody odprowadzające.



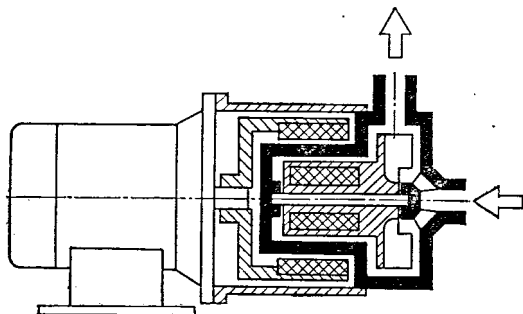
Rys. 24-23. Wydajność filtra FG-S w zależności od ciśnienia

W czasie przebiegu filtrowania w związku ze zbieraniem się zanieczyszczeń na przegrodach filtracyjnych zwiększają się opory przepływu i zmniejsza się wydajność procesu. Na rys. 24-23 przedstawiono przykładowo wykres wydajności w zależności od ciśnienia dla pompy stosowanej w filtrze FG-S. Przebieg tej zależności dla innych pomp odśrodkowych jest podobny. Na wykresie grubą linią zaznaczony jest zakres wydajności pompy, wykorzystywany w filtrze. Punkt 1 na wykresie odpowiada wydajności i ciśnieniu przy czystym wkładzie (na początku filtrowania), a punkt 2 odpowiada wydajności i ciśnieniu, przy którym zalecane jest przerwanie pracy filtra i oczyszczenie wkładu.

Ciśnienie maksymalne (przy zdławionym całkowicie przepływie) w pompach stosowanych w filtrach galwanizerskich jest tak na ogół dobrane, aby nie przekraczało 200 kPa. Zabezpiecza to przed ewentualnym uszkodzeniem filtrów w przypadku całkowitego zatrzymania przepływu przez zanieczyszczenia zebrane na przegrodach filtracyjnych.

Pompy odśrodkowe nie są samozasysające i przed podłączeniem przewodów (ssącego i odprowadzającego) do wanny wymagają zalania cieczą przynajmniej wnętrza obudowy pompy i przewodu ssącego. W niektórych filtrach galwanizerskich (np. Pofil) zastosowane są ręczne pompki ssące ułatwiające zalewanie pomp.

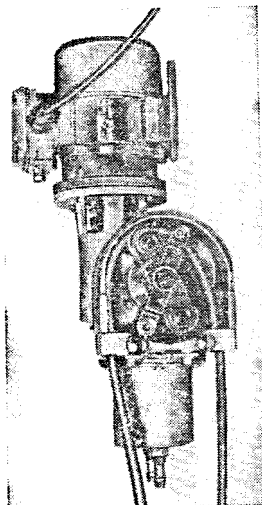
Wały wirników uszczelnione są w miejscach przejść przez obudowy pomp uszczelnieniem dławnicowym w starszych typach, a w typach nowszych — uszczelnieniem stykowo-ślizgowym. W tych ostatnich uszczelnienie wału uzyskuje się przez styk czołowy dwóch pierścieni — ruchomego związanego z wałem i nieruchomego związanego z obudową pompy; jeden z nich wykonywany jest przeważnie z grafitu, drugi ze stali kwasoodpornej.



Rys. 24-24. Schemat budowy pompy odśrodkowej ze sprzęgłem magnetycznym

W ostatnich latach w filtrach galwanizerskich stosowane są coraz częściej pompy ze sprzęgłem magnetycznym. Są to pompy wirowe odśrodkowe, a różnią się od poprzednio opisanych rozwiązaniem napędu wirnika. Schemat budowy takiej pompy przedstawiono na rys. 24-24. Pompy te mają szczelną przegrodę między częścią sprzęgła napędową a napędzaną. Część napędowa sprzęgła związana z wałem silnika wykonana jest w kształcie cylindra, w którym osadzony jest magnes w postaci tulei namagnesowanej wielobiegunowo. Część napędzana sprzęgła połączona jest z wirnikiem pompy. Pod szczelną powłoką z tworzywa sztucznego znajduje się magnes w postaci tulei identycznie namagnesowanej jak magnes części napędowej. Magnes w obracającej się części napędowej oddziałuje na magnes części napędzanej poprzez przegrodę i powłokę zabezpieczającą, nadając wirnikowi tę samą liczbę obrotów, którą osiąga silnik. Pompy te nie mają więc żadnych uszczelnień wałów rotowych i tym samym zlikwidowano trudności, jakie są związane z konserwacją i wymianą uszczelnień w pompach wirowych dotychczas używanych w filtrach galwanizerskich.

Na rysunku 24-25 przedstawiono krajowej produkcji pompę wyporową perystaltyczną

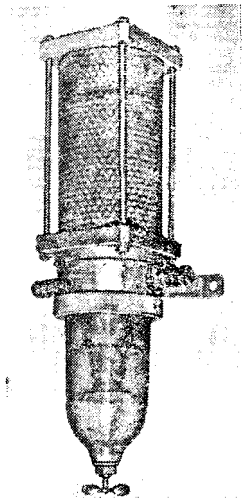


Rys. 24-25. Pompa wyporowa — perystaltyczna o wydajności 150 l/h

(nazywana też pompą jelitową) o wydajności 150 l/h, która stosowana jest do przepompowywania kąpieli przez filtry laboratoryjne. Pompy tego typu mają dwie istotne zalety — są samozasysające oraz kąpiel przepompowywana styka się tylko z wewnętrzną ścianką

jelita. Ze względu jednak na ograniczoną trwałość jelita pompy te nie znalazły szerokiego zastosowania w urządzeniach wymagających ciągłej pracy. Pompy stosowane są w galwanotechnice do przepompowywania kąpeli, kwasów i innych cieczy agresywnych oraz w tych urządzeniach filtracyjnych, które pracują okresowo.

Do oczyszczania sprężonego powietrza używanego w galwanizerni do mieszania kąpeli najczęściej stosuje się filtry specjalne. Na rys. 24-26 przedstawiono filtr powietrza z osu-



Rys. 24-26. Filtr sprężonego powietrza typ FPO-1 produkcji krajowej

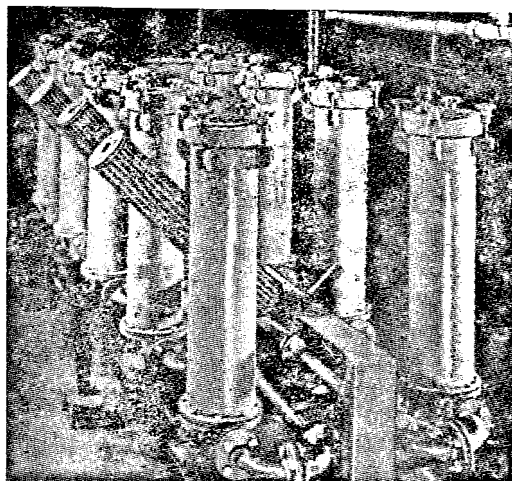
szaczem typu FPO-1 produkcji krajowej, który służy do dokładnego oczyszczania sprężonego powietrza z zanieczyszczeń stałych, oleju i wody. Urządzenie składa się z właściwego filtra — część dolna i osuszacza — część górna. W osuszaczu za przezroczystą osłoną umieszczony jest u góry wskaźnik optyczny stanu zanieczyszczenia osuszacza. W przypadku gdy wkład osuszacza straci swą aktywność, wskaźnik zmienia barwę; zmiana barwy pasa z białej na czerwoną świadczy o nasyceniu w pełni olejem, a zmiana barwy niebieskiej na czerwoną — o nasyceniu w pełni wodą.

Filtr sprężonego powietrza powinien być zainstalowany możliwie blisko wanny, w której kąpiel mieszana jest powietrzem, gdyż znaczna część zanieczyszczeń pochodzi z rurociągu doprowadzającego powietrze ze stacji sprężarek (częstki rdzy odrywanej z wewnętrznych powierzchni rur, skropliny oleju i wody).

d. Układy filtracyjne

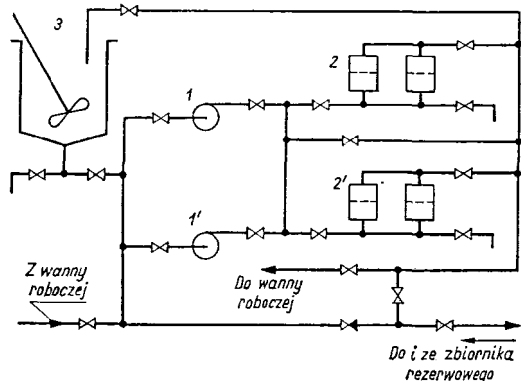
Układami filtracyjnymi nazywane są urządzenia stacjonarne stosowane do ciągłego filtrowania kąpeli w wannach o dużych pojemnościach. W układy te na ogół wyposaża się linię i automaty galwanizerskie.

Układy filtracyjne składają się z baterii komór filtracyjnych, pomp i instalacji rurowej z zaworami. Baterie zestawione są najczęściej z typowych komór filtrów galwanizerskich. Liczba komór jest tak dobrana, aby uzyskać odpowiednią wydajność. Na rys. 24-27



Rys. 24-27. Układ filtracyjny zestawiony z komór filtru Efco-600

przedstawiono baterię układu filtracyjnego o wydajności 24 570 l/h, składającą się z 9 komór Efco-600. Część komór lub pojedyncze



Rys. 24-28. Schemat układu filtracyjnego typ UFm 2x2
1, 1' — pompy, 2, 2' — bateria kolumn filtracyjnych (wykorzystano kolumny z filtru FG-Sm), 3 — zbiornik pomocniczy

komory mogą być wyłączane z pracy w celu oczyszczenia wkładów filtracyjnych przy pracującej reszcie komór. W ten sposób zapewniona jest nieprzerwana praca układu filtracyjnego.

W przypadku gdy konieczna jest ciągła, bezawaryjna praca układu filtracyjnego stosowane są dwie pompy, z których jedna pracuje, a druga stanowi rezerwę na wypadek awarii pierwszej. Na rys. 24-28 przedstawiono schemat krajowego układu filtracyjnego typu UFM 2X2 o wydajności 14 000 l/h.

Układ UFM 2X2 może (po zamknięciu lub otwarciu odpowiednich zaworów) służyć do

1) ciągłej filtracji kąpieli galwanicznej umieszczonej w wannie roboczej przez jedną lub jednocześnie przez obie baterie;

2) przepompowywania kąpieli (przez kolumny filtracyjne lub z ich ominięciem) z wanny roboczej do zbiornika rezerwowego i odwrotnie;

3) przygotowania pomocniczych środków filtracyjnych i nakładania ich na przegrodę w kolumnach filtracyjnych;

4) przygotowania w zbiorniku pomocniczym kąpieli uzupełniających lub roztworów regeneracyjnych i przepompowywania ich do wanny roboczej lub zbiornika rezerwowego.

e. Materiały filtracyjne

Materiały filtracyjne stosowane są w filtrach galwanizerskich w postaci przegród filtracyjnych (sączków, świec filtracyjnych) oraz pomocniczych środków filtracyjnych.

Sączki wykonywane są z tkanin, włókniń, termoniny i bibuły filtracyjnej.

Tkaniny filtracyjne są najczęściej produkowane z włókien sztucznych. W galwanotechnice rzadko obecnie stosowane są tkaniny filtracyjne z włókien naturalnych (bawełny lub jedwabiu naturalnego) ze względu na małą odporność na działanie kąpieli.

Tkaniny filtracyjne produkowane są między innymi z następujących tworzyw sztucznych:

1) z polichloru winylu (PeCe, Vinylon, Rhovyl, Thermovyl) — tworzywo odporne na działanie wszystkich kwaśnych i alkalicznych kąpieli i temperatury do 60°C;

2) z poliakrylonitrylu (Anilana, Dynel, Orlon, Dralon) — tworzywo o dużej odporności na kąpiele kwaśne i o dostatecznej odporności na kąpiele alkaliczne, a na działanie temperatury odporność przekracza 100°C;

3) z poliestru (Elana, Dacron, Terylen, Tergal) — tworzywo o dużej odporności na kąpiele kwaśne i dostatecznej odporności na

kąpiele alkaliczne, a na działanie temperatury odporność przekracza 100°C;

4) z poliamidu (Stylon, Nylon, Perlon, Dederon) — tworzywo odporne tylko na kąpiele alkaliczne i na działanie temperatury do 80°C;

5) z polipropylenu — tworzywo charakteryzujące się doskonałą odpornością na kwaśne i alkaliczne kąpiele i na działanie temperatury powyżej 100°C.

W galwanotechnice nie powinny być stosowane tkaniny filtracyjne, których pory (wolne przestrzenie między poszczególnymi włóknami i splotami) mają rozmiary większe niż 50 μm. Wykonane z tkanin przegrody filtracyjne w rzeczywistości zatrzymują cząstki znacznie mniejsze od wielkości porów, gdyż w pierwszej fazie filtrowania warstwa osadu przesłania częściowo pory tkanin, spełniając rolę dodatkowej warstwy filtracyjnej. Sączki wykonane z tkanin o rzadkim splotie stosowane są w połączeniu z sączkami z bibuły filtracyjnej lub z pomocniczymi środkami filtracyjnymi, najczęściej z rozdrobnionym azbestem.

Włóknina jest filcopodobnym materiałem. Otrzymuje się ją przez sprasowanie włókien sztucznych z użyciem specjalnych klejów. Termonina jest rodzajem włókniń wykonanej bez użycia kleju przez sprasowanie mieszaniny włókien polichlorowinyłowych i poliakrylonitrylowych w temperaturze, w której włókna poliwinylowe mięknią i łączą się stykowo. Sączki z odpowiednio gęsto sprasowanych włókniń i termonin zatrzymują cząstki o wymiarze powyżej 8 μm. Termonina jest odporna na wszystkie kąpiele kwaśne i alkaliczne do temp. 70°C. Odporność chemiczną włókniń na daną kąpiel zaleca się sprawdzić przed użyciem w filtrze ze względu na stosowane do produkcji różnego rodzaju kleje nie zawsze wystarczająco odporne na kąpiele galwaniczne.

Zwykła bibuła filtracyjna nadaje się do filtrowania tylko słabo kwaśnych i słabo alkalicznych kąpieli. W niektórych krajach produkowane są specjalne gatunki bibuły odpowiednio impregnowanej, które mogą być stosowane do filtracji wszystkich kąpieli kwaśnych i alkalicznych. Na przykład bibuła taka pod nazwą nr 2772 jest produkowana w firmie Carl Schleicher i Schüll. Bibuły filtracyjne stosowane w galwanotechnice zatrzymują cząstki o wymiarach 5—0,5 μm.

Pomocnicze środki filtracyjne stosowane są w celu przedłużenia okresów między wymianami wkładów filtracyjnych lub w celu usu-

wania zanieczyszczeń organicznych. W galwanotechnice stosuje się

1) węgiel aktywny w postaci pyłu (najczęściej Carbopol S-extra) do wszystkich kąpielii kwaśnych i alkalicznych;

2) azbest — najkorzystniejszy jest azbest serpentynitowy (chryzotylowy) w postaci krótko ciętych włókien (o długości ok. 1 mm) do wszystkich kąpielii kwaśnych i alkalicznych;

3) ziemię okrzemkową w postaci drobnego proszku — tylko do kąpielii kwaśnych;

4) perlit (skala pochodzenia wulkanicznego odpowiednio przerobiona — rozprężona i zmielona) tylko do kąpielii kwaśnych;

5) celuloza w postaci rozdrobnionej (mączka) do kąpielii słabo kwaśnych i słabo alkalicznych.

Często stosuje się mieszaniny z wymienionych pomocniczych środków filtracyjnych, jak np. azbest z celulozą, azbest z perlitem lub azbest z ziemią okrzemkową. Najczęściej stosowane są mieszanki składające się z ziemi okrzemkowej i azbestu (ok. 30%).

Pomocnicze środki filtracyjne nakłada się na przegrody filtracyjne w warstwie o grubości ok. 1,5 mm.

f. Obsługa i konserwacja filtrów

Obsługę i konserwację filtrów przeprowadza się zgodnie ze wskazówkami podanymi w instrukcji obsługi, która dołączana jest przez producenta do każdego filtra. W przypadku braku takiej instrukcji należy przy obsłudze i konserwacji kierować się następującymi wskazówkami.

Wkład filtracyjny należy składać dokładnie, sprawdzając czy uszczelki pokrywy komory i elementów wkładu oraz przegrody filtracyjne nie są uszkodzone. Wkład krążkowy należy składać uważnie, sprawdzając czy pomiędzy poszczególnymi krążkami znajduje się przynajmniej jeden sączek i czy na całym obwodzie krawędzie sączków są widoczne.

Przy podłączaniu trójfazowego silnika napędzającego pompę filtra należy sprawdzić czy kierunek obrotów jest zgodny ze strzałką na silniku lub pompie. W przypadku niezgodności trzeba odpowiednio przełączyć przewody na wtyczce. Jeśli brak jest strzałki wskazującej właściwy kierunek obrotów, należy określić go, patrząc na pompę od strony króćca ssawnego. Właściwy kierunek obrotów powinien być zgodny z wylotem króćca wylotowego. Pożądane jest, aby w galwanizerni wszystkie gniazdko prądu trójfazowego miały

przewody poszczególnych faz podłączone w tym samym układzie.

Przy podłączaniu filtra do wanny koniec węża ssawnego należy zanurzyć w kąpielii na głębokość przynajmniej 0,4 m w jednym rogu wanny, a koniec węża odprowadzającego — na głębokość ok. 0,15 m w przeciwległym rogu. Następnie sprawdza się czy na końcu węża ssawnego jest założona perforowana końcówka, która zabezpiecza przed zassaniem do wnętrza pompy większych cząstek zanieczyszczeń przypadkowo znajdujących się na dnie wanny, które mogłyby uszkodzić wirnik pompy. Węże muszą być przymocowane do brzozy wanny, aby zabezpieczyć je przed ewentualnym wysłizgnięciem.

Niektóre konstrukcje filtrów nie zapewniają samoczynnego odpowietrzania komory filtracyjnej. W celu odpowietrzania komory po uruchomieniu filtra należy otworzyć zawór i obserwować kiedy ukaże się w jego wylocie ciecz. W momencie ukazania się pierwszych kropeł cieczy zawór należy zamknąć.

W czasie pracy filtra trzeba kontrolować ciśnienie w komorach (jeśli są zaopatrzone w manometrię) lub intensywność wypływu cieczy z przewodu wylotowego. W przypadku wzrostu ciśnienia do wartości 100 kPa lub znacznego zmniejszenia wypływu cieczy należy przerwać pracę filtra i oczyścić wkład.

Przynajmniej raz w ciągu dnia należy dokręcić nakrętkę uszczelnienia dławicowego, a co dwa tygodnie uzupełnić lub wymienić szczeliwo. Uszczelnienia stykowo-ślizgowe nie wymagają tak częstego dozoru. Należy je kontrolować co kilka dni, czy nie występują przecieki kąpielii. W przypadku stwierdzenia zużycia pierścienia grafitowego lub uszczelki gumowych wymienia się je na nowe. Przy wymianie części, miejsca osadzenia uszczelki należy posmarować smarem silikonowym Silpasta A lub Silpasta E.

W przypadku dłuższych przerw w pracy (ponad 24 h) z filtra usuwa się kąpiel i dokładnie przepłukuje go czystą wodą. Zapobiega to tworzeniu się kryształów soli, które mogą przyspieszyć zużywanie się elementów uszczelnienia osi pompy.

Przynajmniej raz w roku powinien być przeprowadzony przegląd konserwacyjny filtra, w czasie którego sprawdza się

1) opór izolacji uzwojeń silnika elektrycznego,

2) stan łożysk silnika elektrycznego i w przypadku zużycia wymienia na nowe,

3) stan wszystkich części pompy oraz filtra i w przypadku zużycia lub uszkodzenia wymienia na nowe.

Zniszczone powłoki malarskie na częściach filtra wykonanych ze stali węglowej należy usunąć i po dokładnym ich oczyszczeniu pokrywa się je powłoką malarską chemoodporną (najkorzystniej zestawem epoksydowym).

Literatura

1. Borowik S.: Filtry płynów roboczych. Warszawa. WNT 1974.
2. Ciborowski J.: Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa. Wyd. 2. Warszawa. WNT 1973 s. 87—101.
3. Dettner H. W., Elze J.: Handbuch der Galvanotechnik. Bd. 1. München. Carl Hanser Verlag 1963 s. 559.
4. Leszczyński S.: Filtracja w przemyśle. Warszawa. WNT 1972.
5. Antonini L.: *Galvano et la surface métallique* 1964, 33 (327) 261—268.
6. Apperloo M.: *Galvanotechnik* 1969, 60 (11) 868—872.
7. Englesberg L. J.: *Schleif-u. Poliertchnik* 1963, 3 (1, 2) 59—61.
8. Huss R., Peters W.: *Galvanotechnik* 1980, 71 (7) 712—720; (8) 818—823.
9. Jola M.: *Galvanotechnik* 1970, 61 (6) 456—462.
10. Misiewicz Z.: *Btut. IMP* 1972, 18 (4), (104) 55—56.
11. Silman H.: *Metal Finishing* 1969 (2) 40—68.

Część III

Gospodarka wodą, ściekami i powietrzem

Woda w galwanizerni

dr inż. Marek Kieszkowski

a. Zastosowanie wody w galwanizerni	444
ilość wody zużywana w galwanizerni	444
Rodzaj wody stosowanej w galwanizerni	445
Materiał konstrukcyjny urządzeń wodnych	445
b. Fizyczne i chemiczne wskaźniki jakości wody i niektórych roztworów wodnych	446
Rozpuszczalność soli nieorganicznych w wodzie	446
Rozpuszczalność gazów w wodzie	447
Wskaźniki fizyczne jakości wody	448
Wskaźniki chemiczne jakości wody	448
c. Wody naturalne i ich charakterystyka	451
Wody opadowe	451
Wody podziemne	451
Wody powierzchniowe	451
d. Metody uzdatniania wody surowej	452
Wprowadzenie	452
Koagulacja i klarowanie	452
Filtracja	453
Usuwanie żelaza i manganu	454
Zmiękczenie	454
Deminalizacja	455
Inne metody	458
e. Wpływ zanieczyszczeń wody na kąpiele galwaniczne. Dobór jakościowy wody dla potrzeb galwanizerni	459
Uwagi wstępne	459
Wpływ zanieczyszczeń wody na pracę kąpeli galwanicznych	459
Ogólne wytyczne jakościowe dla wody stosowanej w galwanizerniach	462
Literatura	463

a. Zastosowanie wody w galwanizerni**Ilość wody zużywana w galwanizerni**

Istnieją cztery główne zastosowania wody w galwanizerni — do przygotowywania kąpeli, do uzupełniania strat kąpeli wskutek odparowywania, do płukania oraz do chłodzenia.

Określenie ilości wody potrzebnej do przygotowywania kąpeli nie nastęrcza trudności. Do uzupełniania strat kąpeli wskutek parowania stosuje się na ogół roztwór z płuczki odzyskowej, ilość wody zużywanej do tego celu można więc pominąć. Najtrudniejsze jest określenie ilości wody potrzebnej do płukania. Oblicza się ją z odpowiednich wzorów (rozd. 24A). Ze względu na koszt i ograniczoną ilość wody dla celów przemysłowych sto-

suje się różne sposoby zmierzające do oszczędnego gospodarowania wodą płuczającą, jej odzysku czy też wielokrotnego użycia (rozd. 24A). Możliwe i często stosowane jest użycie do tego celu wody z obiegów chłodniczych po jej uprzednim oczyszczeniu, lub tzw. wody po odnowie ze ścieków komunalnych albo przemysłowych w aglomeracjach miejsko-przemysłowych.

Przy prawidłowej technologii płukania, ilość wody płuczającej zużywanej w całym procesie osadzania powłok, np. Cu-Ni-Cr, nie powinna przekraczać 100 l/m² końcowego produktu. Przy zastosowaniu specjalnych, bardziej skutecznych i ekonomicznych metod płukania możliwe jest obniżenie tej ilości nawet poniżej 50 l/m².

Rodzaj wody stosowanej w galwanizerni

Stosowanie nowoczesnych szybkoosprawnych kąpeli galwanicznych, które są bardzo wrażliwe na różnego rodzaju zanieczyszczenia, zmusza do ścisłej kontroli jakości wody używanej zarówno do przyrządzania kąpeli, jak i do płukania. Jednak opracowanie ogólnie obowiązujących ścisłych wymagań jakościowych dla wody jest w zasadzie niemożliwe. Jakość używanej wody zależeć będzie bowiem w każdym przypadku od specyficznych warunków pracy galwanizerni, od stosowanych metod obróbki powierzchniowej, od wymagań dotyczących końcowego produktu, od rodzaju będącej do dyspozycji wody surowej, od możliwości i kosztów jej uzdatniania itp. [1, 2]. I tak, o ile możliwe jest opracowanie i przestrzeganie norm czystości stosowanych anod i odczynników chemicznych, o tyle szczególne wymagania dotyczące wskaźników jakości wody wymagają indywidualnego ustalenia przez każdego użytkownika dla każdego poszczególnego przypadku.

Ogólnie stwierdzić można, że woda o twardości do 3,6 mwał/l (10°N) lub woda uprzednio dekarbonizowana nadaje się do przyrządzania większości kąpeli technologicznych [1]. Woda wodociągowa może być bez obawy stosowana do przyrządzania kwaśnych kąpeli do trawienia, aktywowania itp. Jedynie z roztworów kwasu fluorowodorowego woda zawierająca wapń może wytrącać trudno rozpuszczalny fluorek wapnia. Stosowanie natomiast wody twardej do kąpeli alkalicznych powoduje osadzanie grubych warstw wapiennych. Zarówno do sporządzania kąpeli jak i do płuczek należy używać wody zmiękczonej, o małej zawartości wapnia. Natomiast woda zmiękczonej o dużej zawartości soli sodowych nie nadaje się do przyrządzania i uzupełniania kąpeli do niklowania.

Odpowiednia jakość wody stosowanej do płukania jest ważna zarówno ze względu na ochronę osadzanych powłok galwanicznych przed działaniem związków chemicznych, jak i ze względu na ochronę kąpeli technologicznych przed zanieczyszczeniem składnikami poprzedzających je roztworów.

Powszechnie wiadomo, że woda miękka pozostawia mniej plam i osadów na powierzchni wyrobów niż woda twarda. Ma to szczególne znaczenie przy końcowym płukaniu wyrobów, poprzedzającym ich suszenie. Woda o twardości przekraczającej 5,7 mwał/l (16°N) zasadniczo nie nadaje się do płukania. Często, zwłaszcza przy szybkoosprawnych kąpielach pracujących na gorąco, o dużym stopniu odparowania, czystość wody do płukania

nie powinna być mniejsza od czystości wody używanej do sporządzania kąpeli. W kąpielach takich bowiem następuje szybko nagromadzenie się rozpuszczonych soli wnoszonych przez wodę przy uzupełnianiu jej strat przez parowanie. W przypadku kąpeli do niklowania z polyskiem i miedziowania, mieszanych powietrzem, straty wody przez odparowanie mogą w ciągu roku wynieść 25-krotną objętość kąpeli [1].

Poniżej podano kilka ogólnie stosowanych zasad przy użyciu wody do płukania w obróbce powierzchniowej metali

1) do ostatniej płuczki przed gorącą kąpielą, której straty przez parowanie uzupełniane są z płuczki odzyskowej, należy stosować wodę demineralizowaną; dotyczy to zwłaszcza kąpeli do niklowania z polyskiem;

2) do płuczek odzyskowych należy również stosować wodę demineralizowaną;

3) płuczka bezpośrednio poprzedzająca kąpiel kwaśną do miedziowania z polyskiem powinna być zasilana wodą nie zawierającą chlorków, a płuczka poprzedzająca kąpiel do chromowania — wodą bez siarczanów i chlorków;

4) przy galwanicznym formowaniu przedmiotów z miedzi i niklu (galwanoplastyka) należy stosować wodę demineralizowaną;

5) do płukania po kąpielach do anodowania aluminium i do trawienia aluminium w kwasie fluorowodorowym oraz do sporządzania tych kąpeli należy stosować wodę miękką, o jak najmniejszej zawartości wapnia;

6) kąpiele do barwienia i uszczelniania warstw anodowych na aluminium należy przyrządzać z wody demineralizowanej; szczególnie niebezpieczne są nawet małe ilości krzemionki, siarczanów i chlorków [3];

7) przy osadzaniu metali szlachetnych do płukania stosuje się zawsze wodę demineralizowaną (destylowaną) zarówno ze względu na jakość powłok, jak i dla ułatwienia odzysku metalu;

8) bezplamowe suszenie większości powłok galwanicznych, a zwłaszcza powłok niklowych, miedzianych, mosiężnych, chromowych i metali szlachetnych, wymaga użycia w ostatniej płuczce wody demineralizowanej.

Materiał konstrukcyjny urządzeń wodnych

W celu zabezpieczenia uzdatnionej wody przed wtórnym zanieczyszczeniem przewody rurowe, zawory, złącza, zbiorniki i inne urządzenia do przesyłania, przechowywania oraz do uzdatniania wody powinny być wykonane z odpowiednich materiałów odpornych na korozję. Stopień agresywności wody zależy od

stężenia rozpuszczonego w niej tlenu i dwutlenku węgla oraz od pH i temperatury wody. W wielu przypadkach, np. dla miękkiej wody surowej, wody zmiękczonej metodami strącaniowymi lub dla wody odgazowanej, najczęściej nie ma potrzeby stosowania innych materiałów konstrukcyjnych niż żeliwo czy zwykła stal. Należy się tu liczyć jednak z możliwością powstawania kamienia kotłowego. W przypadku silnie agresywnej wody, np. zmiękczonej kationitami wodorowymi, czy demineralizowanej przy użyciu anionitów słabo zasadowych, stosowanie żeliwa i stali nie jest wskazane. Należy stosować wówczas tworzywa sztuczne, twardą gumę, stal kwasoodporną bądź stal z odpowiednią wykładziną [2]. Szczególnie dobrze nadają się do tego celu rury z tworzyw sztucznych, np. z twardego polietylenu. W razie potrzeby można posługiwać się węzami gumowymi. Dysze natryskowe i zawory należy konstruować ze stali kwasoodpornej, tworzyw sztucznych lub twardej gumy (zawory membranowe) [1].

Zbiorniki betonowe nawet dla mało agresywnej wody miękkiej muszą być pokryte wodoodporną ochronną warstwą malarską. Dla uniknięcia pomyłek przewody rurowe dla wód różnego rodzaju powinny być odpowiednio oznakowane, a króćce rur lub przewodów gumowych, zasilaających wanny, płuczki itp., zaopatrzone w zawory zwrotne. Równie ważne jest dobranie odpowiednich średnic rurociągów wodnych w galwanizerni [2].

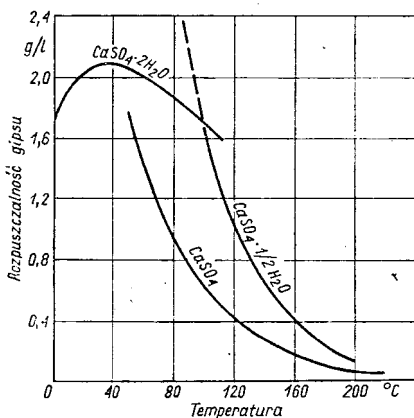
b. Fizyczne i chemiczne wskaźniki jakości wody i niektórych roztworów wodnych

Rozpuszczalność soli nieorganicznych w wodzie

Rozpuszczalność w wodzie większości soli nieorganicznych polega w najprostszym przypadku na reakcji zawartych w nich jonów z dipolowymi cząsteczkami wody. Sole nie

reagujące z wodą są w niej trudno rozpuszczalne. W tabl. 25-1 podano rozpuszczalność niektórych najczęściej spotykanych soli w wodzie.

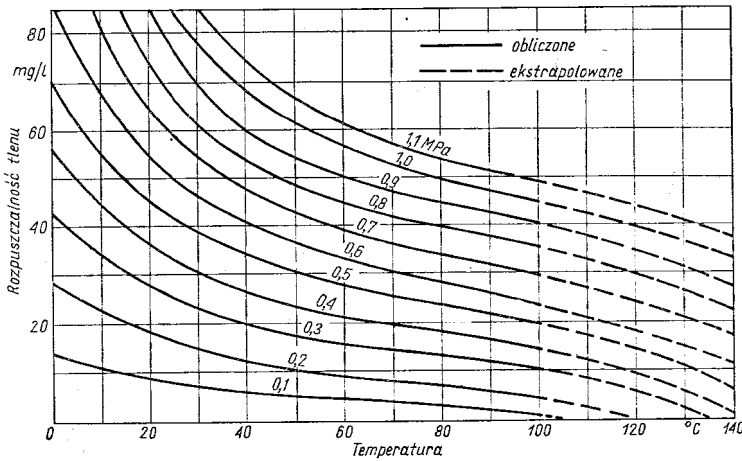
Reakcja rozpuszczania wielu soli nieorganicznych jest endotermiczna, co powoduje, że roztwór w czasie tego procesu ulega ochłodzeniu. W takich przypadkach rozpuszczalność soli zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Niekiedy jednak proces rozpuszczania jest egzotermiczny, więc rozpuszczalność takich soli maleje ze wzrostem temperatury. Na przykład rozpuszczalność gipsu naturalnego $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w temp. 42°C jest największa i wynosi 2,12 g/l, a następnie w miarę podwyższania temperatury maleje i w 98°C wynosi już tylko 1,62 g/l. Temperatura wpływa również często na stopień uwodnienia (hydratacji) soli, co pociąga za sobą zmianę ich własności fizycznych, a m.in. rozpuszczalności. Na przykład w temperaturze powyżej 98°C gips naturalny częściowo traci wodę i przechodzi w postać $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, a powyżej 170°C w postać bezwodną — CaSO_4 (tzw. gips



Rys. 25-1. Rozpuszczalność gipsu w wodzie w zależności od temperatury [8]

Tablica 25-1. Rozpuszczalność w czystej wodzie niektórych soli w temp. 20°C

Sól	Rozpuszczalność g/l	Sól	Rozpuszczalność g/l
Chlorek sodowy	360	Chlorek wapniowy	745
Siarczan sodowy	194	Siarczan wapniowy	2,0
Węglan sodowy	215	Chlorek magnezowy	545
Wodorowęglan sodowy	96	Siarczan magnezowy	356
Chlorek potasowy	340	Chlorek manganowy	739
Siarczan potasowy	111	Siarczan manganowy	629
Węglan potasowy	1080	Chlorek żelazowy	629
Wodorowęglan potasowy	333	Chlorek żelazowy	918
		Siarczan żelazowy	265



Rys. 25-3. Rozpuszczalność tlenu w wodzie w zależności od temperatury i ciśnienia [8]

palony). Obie te postaci mają zdolność powrotnego wiązania wody w niższych temperaturach. Wszystkie trzy odmiany gipsu mają różną rozpuszczalność, co widać na wykresie na rys. 25-1.

Rozpuszczalność soli w wodzie zależy również od obecności w niej różnych jonów. Przy obecności wspólnego jonu rozpuszczalność soli maleje (np. rozpuszczalność gipsu w wodzie zawierającej jony SO_4^{2-}). Obecne jony często zwiększają rozpuszczalność soli.

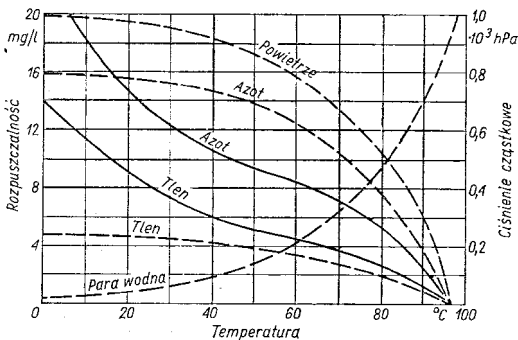
Rozpuszczalność gazów w wodzie

Gazy, które tworzą z wodą związki chemiczne, odznaczają się dobrą rozpuszczalnością, te zaś, które z wodą nie reagują, rozpuszczają się gorzej. Na przykład w 1 objętości wody w temp. 20°C pod normalnym ciśnieniem i w atmosferze czystego gazu rozpuszczają się następujące gazy (cz.obj.):

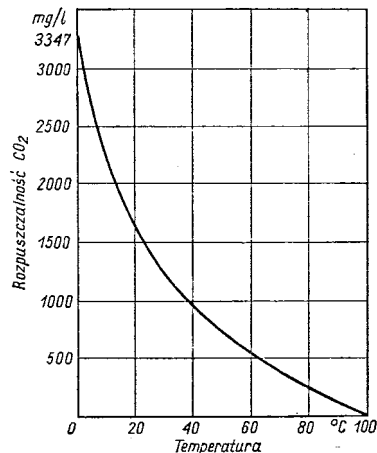
powietrze	0,019
azot	0,015
tlen	0,031
dwutlenek węgla	0,83
siarkowodór	2,58

Absorpcja danego gazu w wodzie z mieszaniny różnych gazów zależy m.in. od jego ciśnienia cząstkowego i rozpuszczalności. Na przykład powietrze rozpuszczone w wodzie zawiera 46 razy więcej CO_2 i 1,6 raza więcej O_2 niż powietrze atmosferyczne, podczas gdy odpowiedni udział azotu wynosi w nim tylko 0,8.

Rozpuszczalność gazów w wodzie obniża się w miarę wzrostu ilości rozpuszczonych w niej soli. Dlatego też wody silnie zmineralizowane zawierają mniejszą ilość gazów. Na



Rys. 25-2. Rozpuszczalność azotu i tlenu w wodzie w zależności od temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym 990,4 hPa [8]
 — rozpuszczalność, - - - ciśnienie cząstkowe



Rys. 25-4. Rozpuszczalność CO_2 w czystej wodzie w zależności od temperatury pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym [8]

obniżenie rozpuszczalności (w wodzie) gazów wpływa również wzrost temperatury i spadek ciśnienia, co widać wyraźnie na wykresach na rys. 25-2—25-4.

Wskaźniki fizyczne jakości wody

Temperatura. Wody podziemne odznaczają się większą stałością temperatury niż wody powierzchniowe, w których sezonowe wahania temperatury dochodzą w Polsce do 30°C. Średnia roczna temperatura wód płynących w kraju wynosi 9°C [4]. Temperaturę wody mierzy się wg PN-77/C-04584.

Zapach i smak wody. Własności te zależą od składu chemicznego wody i ilości oraz rodzajów rozpuszczonych gazów i temperatury. Nieprzyjemny zapach wody jest często związany z obecnością w niej różnych mikroorganizmów. Zapach i smak wody oznacza się wg PN-72/C-04557.

Przezroczystość, mętność i zawiesiny. Mętność wody i jej przezroczystość zależą przede wszystkim od ilości i stopnia rozdrobnienia zawieszonych substancji organicznych, nieorganicznych i od obecności mikroorganizmów. Przezroczystość oznacza się w centymetrach słupa wody w cylindrach Snellena, natomiast mętność — metodą nefelometryczną wg PN-77/C-04583.02 lub fotometryczną wg PN-79/C-04583.03. Ilość zawiesin oznacza się wagowo lub objętościowo wg PN-72/C-04559.

Barwa. Zabarwienie wód naturalnych wywołują związki żelaza, substancje humusowe i glony. Barwę wody oznacza się kolorymetrycznie i wyraża w stopniach barwy Pt wg odpowiedniej skali wzorcowej (PN-74/C-04558).

Wskaźniki chemiczne jakości wody

Odczyn (pH), kwasowość i zasadowość. Większość wód naturalnych wykazuje najczęściej pH 6,8—7,3 [4]. Względną stałość pH wody zabezpiecza istnienie w niej układu buforowego $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$, którego pojemność i trwałość zależą od zawartości w wodzie dwutlenku węgla i wodorowęglanów. Odczyn (pH) wody można oznaczać kolorymetrycznie, elektrometrycznie za pomocą pehametru lub też na podstawie zmian zabarwienia określonego wskaźnika wg PN-74/C-04540. A oto zakresy zmian barwy kilku częściściej stosowanych wskaźników pH

Wskaźnik pH	Zakres zmian	Barwa poniżej i powyżej punktu równoważnikowego
oranż metylowy	3,1— 4,4	czerwona—żółta
zieleń		
bromokrezolowa	4,0— 5,6	żółta—niebieska

czerwień chlorofenolowa	5,4— 6,8	żółta—czerwona
błękit		
bromotymolowy	6,2— 7,6	żółta—niebieska
czerwień fenolowa	6,4— 8,0	żółta—czerwona
błękit		
tymolowy	8,0— 9,6	żółta—niebieska
fenoloftaleina	8,0—10,0	bezbarna—czerwona

W tablicy 25-2 podano wartości pH roztworów NaOH, Na₂CO₃, Na₃PO₄ i NH₃.

Tablica 25-2. pH roztworów chemikaliów stosowanych do uzdatniania wody [8]

Zawartość substancji w wodzie destylowanej mg/l	pH roztworu w temp. 23°C				Roztwór wodny amoniaku
	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄ · 10H ₂ O	
0,01	7,5	—	7,00	7,00	—
0,05	8,2	—	7,00	7,00	—
0,1	8,5	—	7,00	7,00	—
0,2	8,8	—	7,00	7,00	—
0,3	9,0	—	7,00	7,00	—
0,5	9,2	—	7,00	7,00	—
1	9,5	—	7,3	7,00	—
2	9,8	9,6	7,9	7,7	8,5
3	10,0	9,8	7,95	7,75	8,65
5	10,3	10,0	8,0	7,8	9,1
10	10,5	10,3	8,25	8,0	9,6
20	10,8	10,6	8,65	8,2	10,
30	11,0	10,8	8,9	8,4	10,25
50	11,2	11,0	9,2	8,8	10,47
60	11,3	11,05	9,3	8,9	10,48
80	11,45	11,15	9,4	9,1	10,5
100	11,5	11,2	9,5	9,2	10,51
150	11,7	11,24	9,7	9,4	10,6
200	11,8	11,3	9,9	9,5	10,65
300	12,0	11,45	10,15	9,7	10,75
400	12,1	11,60	10,25	9,9	10,90

Zasadowość wody naturalnej powodowana jest obecnością wodorotlenków, węglanów i wodorowęglanów wapnia oraz magnezu. Rozróżnia się więc zasadowość ogólną i mineralną, związaną z każdym z wymienionych anionów. Podobnie rozróżnia się kwasowość ogólną i mineralną. Kwasowość i zasadowość wody wyraża się w miliwalach i oznacza wg PN-74/C-04540 metodą miareczkowania potencjometrycznego lub wobec wskaźników.

Utlenialność (chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT — metoda nadmanganianowa). Jest to ilość nadmanganianu potasowego KMnO₄ zużytego przez zawarte w wodzie łatwo utleniające substancje organiczne i nie-

organiczne (siarczyny, siarkowodór, azotyny, związki żelazawe itp.). Utlenialność jest wyrażana w mg O₂/l (1 mg O₂ odpowiada 3,95 mg KMnO₄) i stanowi ważny wskaźnik charakteryzujący stopień zanieczyszczenia wody. Z jej wielkości można wnioskować o ilości obecnych w wodzie związków organicznych. Jednak tę ostatnią wartość dokładniej określa oznaczenie chemiczne zapotrzebowania tlenu ChZT metodą dwuchromianową [5] wg PN-74/C-04578.03. Utlenialność wody oznacza się w środowisku kwaśnym (przy zawartości jonów Cl⁻ < 300 mg/l) lub alkalicznym (przy zawartości jonów Cl⁻ > 300 mg/l).

Związki azotu (amoniak, azotyny i azotany). Amoniak występuje w wodzie przeważnie w postaci związków amonowych i pochodzi głównie z rozkładu substancji białkowych lub z redukcji azotanów. Oznacza się go jako tzw. azot amonowy N_{NH₄⁺} kolorymetrycznie odczynnikiem Nesslera lub miareczkowo wg PN-73/C-04576.

Azotyny zawarte w wodzie mogą być pochodzenia organicznego lub mineralnego. Przeważnie powstają wskutek utlenienia amoniaku lub redukcji azotanów. Oznacza się je w postaci azotu azotynowego N_{NO₂⁻} kolorymetrycznie z kwasem sulfanilowym i α-nafityloaminą wg PN-73/C-04576.06.

Azotany pochodzą najczęściej z biochemicznego utlenienia amoniaku i azotynów, albo też mogą być pochodzenia mineralnego. Oznacza się je w postaci azotu azotanowego N_{NO₃⁻} kolorymetrycznie z kwasem fenolodwusulfonowym wg PN-73/C-04576.08. Ponadto niekiedy oznaczana jest zawartość azotu organicznego oraz albuminowego.

Chlorki. Wody naturalne w zależności od środowiska mogą zawierać różne ilości chlorków pochodzenia mineralnego. Zarówno bowiem NaCl, jak KCl, CaCl₂ i MgCl₂ są w wodzie dobrze rozpuszczalne (tabl. 25-1). Chlorki mogą pochodzić również z zanieczyszczenia wód ściekami. Zawartość ponad 100 mg Cl⁻/l pogłębia korodujące działanie wody na beton i stal. Obecność CaCl₂ i MgCl₂ nadaje wodzie twardość niewęglanową. Chlorki w wodzie oznacza się argentometrycznie wg PN-75/C-04617.

Siarczany. Wody naturalne zawierają często znaczne ilości jonów SO₄²⁻ pochodzenia mineralnego i organicznego, powstałych wskutek utleniania siarczków i siarki. Podobnie jak chlorki i jak wiele innych zanieczyszczeń siarczany mogą przedostawać się do wód naturalnych ze ściekami. Reagując ze składnikami cementu, a zwłaszcza z glinia-

nem trójwapniowym, siarczany w ilości powyżej 250 mg/l powodują pęknięcie i kruszenie betonu [6]. Zawartość CaSO₄ i MgSO₄ nadaje wodzie twardość niewęglanową. Siarczany oznacza się wagowo lub miareczkowo wg PN-80/C-04566.

Fosforany. Występujące w wodzie fosforany mogą pochodzić z mineralizacji nieorganicznych i organicznych związków fosforu lub ze ścieków. Oznacza się je kolorymetrycznie z molibdenianem amonowym wg PN-73/C-04537.03.

Związki krzemu. Krzem w wodzie występuje głównie w postaci metakrzemianów wapnia, magnezu i sodu pochodzenia mineralnego. Krzem ma zdolność tworzenia twardych kamieni kotłowych. Oznacza się go w postaci krzemionki metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonowym [5] wg PN-71/C-04567.02.

Twardość. Jest to własność wody polegająca na zużywaniu mydła bez wytwarzania piany [5]. Twardość wody określa się jako wartość jonów wapniowych i magnezowych w wodzie wyrażoną w miliwalach w 1 l wody. W poszczególnych krajach używane są różne jednostki twardości, jak

- stopień niemiecki 1°n = 10 mg CaO/l
- (7,19 mg MgO/l) = 0,357 mwal/l,
- stopień francuski 1°fr = 10 mg CaCO₃/l = 0,200 mwal/l,
- stopień angielski 1°ang = 1 grain CaCO₃/Imp. galon = 0,286 mwal/l,
- stopień amerykański 1°am = 1 grain CaCO₃/U.S. galon = 0,343 mwal/l.

W zależności od rodzaju anionów, z którymi związane są dwa główne składniki wody powodujące jej twardość, tj. wapń i magnez, rozróżnia się twardość węglanową (związaną z obecnością wodorowęglanów, węglanów i wodorotlenków wapnia i magnezu) oraz niewęglanową (chlorki, siarczany, krzemiany i inne). Twardość ogólna jest sumą twardości węglanowej i niewęglanowej. W zależności od rodzaju kationów nadających wodzie twardość rozróżnia się twardość wapniową i magnezową (tabl. 25-3).

Ponadto istnieje pojęcie tzw. twardości przemijającej i stałej. Pierwsza z nich jest to twardość, jaką woda traci po zagotowaniu wskutek rozkładu wodorowęglanów wapnia i magnezu, druga zaś jest twardością, która pozostaje w wodzie po zagotowaniu.

Twardość jest podstawowym wskaźnikiem jakości wody dla celów przemysłowych, bo od niej zależy m.in. ilość wytwarzanych tzw. mydeł wapniowych oraz ilość powstających

Tablica 25-3. Rodzaje twardości wody

Rodzaj twardości	Twardość węglanowa	Twardość niewęglanowa
Twardość wapniowa	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; $\text{Ca(HCO}_3)_2$	CaCl_2 ; CaSO_4 ; CaSiO_3 i in.
Twardość magnezowa	Mg(OH)_2 ; MgCO_3 ; $\text{Mg(HCO}_3)_2$	MgCl_2 ; MgSO_4 ; MgSiO_3 i in.

związków nierozpuszczalnych będących głównymi składnikami osadów w urządzeniach oraz kamienia i mułu kotłowego.

Twardość ogólną oznacza się metodą wersenianową wg PN-71/C-04554. Można ją obliczać także przez oznaczenie zawartości wapnia wg PN-74/C-04551 oraz magnezu wg PN-75/C-04562.

Związki żelaza i manganu. Żelazo obecne w wodzie jest najczęściej pochodzenia mineralnego. Może również pochodzić z produktów korozji urządzeń stalowych oraz z zanieczyszczeń ściekami. Żelazo, podobnie jak i mangan, występuje w wodach naturalnych w postaci wodorowęglanów, siarczanów i związków humusowych. Oba metale wywołują często zabarwienie i zmętnienie wody oraz rozwój bakterii żelazowych i manganowych; oznacza się je kolorymetrycznie wg PN-73/C-04586 (żelazo) i wg PN-75/C-04590 (mangan).

Sucha pozostałość i straty przy prażeniu. Pozostałość po odparowaniu wody, wysuszonej w temp. 105°C i przeliczoną na 1 l, przyjęto oznaczać jako suchą pozostałość [4,5]. Składają się na nią wszystkie substancje nie rozpuszczone i rozpuszczone w wodzie. Ubytek masy suchej pozostałości przy wyprażeniu w temp. 550°C stanowi tzw. straty przy prażeniu, które przyjęto uważać jako zawartość substancji organicznych w wodzie (PN-78/C-04541).

Substancje rozpuszczone. Sucha pozostałość oraz straty przy prażeniu oznaczone po uprzednim odfiltrowaniu z wody substancji nie rozpuszczonych charakteryzują ogólną zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie oraz ilość rozpuszczonych substancji lotnych (PN-78/C-04541).

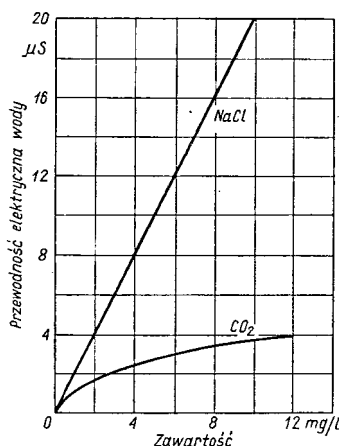
Przewodność elektryczna właściwa. Przewodność właściwa rozcieńczonych elektrolitów zależy głównie od stężenia jonów. Tak więc wielkość ta jest dogodnym wskaźnikiem charakteryzującym stopień zasolenia wody, zwłaszcza w tych przypadkach, w których sucha pozostałość jest bardzo mała (kondensat, destylat, woda demineralizowana). Przewodność elektryczna wody czystej chemicznie jest bardzo mała. Poniżej podano kilka przykładów przewodności elektrycznej właściwej

($\mu\text{S/cm}$) wody różnego pochodzenia w temp. 20°C [1]

woda teoretycznie czysta	0,038
woda 28-krotnie destylowana w aparaturze kwarcowej	0,043
woda demineralizowana na złożu mieszanym, wolna od CO_2 i SiO_2 , pH 8—9	0,1—0,5
woda 2-krotnie destylowana w aparaturze szklanej	1
normalnie destylowana woda zawierająca CO_2 , pH 5—6	2—10
woda demineralizowana kationitem i silnie zasadowym anionitem oraz odgazowana, pH ok. 5	2—10
ścieki z galvanizerni oczyszczone na jonitach, pH ok. 7,5	50—60
woda naturalna o twardości 3,7 mwał/l (10°n)	ok. 300

Wzrost przewodności elektrycznej wody może być spowodowany nie tylko zawartością rozpuszczonych w niej soli, lecz także gazów (np. CO_2 i NH_3). Na rys. 25—5 przedstawiono zależność przewodności właściwej wody od stężenia w niej NaCl i CO_2 . Zasolenie wody obliczone z pomiaru przewodności przeliczane jest zwykle na zawartość NaCl w mg/l (współczynnik przeliczeniowy 0,548).

Dwutlenek węgla. Dwutlenek węgla występujący we wszystkich wodach naturalnych pochodzi z różnych procesów chemicznych i



Rys. 25-5. Zależność przewodności elektrycznej wody od zawartości NaCl i CO_2 [8]

biologicznych. W zależności od pH wody występuje on w wodzie w postaci gazowej lub też w postaci wodorowęglanów lub węglanów. Rozpuszczalność CO_2 w wodzie przedstawiono na wykresie na rys. 25-4. Dla oceny jakości wody pod względem korozyjnym ważna jest ilość zawartego w niej tzw. CO_2 agresywnego, który rozpuszcza węgiel wapniowy i działa korodująco na beton i stal. Ilość CO_2 agresywnego zależy od stanu równowagi pomiędzy wolnym CO_2 a rozpuszczonymi w wodzie wodorowęglanami. Przy tej samej zawartości wolnego CO_2 woda jest tym agresywniejsza, im mniej zawiera rozpuszczonych soli. Na ogół wody twarde zawierają mniej CO_2 agresywnego niż wody miękkie. Stężenie CO_2 wpływa na pH wody (rys. 25-6). Zawartość CO_2 agresywnego w wodzie oblicza się z odpowiednich tablic i wykresów [5] na podstawie ilości wolnego CO_2 i zasadowości wody lub oznacza się miareczkowo wg PN-74/C-04547.

Tlen. Rozpuszczony w wodzie tlen pochodzi z powietrza oraz z procesów biochemicznych. Stężenie tlenu w wodzie zależy od jego ciśnienia cząstkowego i temperatury (wykresy na rys. 25-2 i 25-3) oraz od stopnia zasolenia wody. Zawartość NaOH w wodzie zmniejsza rozpuszczalność tlenu. Tlen rozpuszczony w wodzie działa korodująco na stal zwłaszcza w obecności kwasu węglowego [5]. W wodzie oznacza się go jodometrycznie wg PN-72/C-04545.

Siarkowodór. Siarkowodór w wodzie występuje w postaci rozpuszczonego gazu ($\text{pH} < 5$), jako jon HS^- ($\text{pH} > 7$) lub w obydwu postaciach równocześnie ($\text{pH} 5-7$); może być pochodzenia mineralnego, organicznego lub biologicznego. Nadaje wodzie nieprzyjemny zapach i własności korodujące. Oznacza się

go metodą kolorymetryczną lub jodometryczną wg PN-74/C-04566.

Substancje trujące. Substancje trujące jak cyjanki, metale ciężkie itp. omówiono w rozdz. 24 poświęconym oczyszczaniu ścieków.

c. Wody naturalne i ich charakterystyka

Wody opadowe

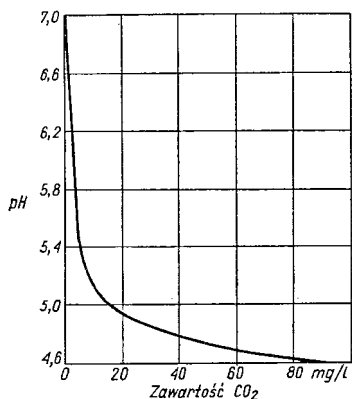
Ilość wód opadowych w Polsce wynosi średnio ok. 186 mld m^3 rocznie [4, 7]. Wbrew pozorom, pomimo małej twardości, wody te są na ogół silnie zanieczyszczone. Zawierać mogą wiele domieszek stałych, ciekłych i gazowych z powietrza, jak np. kurz, pył, popiół i sadza oraz tlenki azotu z wyładowań atmosferycznych. Na wybrzeżach morskich wody opadowe mogą zawierać nawet do 100 mg Cl^-/l , a w pobliżu wielkich miast i ośrodków przemysłowych — SO_2 , SO_3 , CO_2 , tlenki azotu i inne gazowe i stałe zanieczyszczenia przemysłowe. Dlatego też wody opadowe nie nadają się do bezpośredniego użycia w galwanizerni i wymagają uprzedniego oczyszczenia.

Wody podziemne

Na skład i jakość wód podziemnych wpływają zarówno własności fizykochemiczne i biologiczne warstw gruntu, przez które przepływa woda, jak i przenikające w głąb ziemi wody opadowe i zanieczyszczenia górnych warstw gleby. Głównymi składnikami wód podziemnych są siarczany, chlorki, węglany i wodorowęglany sodu, potasu, wapnia i magnezu oraz gazy — O_2 , CO_2 i H_2S . Na ogół w mniejszych ilościach występuje żelazo, mangan, fosforany, związki azotowe, krzemiany itp. Często woda gruntowa jest w wysokim stopniu zmineralizowana. Przy zawartości CaO większej niż 150 g/l przed użyciem do celów przemysłowych wymaga ona zmiękczenia lub odsolenia. Natomiast woda miękka o zawartości CaO mniejszej od 60 mg/l ma często własności korozyjne z powodu obecności dużych ilości CO_2 agresywnego i należy ją przed użyciem odgazować. Zawartość krzemionki wynosi na ogół 1–25 mg/l. Dla użytku przemysłowego zawartość Fe i Mn w wodzie powinna być na ogół zmniejszona do 0,1 mg/l.

Wody powierzchniowe

Są to wody rzeczne (cieki wodne), jeziorowe, wody sztucznych zbiorników oraz wody morskie. Wody powierzchniowe, a wśród nich wody rzeczne, są przez przemysł użytkowane najczęściej. Wody te są często mętne, zabar-



Rys. 25-6. Wartość pH czystych roztworów CO_2 [8]

wione, zawierają wiele mikroorganizmów oraz substancji organicznych. W odróżnieniu od wód gruntowych cechuje je na ogół większa zmienność składu i cech fizykochemicznych. Stopień mineralizacji rzek zależy głównie od sposobu ich zasilania — podziemnego lub powierzchniowego — przy czym ten pierwszy sposób powoduje największy stopień mineralizacji wody. Większość rzek zalicza się do wód o małym (do 200 mg/l) lub średnim (200—500 mg/l) stopniu mineralizacji [4]. W okresach wysokiego stanu wody rzeki o zasilaniu powierzchniowym wykazują najmniejszy stopień mineralizacji. Przy podziemnym zasilaniu rzek zwiększa się zawartość siarczanów i chlorków wapnia, sodu i magnezu. Stężenie jonów Mg^{2+} nie przekracza zazwyczaj stężenia Ca^{2+} , ale zwiększa się ze wzrostem mineralizacji wody (wody morskie).

Wody rzek nie zanieczyszczonych zawierają najczęściej 0,1—0,5 mg NO_3^-/l . Stężenie azotynów jest na ogół 10-krotnie mniejsze, a stężenie jonów amonowych nie przekracza 0,1 mg NH_4^+/l . Zawartość fosforu wynosi zazwyczaj 0,05—0,1 mg P/l. W okresie letnim stężenia związków azotowych i fosforowych ulegają znacznemu obniżeniu. W większości rzek zawartość żelaza zmienia się od 1 do kilku mg/l, krzemu zaś w granicach 2—6 mg/l. Zawartość związków organicznych może być różna w zależności od pochodzenia wody, pory roku i stanu wody w rzece. Największą utleniałość nadają wodzie substancje organiczne pochodzenia humusowego.

Zmiany stężenia gazów w wodzie rzecznej zależą głównie od pory roku. Stopień nasycenia wody tlenem na ogół nie przekracza 15 mg/l, a może być niekiedy znacznie niższy w przypadku obecności zanieczyszczeń lub w okresie zimowym. Natomiast zawartość CO_2 w okresie zimowym się zwiększa. Ponieważ zaś stężenie CO_2 w wodzie wpływa na jej odczyn (rys. 25-6), to w okresie zimowym większość rzek ma pH w granicach 6,8—7,6, w okresie letnim zaś, gdy zawartość CO_2 spada do 1 mg/l lub mniej — w granicach 7,6—8,8.

d. Metody uzdatniania wody surowej

Wprowadzenie

W obecnej chwili stan rozwoju technologii uzdatniania wody umożliwia uzyskiwanie wody o żądanej charakterystyce z każdego ujęcia. Duże zróżnicowanie stężeń i rodzajów występujących zanieczyszczeń w wodzie wymaga stosowania różnych metod ich usuwania, co w uproszczeniu przedstawiono w tabl. 25-4 [1].

Wybranie odpowiedniej metody uzdatniania wody wymaga przeprowadzenia dokładnej analizy tego procesu zarówno z punktu widzenia technologicznego, jak i ekonomicznego. Poniżej omówiono najczęściej stosowane metody uzdatniania wody dla potrzeb obróbki powierzchniowej metali.

Koagulacja i klarowanie

Filtry pospieszne o stosowanej granulacji materiału wypełniającego nie zatrzymują bardzo drobnych zawiesin i cząstek koloidowych, o wielkości mniejszej od 0,002 mm. Najtrudniejsze do usunięcia są cząstki gliny, glony, a zwłaszcza koloidowe substancje humusowe tworzące trwałe — bardzo drobne i wolno opadające — zawiesiny. Małe wymiary cząstek oraz wzajemne oddziaływanie jednoimiennych ładunków elektrycznych, którymi są obdarzone cząstki koloidowe, przeciwdziałają łączeniu się ich w większe zespoły. W takich przypadkach do wody dodawane są tzw. koagulanty — najczęściej sole glinu i żelaza — które, ulegając w wodzie dysocjacji elektrolitycznej i wytrącając nierozpuszczalne wodorotlenki, destabilizują cząstki koloidowe. W wyniku tego następuje ich koagulacja i łączenie się w większe kłaczkki, łatwo dające się usunąć przez sedymentację, a następnie filtrację. W związku z tym proces składa się z 3 następujących etapów:

- 1) dodawanie koagulantu i energiczne wymieszanie go z wodą (1—2 min),
- 2) powolne mieszanie, w czasie którego zachodzi flokulacja, tj. narastanie utworzonych kłaczków i adsorpcja przez nie najdrobniejszych cząstek zawiesin (20—30 min),
- 3) klarowanie wody, tj. sedymentacja osadu (2—3 h).

Najczęściej stosowanymi koagulantami do uzdatniania wody są: siarczan glinowy, glinian sodowy, siarczan żelazawy, chlórany siarczan żelazawy, chlorek żelazawy, siarczan żelazowy oraz mleko wapienne [4]. Czasem stosuje się koagulanty mieszane, tj. z dodatkiem np. wodorotlenku lub węglanu sodowego. Stosuje się niekiedy również pewne dodatki wspomagające i przyspieszające działanie koagulantów, jak np. ziemię okrzemkową, bentonit i inne [8]. W ostatnich latach rozpowszechniło się użycie koagulantów (flokulantów) syntetycznych, tzw. polielektrolitów (str. 475). Są one stosowane zwłaszcza w tych przypadkach, w których woda zawiera mało zawiesin.

Istotny wpływ na przebieg koagulacji mają takie czynniki, jak rodzaj koagulantu (jego aktywność, rozpuszczalność w wodzie, koszt),

Tablica 25-4. Typowe zanieczyszczenia w wodzie naturalnej i sposoby ich usuwania [1]

Wielkocząsteczkowe zawiesiny opadające, nieopadające i pływające	Substancje koloidalne	Rozpuszczone substancje stałe		Rozpuszczone gazy
		kationy	aniony	
piasek, tlenek glinowy, glina, pyły, kurz, sadza włókna roślinne małe organizmy żywe (algi, pleśń, bakterie) oleje mineralne, tłuszcze, mydła wapniowe	krzemionka wodorotlenki żelaza, manganu, glinu itp. makrocząsteczki organiczne: substancje humusowe, białka i produkty ich gnicia, mydła, oleje itp.	wapń magnez żelazo mangan sód potas jony NH_4^+ jony H^+ cukier z substancji pochodzenia roślinnego; detergenty	węgłany wodorowęglany siarczany chlorki fosforany krzemiany gliniany azotany azotyny siarczki jony OH^- (pH 5,5—8)	dwutlenek węgla tlen azot siarkowodor amoniak
Sposób usuwania				
sedymantacja filtracja przez żwir i piasek dezynfekcja i usuwanie smaku i zapachu przy pomocy dodatku chloru gazowego, podchlorynu lub chloraminy 0,2—1 mg/l (usuwanie nadmiaru chloru węglem aktywnym lub tiosiarczaniem)	koagulacja siarczanem glinowym filtracja adsorpcja na węglu aktywnym	usuwanie twardości węglanowej przez gotowanie wytrącanie Ca^{2+} i Mg^{2+} wapnem i sodą, lub fosforanami zmiekczenie, odsalanie i całkowita demineralizacja żywicami jonitowymi destylacja usuwanie Fe i Mn przez napowietrzanie kaskadowe lub żywicami jonitowymi adsorpcja substancji organicznych na węglu aktywnym	dwutlenek węgla odgazowanie termiczne rozdeszczanie filtracja przez filtry wypełnione dolomitem lub magnezylem wiązanie wapnem palonym wymiana jonowa przy użyciu silnie zasadowych anionitów tlen odgazowanie termiczne prężniowe lub ciśnieniowe filtracja przez wiórki stalowe lub węgiel aktywny redukcja siarczynem lub hydrazyną	

sposób jego dawkowania, czas mieszania i floculacji, pH wody (często wymagany jest dodatek kwasów lub alkaliów) oraz temperatura (z jej spadkiem szybkość koagulacji maleje). Stosowane dawki koagulantu wahają się w granicach 1—100 mg/l i zależą przede wszystkim od własności i składu chemicznego uzdatnianej wody. Zespół urządzeń do koagulacji obejmuje zazwyczaj urządzenia do przygotowywania koagulantu, dozowniki, mieszadło, flokulator (komora reakcyjna) i osadnik. Często spotykane są urządzenia wielofunkcyjne, w których cały proces koagulacji przebiega w jednym zespolonym urządzeniu [4, 9].

Filtracja

Filtrowanie wody ma na celu usunięcie z niej drobnych zanieczyszczeń mechanicznych. Jest to bez wątpienia jeden z najpowszechniej spotykanych sposobów uzdatniania wody. Stoso-

wany bywa samodzielnie lub w połączeniu z innymi metodami oczyszczania. Najczęściej chodzi tu o zatrzymanie zawiesin o wielkości cząstek mniejszej od 0,05 mm, których usunięcie przez sedymtację w osadnikach jest bardzo utrudnione lub zgoła niemożliwe. Filtry pracują ekonomicznie, jeśli zawartość zawiesin w doprowadzanej wodzie nie przekracza 40—15 mg/l. Jako materiał filtracyjny używany jest piasek kwarcowy, antracyt i in. Niekiedy nazwa filtrów stosowana jest niezbyt ściśle do urządzeń, w których wypełnienie złoża ma działanie adsorpcyjne i katalityczne (np. w procesach odżelaziania i odmanganiania wody, usuwania substancji organicznych itp.), chemiczne (np. odkwaszanie wody) lub biochemiczne (rozkład niektórych związków chemicznych pod działaniem bakterii i mikroorganizmów). W tych przypadkach wypełnieniem złoża filtracyjnego jest, np. wę-

giel aktywny, węglan wapniowy lub inne.

W zależności od szybkości filtracji różnią się [4]:

filtry powolne — o prędkości liniowej strumienia 0,1—0,2 m/h,

filtry pospieszne — o prędkości liniowej strumienia 2—10 m/h.

Filtry pospieszne mogą być budowane jako filtry otwarte grawitacyjne o konstrukcji betonowej, rzadziej stalowej, gdzie filtracja przebiega pod ciśnieniem słupa filtrowanej wody; jako filtry stalowe zamknięte, ciśnieniowe, gdzie filtracja przebiega najczęściej pod ciśnieniem 0,4—0,6 MPa. Małe filtry budowane są z reguły jako ciśnieniowe. W najprostszym przypadku są to kotły o średnicy 1—3 m wykonane z blachy stalowej, w których ułożone są warstwy żwiru i piasku o różnym uziarnieniu. Dla uzyskania dobrych wyników oczyszczania wody w takich filtrach szybkość filtracji nie powinna przekraczać 2 l/s na 1 m² powierzchni filtra [2]. Okresowe czyszczenie filtra odbywa się przez płukanie wodą w kierunku odwrotnym do kierunku filtracji. Intensywność płukania jest najczęściej rzędu 10—15 l/(s·m²) [4]. Często w celu skrócenia czasu płukania i zmniejszenia zużycia wody płukanie wodne bywa wspomagane przez przemieszanie złoża sprężonym powietrzem lub mechanicznie. W praktyce stosowane są filtry pospieszne różnych typów, konstrukcji i o różnym sposobie płukania (np. filtry kontaktowe, świecowe, membranowe itp.) [4, 9].

Usuwanie żelaza i manganu

Odżelazianie wody polega najczęściej na utlenianiu żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego i wytrącaniu nierozpuszczalnego osadu Fe(OH)₃. W zależności od postaci, w której znajduje się żelazo w wodzie, od własności wody oraz odżądanego stopnia odżelazienia stosuje się aerację (napowietrzanie) wody, alkalizowanie wody wapnem i aerację, koagulację lub oczyszczanie wymiennicami kationowymi.

Najczęściej stosowaną metodą jest aeracja, zwłaszcza w przypadku obecności łatwo hydrolizujących związków żelaza, np. wodorowęglanów. Polega ona na utlenianiu powstającego w wyniku hydrolizy Fe(OH)₂ do Fe(OH)₃ tlenem z powietrza. Reakcja przebiega tym szybciej, im pH wody jest większe od 7, oraz im wyższa jest temperatura. Dlatego często napowietrzanie przy odżelazianiu wody sprowadza się jednocześnie do jej odkwaszenia (usuwania CO₂). Na utlenienie 1 mg Fe²⁺ zużywa się 0,143 mg tlenu. Do usu-

wania żelaza przez napowietrzanie stosuje się odżelaziacze otwarte lub zamknięte o różnej budowie i konstrukcji [4, 9]. Gdy konieczny jest wyższy stopień usunięcia żelaza, np. do ok. 0,1 mg/l, lub gdy żelazo występuje w wodzie w postaci siarczanu żelazowego, stosuje się dodatki wapna. Powstający w wyniku reakcji wodorotlenek żelazawy utlenia się łatwo w środowisku alkalicznym tlenem rozpuszczonym w wodzie lub przez napowietrzanie. Gdy żelazo występuje w postaci związków koloidowych, np. humusowych, najlepszym sposobem usunięcia go jest koagulacja. Przez aerację i koagulację można odżelazić wodę do zawartości 0,2—0,3 mg Fe/l. Zastosowanie kationów umożliwia usunięcie żelaza z wody do zawartości 0,05—0,01 mg Fe/l i powoduje jednocześnie zmiękczenie wody.

Usuwanie manganu z wody przeprowadzać można tymi samymi metodami co usuwanie żelaza, dlatego oba te procesy prowadzi się na ogół łącznie w tym samym urządzeniu. Całkowite utlenienie i usunięcie manganu jest jednak trudniejsze i wymaga stosowania katalizatora, którym jest MnO₂. Często używa się do tego celu specjalnych mas filtracyjnych [4, 10].

Trudno usuwalne żelazo i mangan można usunąć z wody przez utlenianie nadmanganianem potasowym [11] lub innymi utleniaczami [12], np. ozonem (rozd. 26).

Zmiękczenie

Metody strąceniowe. Zmiękczenie wody tymi metodami polega na wytrącaniu nierozpuszczalnych związków Ca i Mg (oraz Fe, Mn, i Al). Często stosuje się różne kombinacje tych metod z metodami wymiany jonowej lub termicznymi, np. usuwanie twardości węglanowej (tzw. dekarbonizacja) jako proces wstępny przed całkowitym zmiękczeniem lub demineralizacją. Zmiękczenie strąceniowe można przeprowadzać na zimno lub na gorąco różnymi metodami, osiągając różne efekty końcowe:

Zmiękczenie wapnem (dekarbonizacja) — przez wytrącanie nierozpuszczalnego węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego usuwa się twardość węglanową wody.

Zmiękczenie sodą — przez wytrącanie CaCO₃ usuwa się głównie twardość wapniową (węglan magnezowy jest dość dobrze rozpuszczalny w wodzie).

Zmiękczenie wapnem i sodą — metoda usuwania zarówno twardości węglanowej, jak i niewęglanowej (wapniowej i magnezowej). Skuteczniej przebiega ona na gorąco w temp. > 60°C; nadaje się szczególnie dla wód o du-

Tablica 25-5. Efekt uzdatniania wody uzyskiwany różnymi metodami [1]

Wskaźniki	Woda surowa	Częściowe zmiękczenie przez dekarbo- nizację	Całkowite zmiękczenie chemiczne lub na kationicie sodowym	Dekarboniza- cja + całkowite zmiękczenie na kationicie sodowym	Demineralizacja (1 kationit, 1 anio- nit słabo zasado- wy)
Twardość ogólna, °n	25	10—12	1—2	mała	bardzo mała
Twardość węglanowa, °n	15	0—3			
Twardość niewęglanowa, °n	10	10			
Wodorowęglan wapniowy, mg/l	435	mało	} mało	} mało	} bardzo mało
Chlorek wapniowy, mg/l	100	100			
Siarczan magnezowy, mg/l	105	105			
Wodorowęglan sodowy, mg/l	—	—	450		
Chlorek sodowy, mg/l	—	—	115	115	
Siarczan sodowy, mg/l	—	—	125	125	
Całkowita zawartość soli, mg/l	640	205	690	240	3—10
Dwutlenek węgla, mg/l	44	mało	44	mało	280
CO ₂ po odgazowaniu, mg/l			≈ 5		≈ 5

żej twardości węglanowej i dużej zawartości CO₂. Metoda umożliwia uzyskanie twardości pozostałej 0,4—1,4 mwał/l [4].

Zmiękczenie wodorotlenkiem sodowym i sodą — również przebiega skuteczniej na gorąco i umożliwia uzyskanie podobnego jak poprzednio stopnia zmiękczenia wody. Metoda nadaje się dobrze dla wód o małej zawartości CO₂.

Zmiękczenie fosforanami (na gorąco), najczęściej fosforanem trójsodowym — w wysokim stopniu usuwa się z wody twardość węglanową i niewęglanową (do zawartości 0,04—0,07 mwał/l). Ze względu na wysoką cenę fosforanu metoda ta bywa często stosowana jako zmiękczenie uzupełniające, np. po zmiękczeniu wapnem i sodą.

Metody wymiany jonowej (kationitowe). Pierwszymi substancjami zastosowanymi do tego celu były tzw. zeolity naturalne [13] mające zdolność wymiany kationów sodowych na wapniowe i magnezowe. Obecnie do zmiękczenia wody stosuje się różne żywice jonowymienne (jonity), najczęściej syntetyczne, głównie typu organicznego. Zmiękczenie wody kationitem sodowym umożliwia całkowitą wymianę zawartych w wodzie jonów Ca²⁺ i Mg²⁺ na jony Na⁺. Jednak zwiększa się w wodzie stężenie rozpuszczonego CO₂ pochodzącego z rozkładu wytworzonego wodorowęglanu sodowego. Użycie kationitu wodorowego usuwa twardość wody oraz jej zasadość, przy czym pH wody znacznie spada. Dlatego też w praktyce po kationitach sodowych stosuje się odgazowanie lub mieszanie wody z wodą po kationitach wodorowych. Może to być dokonywane w kolumnach oddzielnych połą-

czonych szeregowo albo równolegle, bądź też w jednej kolumnie [4]. Zazwyczaj jednak stosuje się sposób kombinowany — najpierw zmiękcza się wodę metodą strąceniową, np. wapnem, a następnie przepuszcza się ją przez kationit.

Do regeneracji kationitów sodowych stosuje się 5-proc. roztwór NaCl, do regeneracji zaś kationitów wodorowych — 5-proc. roztwór HCl lub H₂SO₄.

Porównanie wyników uzdatniania wody przy użyciu różnych metod podano w tabl. 25-5 [1].

Demineralizacja

Destylacja. Do tego celu stosowane są różnego typu wyparki jedno- i wielostopniowe, próżniowe i ciśnieniowe. Często przed wprowadzeniem wody do wyparki poddać ją zmiękczeniu częściowemu (dekarbonizacji) lub nawet całkowitemu [4]. Na ogół metody destylacyjne są znacznie droższe od metod wymiany jonowej. W galwanizerniach bywają one stosowane w połączeniu z odzyskiem bardziej wartościowych składników kąpieli, np. kwasu chromowego (str. 502). Normalnie destylowana woda ma przewodność właściwą 2—10 μS/cm, co odpowiada zawartości soli w przeliczeniu na NaCl w granicach 1—5 mg/l (rys. 25-5).

Metody jonitowe. Spośród wielu znanych syntetycznych organicznych żywic jonitowych największe zastosowanie znalazły następujące:

1. Wśród kationitów — produkty polikondensacji fenoli z formaldehydami (kationity fenolowo-formaldehadowe) oraz kopolimery

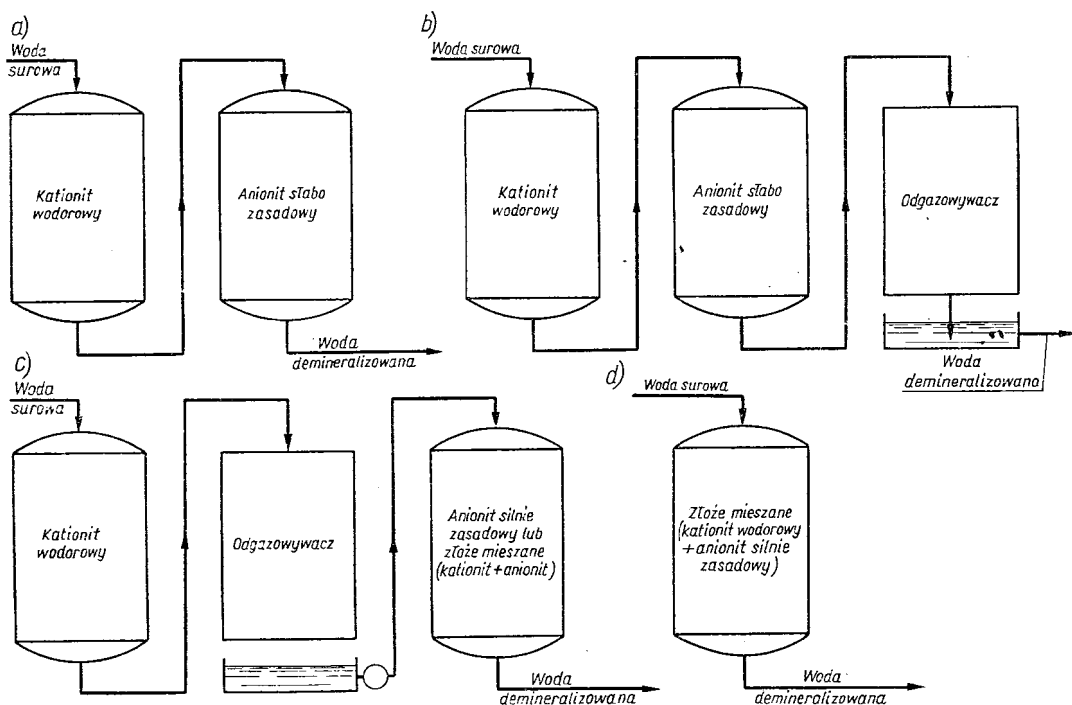
styrenu (kationity polistyrenowe najczęściej sieciowane dwuwinylobenzenem); spotykane są też kationity poliakrylowe. Rozróżnia się kationity o silnie kwaśnych grupach funkcyjnych (np. grupa sulfonowa lub fosforowa), które wchodzą w reakcje wymiany jonowej w środowisku obojętnym i kwaśnym, oraz kationity o słabo kwaśnych grupach funkcyjnych (np. grupa karboksylowa), reagujące w środowisku obojętnym i zasadowym.

2. Wśród anionitów — produkty polikondensacji amin aromatycznych z formaldehydem i epichlorohydriną (anionity aminofomaldehydowe lub poliaminowe) oraz kopolimery styrenu (anionity polistyrenowe). Rozróżnia się anionity o silnie zasadowych grupach funkcyjnych (czwartorzędowe zasady amoniowe), które wchodzą w reakcje wymiany jonowej w środowisku obojętnym i słabo zasadowym, oraz anionity o słabo i średnio zasadowych grupach funkcyjnych (aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe), reagujące tylko w ośrodku kwaśnym. Dlatego też pierwsze z nich wymieniają wszystkie zawarte w wodzie aniony, natomiast drugie — tylko aniony mocnych kwasów mineralnych, a nie wy-

mieniają anionów słabych kwasów, takich jak SiO_3^{2-} i CO_3^{2-} .

Syntetyczne żywice jonitowe produkowane są przez wiele firm europejskich i amerykańskich. Oto kilka najczęściej spotykanych nazw fabrycznych jonitów: Wofatit (NRD), Varion (Węgry), Castel (Włochy), Duolite i Allassions (Francja), Zerolit (Anglia), Lewatit (RFN), Amberlite, Dowex, Permutit, Nalcite, Chempro (USA) [14].

Demineralizacja wody metodą jonitową polega w zasadzie na przepuszczaniu jej przez kationit i anionit, gdzie kolejno następuje wymiana zawartych w wodzie kationów na jony H^+ oraz anionów na jony OH^- . Zastosowanie układu wymiennik kationitowy wodorowy (regenerowany roztworem H_2SO_4 lub HCl)-wymiennik anionitowy słabo zasadowy (regenerowany roztworem Na_2CO_3) umożliwia uzyskanie wody o zasoleniu 3—10 mg/l i przewodności elektrycznej właściwej 2—10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Woda ta jednak po demineralizacji zawiera znaczne ilości CO_2 (tabl. 25-5) oraz całą ilość zawartą w wodzie surowej krzemionki. Dwutlenek węgla może być usunięty przez odgazowanie, obecność zaś krze-



Rys. 25-7. Zasadnicze typy połączeń kolumn jonitowych przy demineralizacji wody: a) układ 2-stopniowy bez odgazowania, b) układ 2-stopniowy z anionitem słabo zasadowym z odgazowywaczem, c) jw. z anionitem silnie zasadowym lub złożem mieszanym, d) układ 1-stopniowy (złożo mieszane)

mionki w wodzie używanej do wielu celów w galwanotechnice jest nieszkodliwa. Dlatego też tego typu demineralizatory są często stosowane w galwanizerniach i odznaczają się małymi kosztami eksploatacyjnymi [2]. Zastosowanie szeregowo pracującego układu — wymiennik kationitowy-wymiennik anionitowy silnie zasadowy (regenerowany roztworem NaOH) — umożliwiła usunięcie z wody również krzemionki do zawartości 0,1—0,5 mg/l oraz CO₂ — poniżej 1 mg/l [3]. Uzyskuje się wówczas wodę demineralizowaną o nieco mniejszym zasoleniu i większym pH niż w poprzednim przypadku. Jednak silnie zasadowe żywice anionitowe są droższe od anionitów słabo zasadowych, przy równocześnie niższej wydajności ich regeneracji. Często pomiędzy wymiennikiem kationitowym a wymiennikiem anionitowym silnie zasadowym włączony jest odgazowywacz. W niektórych instalacjach stosowane są kolumny z tzw. złożem mieszanym, zawierającym jednocześnie żywicę kationitową i anionitową. Umożliwiają one uzyskanie bardzo małej mineralizacji wody, o zasoleniu 0,2 mg/l lub mniej [1, 3] i przewodności poniżej 0,5 μS/cm przy jednoczesnej znikomej zawartości SiO₂ i CO₂.

Regenerację złoża mieszanego prowadzi się po jego rozdzieleniu, które zachodzi samorzutnie podczas płukania dzięki różnicy gęsto-

ści obu żywic. Wyżej opisane podstawowe układy technologiczne pracy kolumn jonitowych przedstawiono na rys. 25-7. Niekiedy stosowane są bardziej skomplikowane, wielostopniowe, układy szeregowo, jak np. wymiennik z kationitem słabo kwaśnym (dekarbonizacja)-wymiennik z kationitem silnie kwaśnym-wymiennik z anionitem słabo zasadowym-odgazowywacz-wymiennik z anionitem silnie zasadowym-wymiennik z mieszanym złożem jonitowym [4]. W urządzeniach do demineralizacji tego rodzaju można uzyskiwać wodę o przewodności 0,06 μS/cm [2, 3], a więc o minimalnej zawartości soli, wielokrotnie mniejszej od zawartości soli w wodzie 2-krotnie destylowanej. Dla wody o dużej mętności, np. gdy ilość zawiesin przekracza 5—10 mg/l, zaleca się stosowanie wstępnej filtracji wody przez złożo piaskowe.

W tablicach 25-6 i 25-7 podano przybliżone dane dotyczące budowy urządzenia do demineralizacji wody (filtr piaskowy-kationit-anionit silnie zasadowy) oraz wydajność urządzenia w zależności od stopnia zasolenia wody surowej (wg danych ČSRS) [15].

Wodę demineralizowaną uzyskuje się również przy oczyszczaniu ścieków z galwanizerni metodą wymiany jonowej (rozd. 26). Na ogół woda taka ma zasolenie 30—60 mg/l i przewodność 50—60 μS/cm [1].

Tablica 25-6. Przybliżone dane potrzebne do budowy urządzenia do demineralizacji wody [15]

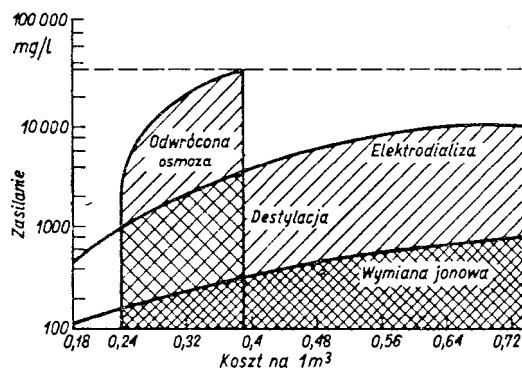
Nr filtra	Wydajność l/h	Średnica kolumny mm			Wysokość kolumny mm		Wysokość warstwy złoża mm		Ilość żywicy l	
		kationit	anionit	filtr piaskowy	filtr piaskowy	kationit anionit	kationit	anionit	kationit	anionit
1	40—100	100	150	150	1000	1000	600	550	4,7	9,7
2	80—150	150	200	200	1000	1000	600	650	10,5	20,5
3	150—220	200	250	250	1000	1000	600	650	15,7	32
4	250—500	250	300	300	1200	1200	650	900	32	64
5	600—1000	300	400	400	1200	1200	700	800	50	100
6	1000—1500	350	500	500	1500	1500	1000	1000	96	196

Tablica 25-7. Przeciętne ilości demineralizowanej wody na 1 cykl pracy urządzenia dla różnego zasolenia wody surowej [15]

Nr filtra	Zasolenie wody, mwał/l							
	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6
	Ilość wody demineralizowanej, l							
1	5 600	3 800	2 800	2 200	1 900	1 400	1 100	950
2	12 600	8 400	6 300	5 000	4 200	3 100	2 500	2 100
3	18 800	12 500	9 400	7 600	6 200	4 700	3 800	3 100
4	35 400	25 600	19 200	15 400	12 800	9 600	7 700	6 400
5	60 000	40 000	30 000	24 000	20 000	15 000	12 000	10 000
6	120 000	80 000	60 000	48 000	40 000	30 000	24 000	20 000

Metody membranowe. W ostatnich latach nowe możliwości demineralizacji wody stwarza zastosowanie tzw. metod membranowych, a zwłaszcza odwróconej osmozy i elektrodializy (zasadę metod podano na str. 495).

Na rysunku 25-8 przedstawiono schematyczne porównanie kosztów odsalania wody metodą wymiany jonowej, elektrodializy, odwróconej osmozy i destylacji [16]. Jak widać,



Rys. 25-8. Porównanie kosztów odsalania wody metodą wymiany jonowej, elektrodializy, odwróconej osmozy i destylacji [16]

przy małej zawartości rozpuszczonych soli metoda wymiany jonowej jest zdecydowanie najtańsza i jej koszt wzrasta ze zwiększaniem się zasolenia wody. Przy większych stężeniach rozpuszczonych soli może zachodzić konieczność zastosowania elektrodializy, lecz jej koszt jest znacznie wyższy. Powyżej stężeń 2—2,5 g/l najtańsze jest zastosowanie odwróconej osmozy, najlepiej w połączeniu z wymianą jonową [16, 17].

Inne metody

Maskowanie. Niektóre związki chemiczne, jak np. sześciometafosforan, polifosforany, kwas glikonowy, oraz tzw. kompleksy organiczne, np. EDTA, tworzą z niektórymi metalami trwałe związki kompleksowe, przez co metale te pozostają w roztworze w postaci nieczynnej chemicznie. Metoda ta jest często stosowana do uzdatniania wody do celów galwanotechnicznych. Maskuje się w ten sposób np. zawarte w wodzie żelazo i wapń. Małe ilości EDTA dodane bezpośrednio do kąpeli niklowej eliminują szkodliwy wpływ takich zanieczyszczeń, jak żelazo, miedź i magnez. Podobne działanie wywiera EDTA w cyjankowej kąpeli do miedziowania, fluoroborowej kąpeli do cynowania itp. [18].

Odgazowanie (odtlenianie i odkwaszanie). Proces ten stosuje się w celu usunięcia z wo-

dy rozpuszczonych gazów, jak O_2 , H_2S , CO_2 . Usuwanie tlenu przyjęto nazywać *odtlenianiem*, usuwanie zaś CO_2 agresywnego — *odkwaszaniem*.

Odgazowanie termiczne stosuje się w urządzeniach ciśnieniowych, próżniowych lub pod ciśnieniem atmosferycznym przez rozdeszczanie wody [4].

Odgazowanie chemiczne polega na przebiegu określonych reakcji, w wyniku których zachodzi chemiczne wiązanie gazów. Chemicznie wodę odtlenia się siarczynem sodowym, dwutlenkiem siarki, wiórkami stalowymi lub hydrazyną.

Najczęściej wodę odkwasza się metodami mechanicznymi przez napowietrzanie, rozdeszczanie itp. lub chemicznymi przez wapnowanie, filtrację przez marmur, magnezyt, wypalony dolomit (masa Magno) itp. Każda z tych metod ma swój określony zakres stosowania.

Usuwanie krzemionki. Krzemionkę można usunąć z wody przez wytrącanie, koagulację i adsorpcję oraz metodą jonitową. Do wytrącania krzemionki z wody służy wapno, do adsorpcji zaś — tlenek magnezowy. Do koagulacji krzemionki z wody stosuje się natomiast koagulanty żelaza i glinu. Usuwanie krzemionki na jonitach można dokonać sposobem bezpośrednim, tj. na anionitach silnie zasadowych, lub sposobem pośrednim, tj. po dodaniu do wody fluorków i zamianę krzemionki na fluorokrzemiany.

Usuwanie olejów i tłuszczów. Oleje mineralne i tłuszcze występujące czasem w wodach powierzchniowych, a często w wodach przemysłowych, usunąć można przez adsorpcję na węglu aktywnym lub koksie, przez koagulację siarczanem glinowym, solami żelazawymi i innymi metodami (rozd. 26).

Dezynfekcja i usuwanie substancji organicznych. Najczęściej do tego celu stosuje się chlorowanie wody podchlorynem sodowym, wapnem chlorowanym, chloroaminą, chlorem gazowym lub dwutlenkiem chloru, ozonowanie wody, filtrowanie przez węgiel aktywny, dezynfekcję promieniami nadfioletowymi oraz małymi dawkami jonów srebra (metoda katadynowa) lub miedzi [4]. Nadmiar wolnego chloru pozostałego po chlorowaniu wody, przekraczający dozwoloną jego ilość, usuwa się zazwyczaj tiosiarczanem, siarczynem lub wodorosiarczynem sodu, albo też węglem aktywnym. Ostatnio coraz częściej do dezynfekcji i innych procesów uzdatniania wody stosuje się ozon (rozd. 26).

e. Wpływ zanieczyszczeń wody na kąpiele galwaniczne. Dobór jakościowy wody dla potrzeb galwanizerni

Uwagi wstępne

Dotychczas wpływ poszczególnych zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie na skuteczność płukania nie jest wystarczająco wyjaśniony. Dane dotyczące limitowanych stężeń dopuszczalnych zanieczyszczeń w wodzie do płukania podawane przez niektórych autorów są bardzo skąpe i nie zawsze ze sobą zgodne.

Wiadomo jednak, że stopień zanieczyszczenia wody używanej do płukania bezpośrednio wpływa na jakość płukanych w niej wyrobów po obróbce galwanicznej oraz na pracę kąpiei galwanicznych, do których przedostają się zanieczyszczenia wody płuczającej (rozdz. 24A). Dlatego też oprócz wymagań dotyczących określonej skuteczności płukania, tj. odpowiedniego stopnia rozcieńczenia zanieczyszczeń w płuczkach, ważna jest również jakość wody surowej używanej do płukania.

Wymagania dotyczące jakości wody używanej w galwanizerni, zarówno do płukania jak i do przyrządzania i uzupełniania kąpiei, najlepiej jest rozważać w aspekcie wpływu

poszczególnych zanieczyszczeń wody na pracę kąpiei galwanicznych [19]. W tabl. 25-8 podano w skrócie wpływ niektórych z tych zanieczyszczeń na jakość uzyskiwanych powłok [2].

Wodę zanieczyszczają kationy, aniony, substancje organiczne, gazy i różnego rodzaju zawiesiny.

Wpływ zanieczyszczeń wody na pracę kąpiei galwanicznych

Kationy

Wapń jest to podstawowy składnik powodujący twardość wody. W kąpielach alkalicznych i cyjankowych wytrąca się węglan wapniowy, który utrudnia obsługę kąpiei oraz może być przyczyną porowatości i szorstkości powłok, a w konsekwencji zmniejsza ich odporność korozyjną.

Kąpiele kwaśne są mniej czułe na obecność jonów wapniowych. Na przykład w kąpielach do niklowania sole wapniowe nie przeszkadzają tak długo, dopóki nie zostanie przekroczona granica rozpuszczalności CaSO_4 , która w zależności od składu i pH kąpiei wynosi 1–3,4 g/l [1, 18]. Tak więc woda twarda nie nadaje się do uzupełniania strat kąpiei do niklowania przez odparowanie, ponieważ stosunkowo szybko następuje nasycenie jej siarczanem wapniowym. Powłoki niklowe tracą

Tablica 25-8. Wpływ niektórych zanieczyszczeń wody na jakość powłok galwanicznych [2]

Rodzaj kąpiei	Rodzaj zanieczyszczenia						
	wapń	magnez	sód	żelazo	wodoro-węglany	chlorki	substancje organiczne
Cyjankowa do							
cynkowania	1,2	1					
miedziowania	1	1		1			10
kadmowania	1	1		4			
srebrzenia	1	1		12		13	2,8
Alkaliczna do cynowania	1	1					
Kwaśna do							
cynkowania				15			
miedziowania				2		6	
niklowania	1		11	2, 8, 10, 11	11		4, 8, 10
cynowania						14	
chromowania		5	5	5			7
Fluoroboranowa do							
miedziowania						2	
kadmowania						2	8,9

1 — wytrącanie w kąpiei
2 — chropowatość powłoki
3 — porowatość powłoki
4 — zmatowienie powłoki
5 — zmniejszenie głębokości
6 — narosty

7 — redukcja Cr(VI)
8 — pasma na powłoce
9 — niewłaściwa barwa powłoki
10 — pitting
11 — kruchość powłoki

12 — plamy na powłoce
13 — opalescencja powłoki
14 — grubokrystaliczność powłoki
15 — obniżenie wydajności kąpiei

wtedy połysk, a nawet stają się porowate i szorstkie [20]. W kwaśnych kąpielach do cynkowania wapń może powodować szorstkość powłok i powstawanie narostów przy stężeniu powyżej 0,7 g/l [18]. Również jego obecność jest niepożądana w kąpielach do anodowania aluminium w kwasie siarkowym, ponieważ powoduje wytrącanie siarczanu wapniowego. Obecność wapnia w kąpielach fluoroboranowych oraz w kwaśnych roztworach do trawienia, aktywowania i chromowania nie ma większego znaczenia. Z roztworów kwasu fluorowodorowego wapń może wytrącać się w postaci fluorku wapniowego (rozpuszczalność ok. 17 mg/l).

Magnez w kąpielach do niklowania, tworząc siarczan magnezowy, powoduje powstawanie miękkich i błyszczących powłok oraz zwiększa przewodność i wgłębność kąpeli. Jednak po przekroczeniu granicy rozpuszczalności siarczan magnezowy może być przyczyną pittingu i zmniejszenia odporności korozyjnej powłok [1, 18], a w kąpielach do chromowania natomiast zmniejsza ich wgłębność [2, 20]. W kąpielach alkalicznych i cyjankowych, a zwłaszcza w kąpielach cynianowych, działa podobnie jak wapń. Może wytrącać się w cyjankowych kąpielach do miedziowania, powodując szorstkość i porowatość powłok [18].

Sód i potas zwiększają m.in. twardość i kruchość powłok niklowych [2]. W kąpielach fluoroboranowych do miedziowania przy stężeniu powyżej 0,6 g/l zmniejszają zakres użytkowych gęstości prądu, a w kąpielach do chromowania — ich wgłębność [18].

Żelazo w kąpielach cyjankowych w obecności większych ilości węglanów może wytrącać się w postaci żelazocyjanku sodowego [21]. Żelazo przy stężeniu powyżej 4 g/l powoduje zmatowienie powłok kadmowych, a przy stężeniu powyżej 0,75 g/l — grubokrystaliczność powłok miedzianych osadzanych z kąpeli cyjankowych [18]. Natomiast przy srebrzeniu nawet niewielkie stężenia żelaza w kąpeli są przyczyną powstawania plam na powłoce [2].

Wyjątkowo niekorzystny wpływ wywiera żelazo na jakość powłok niklowych, powodując chropowatość, kruchość, pitting i wzrost wewnętrznych naprężeń powłok [18]. Pomimo bardzo rozbieżnych informacji na temat dopuszczalnego stężenia żelaza w kąpielach niklowych wydaje się, że przy stężeniu do 0,2 g/l żelazo nie ma większego wpływu pogarszającego jakość powłok niklowych [22]. Według polskich normatywów dla kąpeli do

niklowania błyszczącego KG-67 i KG-71 dopuszczalne stężenie Fe wynosi 0,3 g/l [23].

Żelazo w większych ilościach pogarsza wgłębność kąpeli do chromowania, zwiększa opór właściwy roztworu i zmniejsza wydajność prądową [20, 24]. Polskie normatywy dotyczące chromowania podają dopuszczalne stężenie żelaza w kąpielach konwencjonalnych 15 g/l, a w kąpielach niskostężeniowych 7 g/l [23]. W kwaśnych kąpielach do cynkowania i miedziowania żelazo obniża wydajność prądową i bywa przyczyną chropowatości powłok [18]. Dla aminochlorkowej kąpeli do cynkowania dopuszczalne stężenie żelaza wynosi 0,5 g/l [23].

Mangan w kąpielach niklowych w obecności siarki tworzy nierozpuszczalny siarczek manganawy, który przy nie dość częstej filtracji kąpeli może powodować powstawanie powłok szorstkich [20]. Przy stężeniu ponad 0,35 g/l mangan może powodować narosty i osadzanie powłok cynkowych szorstkich (z kąpeli kwaśnej), a przy stężeniach większych — zmniejszenie zakresu użytkowych gęstości prądu kąpeli fluoroboranowych do miedziowania [18].

Glin w niewielkich ilościach może być obecny w wodzie przemysłowej uzdatnianej przez koagulację siarczanem glinowym. W kąpielach do niklowania wywiera szkodliwy wpływ na jakość osadzanych powłok przy stężeniu ponad 50 mg/l, zwłaszcza przy większym pH [18].

Inne metale, jak miedź, cynk, ołów, chrom, nikiel, kadm itp., rzadko są obecne w wodzie przemysłowej. Jednak ich szkodliwy wpływ jest znaczny nawet przy bardzo małych stężeniach. W cyjankowych kąpielach do cynkowania obecność ołowiu, kadmu, miedzi, niklu oraz chromu Cr(VI) powoduje osadzanie powłok matowych i ciemnych. Dopuszczalne stężenia tych metali podawane przez różne źródła są następujące (mg/l) [18, 20, 21, 25, 26]

Pb < 1–5, Cd < 50–150,

Cu < 75–300, Ni < 40, Cr(VI) < 1–5

W cyjankowych kąpielach do miedziowania ołów powoduje niejednorodność, kruchość i brak przyczepności powłok, chrom — zanik połysku, a nawet porowatość i spęcherzenie powłok, a cynk — współosadzanie z miedzią. Dopuszczalne stężenia tych metali wynoszą (mg/l) [20, 21]

Pb < 5, Cr < 5, Zn < 150

W kąpielach do kadmowania wady powłok są powodowane obecnością ołowiu (dopuszczalne stężenie 10 mg/l), chromu [21] oraz miedzi (dopuszczalne stężenie 20 mg/l) [23].

W kąpielach niklowych miedź może powodować osadzanie matowych i ciemnych powłok o zmniejszonej twardości i odporności korozyjnej oraz łuszczenie powłok. Toteż dopuszczalne stężenia Cu podawane są zwykle jako mniejsze od 10—25 mg/l [18, 22, 23]. Dopuszczalne stężenia innych metali wynoszą (mg/l) [20, 22, 23]

Zn < 10—100, Cr(VI) < 10, Cr(III) < 300,
Pb < 2—7

Aniony

Chlorki w kąpielach cyjankowych powodują chropowatość powłok, zmniejszenie ich odporności korozyjnej oraz depasywację anod [1]. W kąpielach do srebrzenia wywołują dodatkowo opalescencję powłok, stąd ich dopuszczalne stężenie nie może przekraczać 25 mg/l [18]. Chlorki mogą być przyczyną chropowatości powłok chromowych oraz powodować powstawanie narostów przy osadzeniu miedzi z kąpeli siarczanowych — ich dopuszczalne stężenie w tym ostatnim przypadku wynosi 30—100 mg/l [1, 18, 23]. Ponadto obecność ich jest szczególnie szkodliwa w kąpielach fluoroboranowych [1, 18].

Siarczany przedostając się do kąpeli do chromowania mogą zmieniać optymalny stosunek $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$. Ponadto w kąpeli fluoroboranowej do ołowianowania mogą powodować chropowatość powłok. Przeszkadzają również w kąpielach do barwienia i uszczelniania warstw anodowych na aluminium [3, 18].

Węglany i wodorowęglany — wodorowęglany wapnia i magnezu, powodujące twardość węglanową wody (str. 449), działają na wodę buforująco. Przy zwiększaniu pH wody przechodzą w węglany, które w połączeniu z wapniem ulegają wytrącaniu, a przy zmniejszaniu pH wody wytwarzają gazowy CO_2 . Dopuszczalne stężenie węglanów w cyjankowych kąpielach do miedziowania i kadmowania wynosi zwykle 60—80 g/l [18, 21]. Powyżej tych limitowanych stężeń zmniejsza się użyteczny zakres gęstości prądowych dla powłok błyszczących, wzrasta opór kąpeli i polaryzacja anodowa. W kąpielach do cynkowania stężenie węglanów ponad 100 g/l może spowodować wytrącenie niektórych organicznych dodatków blaskotwórczych oraz wzrost twardości i ziarnistości powłok [20, 21]. Dopuszczalne stężenie węglanów dla kąpeli do mosiądzo-

wania wynosi 60—70 g/l [18]. Przy $\text{pH} < 4$ wywołują one razem z wodorowęglanami kruchość powłoki. Wodorowęglany wywołują również kruchość powłok niklowych [2]. Zbyt duża zawartość soli alkalicznych w kąpielach cyjankowych i alkalicznych spowodowana jest najczęściej nie tyle zasoleniem dodawanej lub wnoszonej na przedmiotach wody, ale głównie zbyt dużym dodatkiem soli alkalicznych uzupełniających skład kąpeli oraz przemianami chemicznymi zachodzącymi podczas jej pracy [1].

Stosowanie do płukania wody o dużej wartości soli alkalicznych powoduje powstawanie plam na suszonych przedmiotach, a w przypadku płukania przedmiotów po miedziowaniu lub mosiądżowaniu może wywoływać powierzchniowe nadtrawienie powłoki [1].

Krzemiany i krzemionka pogarszają wydajność prądową kąpeli cyjankowych, a w temp. $> 80^\circ\text{C}$ powodują powstawanie plam i zmatowień na powłokach. Ponadto w kąpielach do miedziowania mogą zwiększać polaryzację anodową [20]. W kąpielach do niklowania krzemionka, wytrącając się, może być przyczyną pittingu i chropowatości powłok [18].

Fosforany powodują chropowatość powłok niklowych, a przy stężeniu > 50 mg/l powstawanie powłok matowych i ciemnych [18, 20].

Azotany i azotyny są powodem wielu wad błyszczących powłok niklowych, jak porowatość, twardość, kruchość i pitting, oraz zmniejszają katodową wydajność prądową, wgłębnosć kąpeli, a ponadto rozkładają dodatki blaskotwórcze [1, 20]. Mogą powodować również chropowatość powłok chromowych i zmniejszenie zakresu użytkowych gęstości prądu [18].

Fluorki, tworząc z wapniem trudno rozpuszczalne osady CaF_2 mogą powodować trudności w obsłudze kąpeli — zwłaszcza do niklowania [18].

Siarczki i siarka powodują nierównomierne rozpuszczanie anod niklowych i wady powłok miedzianych osadzanych z kąpeli cyjankowych — zmatowienie, zciemnienie i chropowatość powłok oraz nierównomierny rozkład metalu [20].

Substancje organiczne

Substancje organiczne mogą pochodzić zarówno z zanieczyszczeń wody (np. detergenty), jak i z samych kąpeli (produkty rozkładu substancji blaskotwórczych, detergenty). Są one często przyczyną wielu wad powłok,

jak np. matowości, pittingu, smug i złuszczeń powłok kadmowych i miedzianych osadzanych z kąpeli cyjankowych; chropowatości i zciemnienia powłok srebrnych; kruchości powłok uzyskiwanych z kąpeli fluoroboranowych; pittingu, matowości i smug powłok niklowych. Substancje organiczne utleniając się w kąpielach do chromowania mogą jednocześnie wywoływać redukcję pewnych ilości chromu Cr(VI) [2, 18, 20].

Zawiesiny

Woda używana w galwanizerniach nie powinna zawierać zawiesin więcej niż 10 mg/l [2]. Zawiesiny są pochodzenia mineralnego bądź organicznego lub hydrobiologicznego. Przedostając się do kąpeli galwanicznych mogą wbudowywać się w powłoki, powodując ich kruchość, porowatość, szorstkość i inne wady. Większość zawiesin mineralnych rozpuszcza się w kąpielach kwaśnych i nie wywołuje już wtedy większych zakłóceń w ich pracy; mogą jednak ulegać koagulacji i flokulacji pod wpływem jonów znajdujących się w kąpeli.

Zawiesiny organiczne są to mikroorganizmy i związki humusowe. Szczególnie szkodliwe są mikroorganizmy, które mogą rozwijać się dalej w kąpielach kwaśnych zawierających kwas cytrynowy, winowy, octowy lub żelatynę. Rozwijające się mikroorganizmy mogą wbudowywać się w powłoki i powodować inne zakłócenia procesów ich osadzania [1]. Znane są przypadki rozwoju pewnych odmian alg w kąpielach do niklowania [27]. Również nawet śladowe ilości olejów i tłuszczów są często przyczyną wad osadzanych powłok, np. tzw. *porę olejowe* w błyszczących powłokach niklowych [28].

Woda dejonizowana (demineralizowana) lub zmiękczana dla celów galwanotechnicznych metodą wymiany jonowej nie powinna zawierać zawiesin więcej niż 5–10 mg/l, ponieważ wpływają one ujemnie na działanie żywic jonitowych [1].

Rozpuszczone gazy

Woda wskutek kontaktu z powietrzem zawiera poza nieczynnym azotem rozpuszczony tlen i dwutlenek węgla. Wody podziemne są ubogie w tlen, lecz wody powierzchniowe mogą zawierać znaczne ilości O_2 i CO_2 . Duże ilości CO_2 zawiera również woda demineralizowana przy użyciu słabo zasadowych anionitów — wtedy gdy CO_2 nie jest usuwany przez odgazowanie. Siarkowodór może powstawać w wodach gruntowych przez hydroliczny rozkład siarczków lub substancji biał-

kowych. Ponadto w wodzie chlorowanej mogą być obecne pewne ilości wolnego chloru.

Tlen może być przyczyną pittingu powłok galwanicznych. Przy płukaniu świeżo osadzonych powłok miedzianych i mosiężnych może być powodem ich powierzchniowego utleniania, czemu zapobiega się przez dodatek do płuczki małych ilości kwasu cytrynowego lub winowego [2].

Dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie wnoszonej lub dodawanej do kąpeli alkalicznych i cyjankowych powoduje powstawanie węglanów. Kąpiele cyjankowe pracujące na zimno pochłaniają CO_2 z atmosfery, co przy małej zawartości w nich wolnego wodorotlenku sodowego może powodować wykwaszenie i wydzielanie z kąpeli pewnych ilości gazowego cyjanowodoru. Ponieważ jednak rozpuszczalność CO_2 w roztworach wodnych zmniejsza się ze wzrostem temperatury, a zwiększenie stężenia NaOH w kąpeli zmniejsza możliwość wydzielania cyjanowodoru pod wpływem CO_2 , to przy stosowaniu nowoczesnych, pracujących na gorąco, kąpeli cyjankowych nie obserwuje się większego rozkładu cyjanków, nawet w przypadku mieszania kąpeli sprężonym powietrzem [1].

W kąpielach kwaśnych CO_2 powstaje często wskutek rozkładu wodorowęglanów zawartych w dodawanej lub wnoszonej wodzie; powoduje to wzrost kruchości powłok niklowych, zwłaszcza na krawędziach i narożach przedmiotów [2].

Siarkowodór nie wywiera na ogół większego ujemnego wpływu na galwaniczne osadzanie metali. W kąpielach do niklowania dopiero powyżej stężenia 0,6 g/l powoduje ciemnienie i chropowatość powłok [18]. Siarkowodór utlenia się wolno tlenem z powietrza, a szybko — chlorem.

Chlor w wodzie rozpuszcza się, dając wodę chlorową, a w niewielkim stopniu wydziela się kwas solny, który sprzyja korozji rur, armatury itp. Znane są przypadki korozji kul stalowych w bębnach polerskich wskutek użycia wody chlorowanej [2]. Chlor niszczy szybko organiczne dodatki blaskotwórcze.

Ogólne wytyczne jakościowe dla wody stosowanej w galwanizerniach

Jak już wspomniano (str. 445), opracowanie ogólnych wymagań jakościowych dla wody stosowanej w obróbce powierzchniowej metali, a zwłaszcza w galwanizerniach, jest bardzo trudne. Również bardzo trudne jest stwierdzenie, czy woda o określonej charak-

terystyce będzie mogła znaleźć zastosowanie we wszystkich galwanizerniach oraz do wszystkich stosowanych w nich procesach. Zależy to bowiem w większości przypadków od specyficznych warunków pracy galwanizerni, od stosowanej technologii obróbki powierzchniowej, od wymagań jakościowych dotyczących końcowego produktu itp.

Tym niemniej jednak na podstawie informacji na str. 459—462 oraz innych danych [19, 29, 30] w tabl. 25-9 podano propozycję wartości maksymalnych niektórych wskaźników jakościowych wody, które mogą służyć jako ogólne wytyczne przy obróbce powierzchniowej metali.

Dane liczbowe zawarte w tabl. 25-9 należy rozumieć w ten sposób, że woda o wskaźnikach zanieczyszczenia nie większych od podanych w tabelicy może znaleźć zastosowanie w większości krajowych galwanizerni, sta-

Tablica 25-9. Ogólne wytyczne wstępne do zastosowania wody w obróbce powierzchniowej metali [19]

Wskaźniki zanieczyszczenia	Proponowane wartości maksymalnie dopuszczalne
Barwa, mg/l Pt	10
Mętność, mg/l SiO ₂	5
Odczyn, pH	7—8
Zasadowość, mwał/l	4
Twardość ogólna, °n	12
Wapń (Ca ²⁺), mg/l	60
Magnez (Mg ²⁺), mg/l	20
Chlorki (Cl ⁻), mg/l	60
Siarczany (SO ₄ ²⁻), mg/l	40
Fosforany (PO ₄ ³⁻), mg/l	5
Azotany (NNO ₃ ⁻), mg/l	2
Azotyny (N o ₂ ⁻), mg/l	0,2
Amoniak (NH ₄ ⁺), mg/l	2
Detergenty, mg/l	2
Ekstrakt eterowy, mg/l	5
ChZT, mg/l	50
BZT ₃ , mg/l	50
Zawiesiny, mg/l	10
Sucha pozostałość (temp. 105°C), mg/l	400
Przewodność, μS/cm	600
Krzemionka (SiO ₂), mg/l	5
Żelazo (Fe), mg/l	1
Mangan (Mn), mg/l	0,2
Glin (Al), mg/l	1
Metale ciężkie, mg/l	ślady
Cyjanki (CN ⁻), mg/l	0,02
Dwutlenek węgla (wolny CO ₂), mg/l	20
Chlor wolny (Cl ₂), mg/l	0,5

Uwaga. Woda powinna być ponadto bez zarzutu pod względem sanitarnym oraz wykazywać jak najmniejszą korozyjność.

nowiąc co najmniej 80% ogólnego zużycia wody. Pozostałe 20% dotyczy wody o większej czystości, np. uzdatnionej i demineralizowanej. Jest to oczywiście ocena bardzo przybliżona, która dla konkretnych przypadków zastosowania może zmieniać się w dość szerokich granicach.

Ponadto dane z tabl. 25-9 mogą nie znaleźć zastosowania przy ustalaniu jakości wody dla niektórych przypadków szczególnych, jak np. galwanizernie o przewodze procesów związanych z osadzaniem powłok z metali szlachetnych lub powłok stopowych głównie w przemyśle elektronicznym, galwanizernie o przewodze procesów związanych z produkcją obwodów drukowanych, duże anodownie aluminium, galwanizernie, w których stosuje się bezpośrednią metodę oczyszczania ścieków (metodę Lancy) z odzyskiem i recyrkulacją wody płuczającej lub inne technologie związane z wielokrotnym użyciem wody w obiegu całkowicie lub częściowo zamkniętych.

W każdym przypadku dane z tabl. 25-9 mogą służyć jedynie jako ogólne wytyczne wstępne, wymagające jeszcze uściślenia i konsultacji z technologami galwanizerni.

Literatura

1. Dettner H. W., Elze J.: *Handbuch der Galvanotechnik*. Bd. 2. München. Carl Hanser Verlag 1966.
2. Graham A. K., Pinkerton H. L.: *Electroplating engineering handbook*. New York. Reinhold Publishing Corporation 1971.
3. Marquardt K.: *Oberfläche-Surface* 1968, 9 (2) 42—44.
4. *Woda w przemyśle*. Poradnik. Warszawa. PWT 1961.
5. Just J., Hermanowicz W.: *Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych*. Warszawa. PZWL 1964.
6. Gay P. J.: *Surface Coating* 1970 (4) 134—140.
7. *Roczne materiały statystyczne ochrony środowiska*. Warszawa. GUS 1979.
8. *Mémento technique de l'eau*. Paris. Degrémont-France 1966.
9. Piotrowski J., Roman M.: *Urządzenia do oczyszczania wody i ścieków*. Warszawa. PWN 1964.
10. Ewertowski F., Ewertowska W.: *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1969, 43, (11) 387—389.
11. Kelus J.: *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1967, 41 (4) 120—123.
12. Jurkiewicz J., Matejak J.: *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1966, 40 (3) 87—88.
13. Glyman J.: *Galvano* 1969, 38 (385) 121—126.
14. Winnicki T.: *Polimery czynne w inżynierii ochronnej środowiska*. Warszawa. Arkady 1978.
15. Vortisch W.: *Koroze a Ochrona Materiału* 1966, 10 (5) 113—115.
16. Marquardt K.: *Metaloberfläche* 1973, 27 (5) 169—182.
17. Nietz S.: *Galvanotechnik* 1979, 70 (2) 121—132.
18. Spencer L. F.: *Metal Finishing* 1958, 56 (7) 44—51.

19. Kieszkowski M.: *Powłoki Ochronne* 1979, 7 (37) 4—8; (38—39) 11—18.
20. Żak T., Szmida K.: *Konserwacja i regeneracja ważniejszych kąpiel galwanicznych*. Wyd. 3. Warszawa. WNT 1968.
21. Benner H. L., Bair L. L.: *Plating* 1957, 44 (2) 151—155.
22. Biestek T., Krokosz A., Zagrodzka I.: *Powłoki Ochronne* 1974, 2 (10) 18—22; 3 (11) 11—15; (12) 21—25; (13) 2—7.
23. *Normatywy technologiczne nakładania ważniejszych powłok galwanicznych*. Wyd. 2. Warszawa. WEMA 1978.
24. *Metal Finishing Guidebook and Directory*. New York. Metal and Plastic Publications 1979.
25. Badet P.: *Galvano* 1970, 39 (401) 457—461, 467.
26. Geduld H.: *Metal Finishing* 1975, 73 (12) 50—53.
27. Kushner J. B.: *Products Finishing* 1976, 40 (9) 48—54.
28. Sommer K.: *Metalloberfläche* 1957, 11 (11) 366—367.
29. *Požadavky na vodu pro povrchové úpravy*. Technický předpis PO84-69. Praha. SVUOM.
30. *Oborová norma — ONA 830772 Spotřeba provozní vody při povrchové úpravě kovů*.

Rozdział 26

Oczyszczanie ścieków

*dr inż. Marek Kieszkowski, mgr Andrzej Annusewicz,
mgr inż. Wojciech Kunicki, dr inż. Franciszek Tużnik*

a. Gospodarka wodno-ściekowa w galwanizerni	465
Wiadomości ogólne	465
Charakterystyka ścieków powstających w galwanizerni	466
Toksyczność ścieków i ochrona środowiska	468
b. Konwencjonalne — chemiczne metody oczyszczania ścieków	468
Technologia oczyszczania ścieków	468
Oczyszczalnie ścieków z galwanizerni	479
c. Niekonwencjonalne metody oczyszczania ścieków, regeneracji kąpeli i odzysku surowców	486
Oczyszczanie ścieków metodami tzw. bezpośrednimi	486
Zastosowanie metod wymiany jonowej	489
Zastosowanie metod membranowych	494
Metody elektrochemiczne	498
Zastosowanie ozonu	500
Metody termiczne	502
Metody strąceniowe	503
Automaty galwanizerskie tzw. czyste	503
Inne metody	503
d. Oddzielanie i przeróbka osadów poneutralizacyjnych	504
Oddzielanie zawiesin po końcowej neutralizacji ścieków	504
Zagęszczanie i odwadnianie osadów	505
Pełne unieszkodliwianie osadów i problem ich składowania	507
e. Nadzór i kontrola techniczno-ruchowa	507
Sposoby i urządzenia do regulacji i kontroli procesów unieszkodliwiania ścieków	507
Obsługa oczyszczalni ścieków galwanizerskich	511
Literatura	513

a. Gospodarka wodno-ściekowa w galwanizerni

Wiadomości ogólne

Spełnienie wszystkich wymagań dotyczących warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do miejskiej sieci kanalizacyjnej lub do odbornika, wymaga zarówno prowadzenia racjonalnej gospodarki wodą na terenie galwanizerni jak i stosowania nowoczesnej i skutecznej technologii oczyszczania ścieków przy użyciu nowoczesnych i sprawnych metod oczyszczania oraz wysokosprawnych urządzeń. Przy gwałtownie wzrastającym zapotrzebowaniu na czystą wodę dla ludności i dla celów przemysłowych konieczne jest właściwe zrozumienie całokształtu za-

gadnienia ochrony wody przed zanieczyszczeniem. Zagadnienie ścieków rozpoczyna się już w momencie zastosowania wody w cyklu produkcyjnym. Dlatego tak duże znaczenie ma właściwa, ekonomiczna i skuteczna technologia płukania umożliwiająca ograniczenie zużycia wody płuczającej oraz odzysk wartościowych surowców tj. składników kąpeli technologicznych (pkt 24A).

Niemniej ważne znaczenie mają tutaj zmiany w samej technologii obróbki powierzchniowej metali, tj. coraz częściej obecnie stosowana zamiana silnie toksycznych substancji na mniej toksyczne, zmniejszanie stężeń kąpeli technologicznych czy stosowanie kąpeli o dłuższym okresie użytkowania. Przykładów praktycznych z tego zakresu jest wiele, choćby wprowadzanie kąpeli bezcy-

jankowych w miejsce dotychczas stosowanych kąpeli cyjankowych, np. do cynkowania, stosowanie tzw. kąpeli niskocyjankowych, stosowanie chromianowania w roztworach nie zawierających Cr(VI), eliminowanie fosforanów i detergentów „twardych” z kąpeli odtłuszczających oraz benzyny i nafty z procesów mycia (względny bhp!), eliminowanie azotynów z kąpeli do czernienia stali itp.

Do zasad racjonalnej gospodarki wodno-ściekowej w galwanizerni należy również przestrzeganie dokładnego rozdziału ścieków na odpowiednie rodzaje, ponieważ jest to warunek skutecznego ich unieszkodliwiania. I tak na przykład do ścieków cyjankowych nie powinny w żadnym przypadku przedostawać się ścieki kwaśne lub związki Cr(VI), np. — jak to się czasem zdarza — z pasywacji chromianowej powłok cynkowych lub kadmowych. Ścieki kwaśne stwarzają bowiem niebezpieczeństwo wydzielania trującego dla środowiska cyjanowodoru, obecność zaś chromu powoduje trudności przy usuwaniu go podczas unieszkodliwiania cyjanków.

Z uwagi na znaczną trwałość zespolonych cyjanków żelaza i niklu, których całkowite unieszkodliwienie przyjętymi zazwyczaj metodami jest bardzo trudne lub zgoła niemożliwe, należy dbać o to, by do ścieków cyjankowych nie przedostawały się ścieki z zawartością związków żelaza (np. z operacji trawienia stali) i niklu, oraz aby w gnieździe kąpeli cyjankowych stosować do płukania wodę o jak najmniejszej zawartości żelaza. Wszystkie ścieki zawierające cyjanki należy gromadzić w oddzielnym kanale przeznaczonym do zbierania ścieków cyjankowych i nie należy ich łączyć z innymi ściekami.

W Polsce istnieje około tysiąca galwanizerni różnych wielkości, skupionych głównie w przemyśle samochodowym, elektronicznym i elektrotechnicznym, precyzyjnym, maszyn rolniczych itp. W okresie ostatnich 15 lat nastąpił bardzo silny rozwój tych gałęzi przemysłu, które stosują obróbkę powierzchniową metali głównie dla celów ochrony przed korozją i dla celów dekoracyjnych. Spowodowało to oczywiście poważny wzrost ilości wytwarzanych ścieków oraz innych odpadów produkcyjnych ciekłych, stałych i gazowych.

Według przybliżonych danych szacunkowych średnia ilość ścieków pochodzących z zakładów obróbki powierzchniowej metali i wymagających oczyszczania wynosi w Polsce ok. 50 mln m³ rocznie, z czego ok. 5% są to ścieki cyjankowe, 10% — ścieki chromowe, a 85% — ścieki kwaśne i alkaliczne. Ścieki te aczkolwiek ilościowo stanowią nikłą część ogółu

ścieków przemysłowych, to jednak ze względu na swoją toksyczność należą do jednych z bardziej uciążliwych i niebezpiecznych ścieków dla środowiska [1].

Optymalne rozwiązanie gospodarki wodno-ściekowej wymaga dla każdej galwanizerni przeprowadzenia szczegółowej analizy techniczno-ekonomicznej obejmującej zarówno sam proces produkcyjny i technologię płukania, jak i lokalne warunki zaopatrzenia w wodę i możliwości odprowadzania ścieków. Każdą operację związaną z obróbką powierzchniową należy w tym celu przeanalizować pod kątem możliwości zmniejszenia ilości zużywanej wody, a tym samym ilości ścieków oraz ich ładunku zanieczyszczeń. Niekieady drobne zmiany w technologii przygotowania powierzchni, osadzania powłok lub w sposobie płukania mogą znacznie poprawić gospodarke ściekową w zakładzie.

Stosowanie zasad racjonalnej gospodarki wodno-ściekowej w galwanizerniach, a zwłaszcza ekonomicznej i skutecznej technologii płukania, jest punktem wyjścia dla wprowadzenia w niedalekiej przyszłości produkcji bezodpadowej lub przynajmniej mało uciążliwej dla środowiska.

Charakterystyka ścieków powstających w galwanizerni

W galwanizerniach powstają następujące rodzaje ścieków, które należy usuwać:

ścieki rozcieńczone — wody po płukaniu z płuczek przepływowych;

ścieki o większym stężeniu — np. wody po płukaniu z płuczek bezprzepływowych, roztwory po regeneracji wymiennicy jonowych, wody z mycia podłóg itp.;

ścieki stężone — wymieniane okresowo zużyte kąpiele i roztwory stężone oraz zrzuty awaryjne wskutek np. nieszczelności pomp czy zaworów, pęknięcia wanny itp.

Ze względu na rodzaj zanieczyszczeń ścieki podzielić można na następujące grupy [1]:

Ścieki cyjankowe zawierające oprócz cyjanków prostych również kompleksowe cyjanki takich metali, jak cynk, miedź, kadm i inne pochodzące z galwanicznych kąpeli do osadzania powłok i niektórych kąpeli odtłuszczających i aktywujących.

Ścieki chromowe zawierające Cr(VI) i zanieczyszczenia pochodzące głównie z kąpeli do chromowania, chromianowania powłok cynkowych i kadmowych, anodowania aluminium, trawienia miedzi i jej stopów oraz elektropolerowania.

Ścieki kwaśne i alkaliczne zawierające kwasy mineralne (siarkowy, solny, azotowy,

Tablica 26-1. Dopuszczalne stężenia niektórych typowych zanieczyszczeń ścieków galwanicznych według obowiązujących w Polsce przepisów prawnych

Wskaźnik lub rodzaj zanieczyszczeń	Stężenie dopuszczalne, mg/l			
	w śródlądowych wodach powierzchniowych wg klas czystości			w ściekach odprowadzanych do kanalizacji miejskiej
	I	II	III	
Cyjanki oprócz cyjanków związanych (kompleksowych) CN^-	0,01	0,02	0,05	1,0
Cyjanki związane (kompleksowe) $Me(CN)_x$	1,0	2,0	3,0	—
Chrom Cr(VI)	0,05	0,1	0,1	0,2
Chrom Cr(III)	0,5	0,5	0,5	0,2
Miedź Cu	0,01	0,1	0,2	0,2
Kadm Cd	0,005	0,03	0,1	0,1
Cynk Zn	0,01	0,1	0,2	2
Nikiel Ni	1,0	1,0	1,0	2
Żelazo Fe	1,0	1,5	2,0	10
Ołów Pb	0,1	0,1	0,1	0,1
Rtęć Hg	0,001	0,005	0,01	0,5
Srebro Ag	0,01	0,01	0,01	—
Suma metali ciężkich	1,0	1,0	1,0	3
Wolny chlor Cl_2	nie wykrywalny			5
Chlorki Cl^-	250	300	400	400
Siarczany SO_4^{2-}	150	200	250	300
Fosforany PO_4^{3-}	0,2	0,5	1,0	—
Azotany NNO_3^-	1,5	7,0	15	—
Sole amonowe $NNEH_4^+$	1,0	3,0	6,0	—
Fluor F	1,5	1,5	2,0	—
Substancje rozpuszczone	500	1000	1200	1000
Zawiesiny	20	30	50	330
Detergenty (substancje powierzchniowo czynne)	1,0	2,0	3,0	10
Substancje ekstrahujące się eterem naftowym	5,0	15	40	50
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową	40	60	100	1000
Wartość pH	6,5—8,0	6,5—9,0	6,0—9,0	6,5—9,0

fosforowy, fluorowodorowy i in.), alkalia (wodorotlenek sodowy, węglan sodowy), różne sole mineralne (fosforany, krzemiany, borany itp.) oraz metale (żelazo, nikiel, miedź, cynk, glin lub in.) w zależności od rodzaju prac wykonywanych w galwanizerni. Ścieki te pochodzą głównie z operacji przy-

gotowania powierzchni (odtłuszczania, trawienia, aktywowania itp.), osadzania powłok z kąpeli kwaśnych lub alkalicznych, anodowania aluminium, polerowania chemicznego i elektrochemicznego, wyblyszczania itp.

Ścieki zawierające azotyny pochodzące głównie z kąpeli do czernienia stali.

Ścieki zawierające oleje i tłuszcze (często w postaci zemulgowanej w wodzie), rozpuszczalniki organiczne, detergenty itp., pochodzące głównie z mycia i odtłuszczenia w dużych malarniach; w galwanizerniach ścieki te występują na ogół w mniejszych ilościach.

Stężenia zanieczyszczeń typowych ścieków z płukania w galwanizerniach wahają się na ogół od kilkunastu do kilkuset miligramów na litr. Stężenie zaś okresowo usuwanych zużytych kąpieli stężonych mogą sięgać nawet kilkudziesięciu gramów na litr.

Toksyczność ścieków i ochrona środowiska

Jednymi z najbardziej toksycznych składników ścieków z galwanizerni są cyjanki. Ich stężenia trujące dla ryb i innych organizmów wodnych są rzędu dziesiątych części mg/l. Toksyczność cyjanków zwiększa się przez zwiększanie pH, wzrost temperatury wody oraz zawartości soli mineralnych, a zwłaszcza przez zmniejszenie zawartości tlenu w wodzie. Duże znaczenie ma tu również obecność metali związanych z cyjankami w odpowiednie jony kompleksowe [2]. Nawet bardzo trwałe cyjankowe aniony kompleksowe, np. żelazo- i żelazocyjanki, mogą w odpowiednich warunkach pod działaniem światła słonecznego ulegać rozkładowi fotochemicznemu, wytwarzając wolne jony CN^- [3].

Szkodliwy wpływ zawartych w ściekach metali polega zarówno na ich toksyczności, jak i na działaniu mechanicznym (osad wodorotlenków). Obecność metali może wpływać również na zmianę pH wody, na ilość rozpuszczonego tlenu w wodzie, na jej własności organoleptyczne itp. Jednymi z najbardziej trujących metali są chrom, kadm i miedź, które działają hamująco na życie i rozwój organizmów wodnych oraz na procesy samooczyszczania wód.

Metale te odprowadzane ze ściekami do kanalizacji miejskiej oddziałują szkodliwie na pracę oczyszczalni biologicznych, hamując lub zgoła uniemożliwiając biochemiczny rozkład substancji organicznych zawartych w ściekach, a tym samym i na proces nityfikacji [3]. Z innych składników ścieków galwanicznych najbardziej niebezpieczne dla wód naturalnych oraz dla miejskich urządzeń kanalizacyjnych są kwasy mineralne, azotyny, oleje i tłuszcze oraz syntetyczne środki powierzchniowo czynne.

W celu zapewnienia należytej ochrony naturalnych zasobów wodnych przed zanieczyszczeniem w większości krajów świata, a w tej liczbie również i w Polsce, zostały ustanowione odpowiednie przepisy prawne, narzu-

cające określone wymagania dla ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych [4]. W celu zwiększenia tej ochrony oraz dla zabezpieczenia właściwej eksploatacji miejskich urządzeń kanalizacyjnych i oczyszczalni komunalnych ustanowiono również przepisy regulujące odprowadzanie ścieków do kanalizacji.

W Polsce zagadnienia te ujęte są przez Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 29.11.1975 r. „W sprawie klasyfikacji wód, warunków, jakim powinny w podlegać ścieki, oraz kar pieniężnych za naruszanie tych warunków” (Dz.U. Nr 41, 1975, poz. 214).

Załącznik nr 1 do tego Rozporządzenia określa wielkości dopuszczalnych zanieczyszczeń dla I, II i III klasy czystości śródlądowych wód powierzchniowych w kraju. Zanieczyszczenia zawarte w ściekach wprowadzanych do tych wód nie mogą m.in. „powodować przekroczenia dopuszczalnych zanieczyszczeń odbiornika w stosunku do miarodajnego przepływu wody w miejscu wprowadzania ścieków lub w stosunku do czynnej objętości wody stojącej” (w Rozporządzeniu szczegółowo określono oba te terminy). Dopuszczalne ładunki zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z poszczególnych zakładów przemysłowych określone są w tzw. pozwoleniach wodnoprawnych wydawanych zakładom przez terenowe organa administracji państwowej.

Załącznik nr 2 do wymienionego Rozporządzenia określa wielkości zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do stanowiących własność Państwa urządzeń kanalizacyjnych.

W tablicy 26-1 przedstawiono dopuszczalne stężenia niektórych typowych zanieczyszczeń ścieków galwanicznych wg Załączników nr 1 i 2 Rozporządzenia.

b. Konwencjonalne — chemiczne metody oczyszczania ścieków

Technologia oczyszczania ścieków

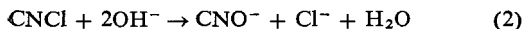
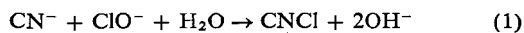
Ścieki cyjankowe

Chlorowanie ścieków cyjankowych. Jest to powszechnie stosowana dziś metoda obróbki rozcieńczonych ścieków cyjankowych, tj. o stężeniu CN^- nie przekraczającym 1 g/l. Chlorowanie ścieków cyjankowych przeprowadza się podchlorynem sodowym $NaOCl$, chlorem gazowym Cl_2 lub — rzadziej — wapnem chlorowanym $Ca(OCl)_2$. W każdym jednak przypadku czynnikiem utleniającym cyjanki są jony podchlorynowe OCl^- .

W Polsce najczęściej używany jest pod-

chloryn sodowy (rodzaj A o zawartości chloru aktywnego 145 g/l wg BN-75/6016-53). Użycie chloru gazowego wymaga zainstalowania odpowiednich urządzeń dozujących — chloratorów i jest ekonomicznie uzasadnione oraz celowe dla dużych ilości ścieków. Chlor gazowy często bywa używany w instalacjach automatycznych do ciągłej obróbki ścieków w przepływie. Użycie wapna chlorowanego jest mniej korzystne ze względu na duże ilości powstającego osadu wapniowego. Ponadto wapno chlorowane stosowane w stanie stałym może powodować miejscowe zmniejszanie pH i przebieg niepożądanych reakcji ubocznych.

Reakcja utleniania cyjanków pod działaniem podchlorynu ma przebieg złożony, a mianowicie początkowo tworzy się chlorocyjan, który następnie hydrolyzuje [3, 5]. Przebieg tej reakcji można przedstawić następująco



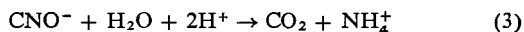
Powstający w reakcji (1) bardzo lotny (temperatura wrzenia $+12,7^\circ\text{C}$ pod normalnym ciśnieniem) i słabo rozpuszczalny w wodzie chlorocyjan może w odpowiednich warunkach ulegać hydrolyzie do cyjanianu — reakcja (2). Podczas gdy reakcja jego powstawania (1) przebiega bardzo szybko, nieomal w każdym zakresie pH, to reakcja hydrolyzy (2) zależy przede wszystkim od pH roztworu, co widać wyraźnie na wykresie przedstawionym na rys. 26-1 [2]. Chlorocyjan jest gazem

silnie trującym i dlatego proces chlorowania ścieków cyjankowych należy prowadzić w takich warunkach, w których reakcja (2) przebiega szybko i nie stwarza niebezpieczeństwa wydzielania CNCl z roztworu.

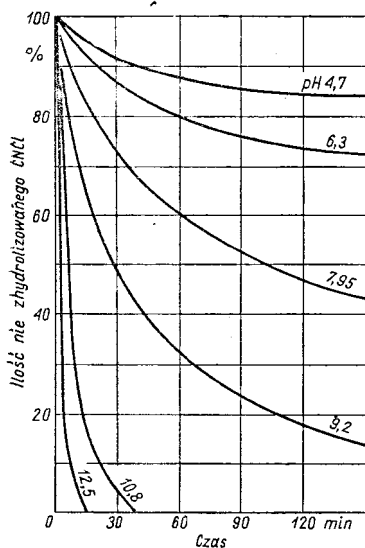
Według badań przeprowadzonych nad utlenianiem cyjanków podchlorynem sodowym [6] podstawowe parametry dla pożądanego przebiegu tego procesu są następujące: pH 11, nadmiar NaOCl w odniesieniu do ilości stechiometrycznej (teoretycznie potrzebnej) 10%, czas reakcji 15 min.

Obecność kompleksowych cyjanków miedzi w chlorowanych ściekach pociąga za sobą konieczność zastosowania 20% nadmiaru NaOCl i przedłużenia czasu reakcji do 1 h.

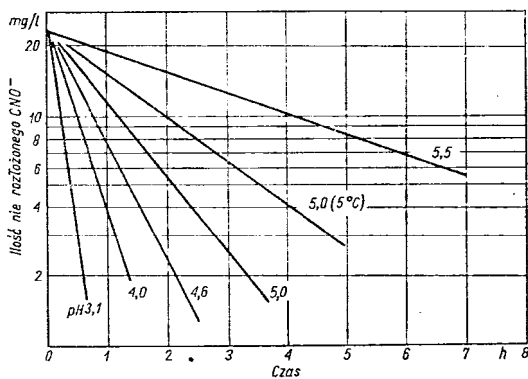
Cyjaniany powstałe w wyniku reakcji (2) wykazują ok. 1/1000 toksyczności cyjanków. Są one nietrwałe i stosunkowo łatwo ulegają hydrolyzie, tworząc związki amonowe



Szybkość rozkładu cyjanianów w zależności od pH roztworu przedstawiono graficznie na rys. 26-2 [3]. Tak więc przy prawidłowo przeprowadzonym procesie unieszkodliwiania, w



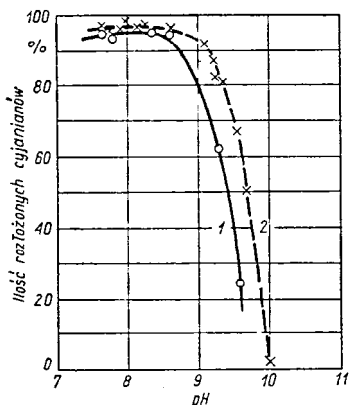
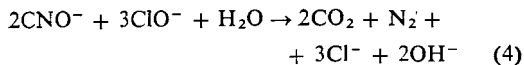
Rys. 26-1. Wpływ czasu i pH na hydrolizę chlorocyjanu [2]



Rys. 26-2. Wpływ czasu i pH na rozkład cyjanianów w temp. 25°C [3]

którym ścieki cyjankowe po chlorowaniu łączy się ze ściekami kwaśnymi i alkalicznymi (o odczynie najczęściej kwaśnym) oraz chromowymi po redukcji Cr(VI) (o $\text{pH} \leq 2,5$) w celu przeprowadzenia wspólnej neutralizacji końcowej, stężenie obecnych cyjanianów zmniejsza się znacznie w wyniku wielokrotnego rozcieńczenia oraz wskutek rozkładu hydrolytycznego. W zasadzie więc proces utleniania cyjanków prowadzić można jedynie do otrzymania cyjanianów (etap I). W razie potrzeby powstałe w wyniku reakcji (2) cy-

janiany można przez dalszy dodatek podchlorynu utlenić dalej według reakcji (etap II)

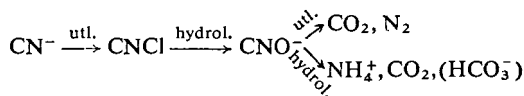


Rys. 26-3. Wpływ pH na ilość utlenionych cyjanianów podczas całkowitego utleniania cyjanoków (100 mg CN^-/l) w procesie jednoetapowym 1 — wg B. F. Dodge [5]; 2 — wg autora [6]

Szybkość przebiegu tej reakcji zależy głównie od nadmiaru utleniacza i pH roztworu, co widać na rys. 26-3 [5, 6]. Optymalne parametry dla II etapu chlorowania są następujące: pH 8,5, nadmiar NaOCl w odniesieniu do ilości stechiometrycznej 20—30%, czas reakcji 1—2 h.

procesu. Nie bez znaczenia jest również to, że automatyczne sterowanie jest tu poważnie utrudnione. Przeprowadzenie całkowitego utleniania cyjanoków w procesie, ściśle jednoetapowym, tj. przy jednym optymalnym zakresie pH, np. 8—8,5, jest praktycznie niewykonalne wskutek natychmiastowego wzrostu pH po dodaniu podchlorynu i zahamowania reakcji utleniania cyjanianów [6]. Należy wziąć pod uwagę, że chlorowanie ścieków przy pH 8—8,5 powoduje obfite wydzielanie trującego chlorocyjanu, co praktycznie ze względu na ochronę środowiska wyklucza możliwość zastosowania tego procesu.

Podsumowując, schemat chlorowania cyjanoków w ściekach można przedstawić w następujący sposób



Chlorowanie cyjanoków jest reakcją silnie egzotermiczną. Dlatego też sposób ten nadaje się jedynie do unieszkodliwiania ścieków o stężeniu mniejszym od 1 g CN^-/l . Temperatura ścieków podczas chlorowania nie powinna przekraczać 40°C , gdyż nadmierny wzrost temperatury sprzyja przebiegowi niepożądanych reakcji ubocznych i wydzielaniu chlorocyjanu [3, 5].

Stechiometryczne ilości zużywanych reagentów przy utlenianiu cyjanoków różnymi środkami chlorującymi podano w tabl. 26-2.

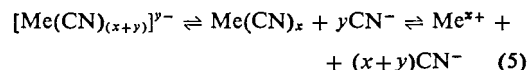
W ściekach cyjanokowych z galwanizerni

Tablica 26-2. Stechiometryczne zużycie reagentów przy utlenianiu cyjanoków (w przeliczeniu na 100 g CN)

Rodzaj procesu	Zużycie reagentów, g				
	chlor + alkalia			podchloryn sodowy NaOCl	wapno chlorowane $\text{Ca}(\text{OCl})_2$
	Cl_2	NaOH	lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$		
Utlenianie do cyjanianu	273	308	285	286	488
Utlenianie całkowite do N_2 i CO_2	682	770	713	715	1220

Tak więc proces całkowitego utleniania cyjanoków do azotu i dwutlenku węgla jest długotrwały i pracochłonny, a zużycie utleniacza jest tu teoretycznie 2,5- a praktycznie ponad 3-krotnie większe niż przy utlenianiu do CNO^- i wymaga ponadto dodatkowo pewnych ilości kwasu do obniżenia pH ścieków po I etapie utleniania. Poza tym całkowite utlenianie cyjanoków powoduje wzrost zasolenia oczyszczonych ścieków przez chlorki (oraz powstające w środowisku alkalicznym węglany), co należy uznać za poważną wadę tego

obok prostych cyjanoków sodowych i potasowych występują również cyjaniki metali w postaci anionów kompleksowych, które mogą dysocjować następująco



Stopień dysocjacji elektrolitycznej anionu kompleksowego określa jego trwałość. W tabl. 26-3 podano stałe dysocjacji (stałe nietrwałości) najczęściej występujących w ście-

Tablica 26-3. Stałe dysocjacji niektórych kompleksowych cyjanków metali oraz stężenia wolnych cyjanków w roztworach cyjanków kompleksowych o różnych stężeniach [3]

Kompleks cyjankowy	Stała dysocjacji	Stężenie wolnych cyjanków (mg/l) występujących w roztworach cyjanków kompleksowych		
		całkowite stężenie cyjanków mg/l		
		10	1000	10000
[Cd(CN) ₄] ²⁻	1,4 · 10 ⁻¹⁷	2,30	5,77	14,49
[Zn(CN) ₄] ²⁻	1,3 · 10 ⁻¹⁷	2,26	5,68	14,28
[Cu(CN) ₄] ³⁻	1 · 10 ⁻²²	0,215	0,54	1,324
[Ni(CN) ₄] ²⁻	1 · 10 ⁻²²	0,215	0,54	1,324
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1 · 10 ⁻³⁶	0,061	0,117	0,227
[Ag(CN) ₂] ⁻	1 · 10 ⁻²¹	0,0002	0,0009	0,004
[Hg(CN) ₄] ²⁻	4 · 10 ⁻⁴²	0,00003	0,00007	0,00018

kach z galwanizerni kompleksowych cyjanków metali oraz stężenia wolnych cyjanków w roztworach cyjanków kompleksowych o różnych stężeniach [3].

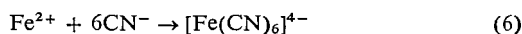
Utleniacz, reagując z grupą CN⁻, usuwa ją ze środowiska reakcji. Pociąga to za sobą wyswobodzenie się z jonu kompleksowego dalszych jonów CN⁻ i następne ich utlenienie. Reakcja ta przebiega tak długo, aż wszystkie grupy cyjanowe zostaną utlenione, a metal wytrąci się w postaci wodorotlenku. Ten złożony mechanizm reakcji utleniania cyjanów kompleksowych tłumaczy powolniejszy przebieg procesu przy ich chlorowaniu niż w przypadku utleniania cyjanów prostych. Jednak w praktyce kompleksowe cyjaniki cynku i kadmu utleniają się dostatecznie szybko i nie hamują procesu chlorowania ścieków. Nieco wolniej przebiega natomiast utlenianie kompleksowego cyjanu miedziowego. Jest to powodem częstego występowania w osadzie poneutralizacyjnym, powstającego przejściowo, trudno rozpuszczalnego prostego cyjanu miedziowego CuCN — reakcja (5).

Kompleksowy cyjanek niklu jest bardzo trwały i dla całkowitego rozkładu i utlenienia wymaga zarówno znacznego nadmiaru utleniacza, jak i długiego czasu chlorowania. Kompleksowe cyjaniki żelaza (żelazi- i żelazo-cyjaniki) nie utleniają się w ogóle. Dlatego też, jak już wspomniano, skuteczną technologią unieszkodliwiania ścieków cyjanokowych wymaga dokładnego rozdzielania ścieków w celu zabezpieczenia przed przedostawaniem się Fe

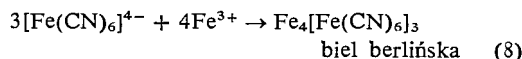
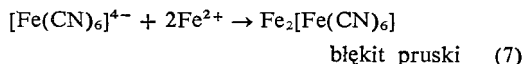
i Ni do ścieków cyjanokowych. W odpowiednich bowiem warunkach 1 g rozpuszczonego w ściekach żelaza może związać 2,8 g CN⁻, dając całkowicie nieutleniające się aniony kompleksowe [Fe(CN)₆]³⁻ lub [Fe(CN)₆]⁴⁻.

Również obecne w ściekach cyjanokowych substancje organiczne, jak np. związki powierzchniowo czynne (związki) lub produkty rozkładu dodatków blaskotwórczych itp., mogą stwarzać trudności podczas obróbki tych ścieków.

Usuwanie cyjanów związkami żelazowymi. Metoda ta polega na obróbce ścieków cyjanokowych siarczanem żelazowym FeSO₄·7H₂O (np. ze zużytej kąpieli do trawienia stali), w wyniku której powstają żelazocyjaniki



tworzące następnie nierozpuszczalne osady żelazocyjanu żelazowego (tzw. błękit pruski) lub żelazocyjanu żelazowego (tzw. biel berlińska)



Ze względu jednak na małą szybkość reakcji oraz niecałkowite usunięcie cyjanów z roztworu metoda ta nadaje się do unieszkodliwiania ścieków o dużym stężeniu CN⁻ oraz odpadów stałych. Nie nadaje się natomiast do obróbki rozcieńczonych ścieków cyjanokowych z płukania.

Ponieważ błękit pruski jest wrażliwy na alkalia, co powoduje powstawanie rozpuszczalnych żelazocyjanów, proces ten prowadzi się najczęściej według reakcji (8) w celu wytworzenia osadu bieli berlińskiej. Osad bieli berlińskiej jest trwały w środowisku alkalicznym i odznacza się dobrymi własnościami filtracyjnymi. Możliwe jest zastosowanie tu automatycznej regulacji przy użyciu odpowiednich elektrod pomiarowych.

W jednym z zakładów przemysłowych w Polsce sposób ten w połączeniu z procesem chlorowania stosowany był do kombinowanej obróbki silnie zażelazionych ścieków cyjanokowych zawierających równocześnie Cr(VI).

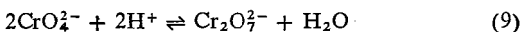
Ścieki chromowe

Ze względu na wartość jaką przedstawia chrom przy unieszkodliwianiu ścieków chromowych, należy brać pod uwagę możliwość jego odzysku. Wybór właściwego rozwiązania unieszkodliwiania tych ścieków i uwzględnienie

nia odzysku zależy przede wszystkim od opłacalności metody.

W technologii unieszkodliwiania ścieków galwanicznych najszersze i niemal wyłączne zastosowanie praktyczne znalazła metoda chemicznej redukcji chromu Cr(VI). Po redukcji Cr(VI) do Cr(III) dalsza obróbka ścieków polega na ich neutralizacji i wytrącaniu nierozpuszczalnego wodorotlenku chromowego. W tym więc przypadku przy odzysku chromu w postaci Cr(OH)₃ wymagane jest staranne oddzielenie ścieków chromowych oraz ich oddzielna neutralizacja końcowa.

W zależności od stężenia jonów wodorowych Cr(VI) tworzy w roztworze żółte aniony chromianowe CrO₄²⁻ (w środowisku obojętnym i alkalicznym) oraz pomarańczowe aniony dwuchromianowe Cr₂O₇²⁻ (w środowisku kwaśnym)



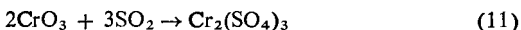
Do redukcji Cr(VI) stosuje się najczęściej pirosiarczyn sodowy Na₂S₂O₅ (względnie wodorosiarczyn sodowy NaHSO₃), siarczyn sodowy Na₂SO₃, rzadziej siarczan żelazawy FeSO₄·7H₂O i podsiarczyn sodowy Na₂S₂O₄. Niekiedy, zwłaszcza w dużych i zautomatyzowanych oczyszczalniach ścieków, jako reduktor stosowany bywa gazowy dwutlenek siarki SO₂. O wyborze środka redukującego decyduje w pierwszym rzędzie jego reaktywność, cena oraz ilość i postać tworzącego się w procesie neutralizacji osadu. W Polsce niemal powszechnie stosuje się do tego celu pirosiarczyn sodowy, który stosunkowo dobrze odpowiada wyżej podanym warunkom (Na₂S₂O₅ gat. II, o 60% zawartości SO₂ wg BN-75/6016-56). Inne środki redukujące, jak np. żelazo metaliczne w postaci opiłków czy wiórów, nie znalazły większego praktycznego zastosowania.

Przy rozpuszczaniu pirosiarczynu w wodzie wskutek hydrolizy tworzy się wodorosiarczyn

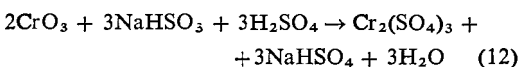


Sumaryczne reakcje redukcji chromu Cr(VI) przy użyciu różnych środków redukujących przedstawić można następująco (dla uproszczenia odniesiono je do redukcji bezwodnika chromowego CrO₃):

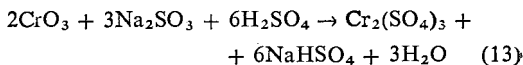
1) gazowym dwutlenkiem siarki



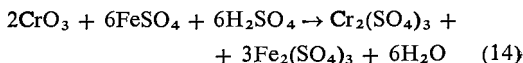
2) wodorosiarczynom (pirosiarczynom) sodowym



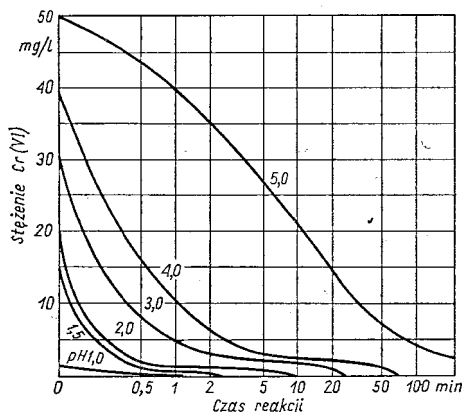
3) siarczynem sodowym



4) siarczanem żelazawym



Reakcja przebiega tym szybciej, im mniejsze jest pH roztworu. Wpływ pH na przebieg redukcji Cr(VI) gazowym SO₂ przedstawiono na rys. 26-4 [3]. W praktyce jest stosowane pH ≤ 2,5, co osiąga się przez dodanie do ścieków kwasu siarkowego.



Rys. 26-4. Wpływ czasu i pH na redukcję Cr(VI) przy pomocy SO₂ [3]

Jak widać z przedstawionych równań, przy redukcji chromu zużywany jest kwas siarkowy, o czym trzeba pamiętać przy prowadzeniu tego procesu (stosowany jest kwas siarkowy kontaktowy o 96% zawartości H₂SO₄ wg PN-76/C-84051). Jedynie przy redukcji dwutlenkiem siarki nie zużywa się dodatkowych ilości H₂SO₄. W tym ostatnim przypadku wymagane jest stosowanie specjalnych urządzeń dozujących, których eksploatacja jest dość kłopotliwa ze względu na toksyczne i korozyjne działanie SO₂.

Stosowanie do redukcji chromu siarczanu żelazawego pomimo niskiej jego ceny nie jest zalecane ze względu na powstawanie podczas neutralizacji końcowej znacznych ilości osadu, kilkakrotnie przewyższających ilość jaka powstaje przy neutralizacji ścieków po redukcji chromu metodą siarczynową. Spowodowane to jest oczywiście łącznym wytrącaniem się Cr(OH)₃ i całej ilości wprowadzanego żelaza w postaci Fe(OH)₃. Przerabianie dużych ilości osadu jest kłopotliwe i zwiększa

Tablica 26-4. Teoretyczne zużycie reagentów i ilości powstającego osadu przy unieszkodliwianiu Cr(VI) (w przeliczeniu na 100g CrO₃)

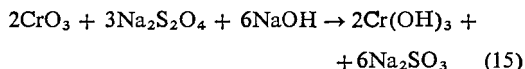
Reagent		Rodzaj reduktora				
		gazowy dwutlenek siarki SO ₂	siarczyn sodowy Na ₂ SO ₃	pirosiarczyn sodowy Na ₂ S ₂ O ₅	siarczan żelazawy FeSO ₄ · 7H ₂ O	podsiarczyn sodowy Na ₂ S ₂ O ₄
		Zużycie reagentów, g				
Redukcja	reduktor	96	189	143	834	261
	H ₂ SO ₄	—	295	147	295	120*)
Neutralizacja	NaOH	120	240	180	490	—
	Ca(OH) ₂	111	333	222	444	—
Wytworzony osad w stanie suchym, g	przy NaOH	103	103	103	424	103
	przy Ca(OH) ₂	358	868	613	1444	613

* NaOH

koszty oczyszczania ścieków. Jest to szczególnie niekorzystne ze względu na zagęszczanie i odwadnianie osadów. Przy dodawaniu do ścieków chromowych siarczanu żelazawego niekorzystne również jest to, że zmiana barwy ścieków z żółtoczerwonej na zieloną, wskazująca koniec reakcji redukcji Cr(VI), jest maskowana przez brunatne zabarwienie tworzących się związków żelazowych. Ponadto odzysk chromu z wytrąconego osadu zawierającego dużą ilość Fe(OH)₃ jest w tym przypadku praktycznie niemożliwy.

W tablicy 26-4 przedstawiono stechiometryczne (teoretyczne) zużycie reagentów przy unieszkodliwianiu ścieków chromowych, tj. różnych reduktorów, kwasu siarkowego oraz środków używanych do neutralizacji — wodorotlenku sodowego lub wapniowego. Ilości zużywane praktycznie są o ok. 20% wyższe od obliczonej ilości stechiometrycznej. Podano również teoretyczne ilości tworzącego się podczas neutralizacji osadu w przeliczeniu na suchy osad i przy założeniu całkowitego wytrącenia siarczanu wapniowego CaSO₄ · 2H₂O. Wobec częściowej rozpuszczalności tego osadu (str. 536), przy neutralizacji ścieków rozcieńczonych wodorotlenkiem wapniowym, rzeczywiste ilości powstającego osadu będą mniejsze.

Przy bezpośredniej obróbce ścieków metodą Lancy (str. 545) często redukuje się chrom podsiarczynem sodowym lub hydrazyną, co ma tę zaletę, że umożliwia przeprowadzenie reakcji w środowisku alkalicznym



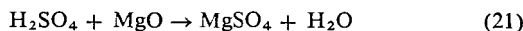
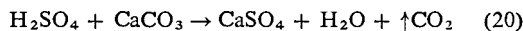
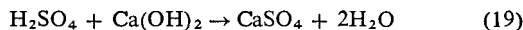
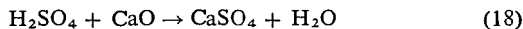
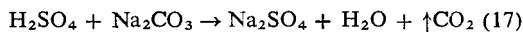
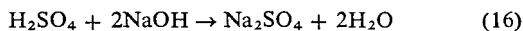
Uzyskuje się przez to jednocześnie redukcję Cr(VI) i wytrącenie osadu Cr(OH)₃, co znacznie upraszcza proces. Metoda ta jest szczególnie zalecana przy bezpośredniej obróbce ścieków powstających po chromianowaniu powłok cynkowych lub kadmowych. W tym przypadku zanurzenie obrabianych części do kwaśnego roztworu redukującego Cr(VI) spowodowałoby zniszczenie wytworzonej na ich powierzchni powłoki chromianowej. Wadą metody redukcji podsiarczynem sodowym jest jego stosunkowo wysoka cena.

Opisany sposób chemicznej redukcji chromu siarczanem żelazawym może być prowadzony również w środowisku alkalicznym [3]. Czynnikiem redukującym jest wówczas wytrącający się w pierwszej chwili wodorotlenek żelazawy. Metoda ta znajduje zastosowanie przy unieszkodliwianiu ścieków cyjankowych z regeneracji wymienników anionitowych zawierających niewielkie ilości Cr(VI) oraz przy unieszkodliwianiu ścieków cyjankowych zawierających chrom sześciowartościowy, co zdarza się czasem w starych galwanizerniach o nieuporządkowanej gospodarce wodno-ściekowej. Cyjanki wówczas utleniają się przez chlorowanie, a następnie bez zmniejszania pH dodaje się FeSO₄ · 7H₂O w celu zredukowania chromu. Oczywiście, jak już wspomniano, powstają przy tym znaczne ilości osadu.

Ścieki kwaśne i alkaliczne

Unieszkodliwianie ścieków kwaśnych i alkalicznych polega na doprowadzeniu do wartości pH określonej przepisami (neutralizacja) i wytrąceniu metali w postaci trudno rozpuszczalnego osadu. Proces ten przeprowadza się najczęściej dla mieszaniny ścieków cyjankowych po utlenieniu w nich CN⁻ i ścieków chromowych po redukcji Cr(VI) wraz z innymi ściekami kwaśnymi i alkalicznymi z galwanizerni. W ten sposób wykorzystuje się wzajemną neutralizację ścieków. Neutralizacja końcowa połączonych strumieni ścieków ma następujące zalety w porównaniu z neutralizacją przeprowadzaną oddzielnie dla każdego strumienia ścieków: mniejsze zużycie reagentów, mniejsza ilość powstającego osadu, lepszy efekt wytrącenia metali ze ścieków, lepsze oddzielenie wodorotlenków metali — a więc lepszy efekt sklarowania ścieków, mniejsze zasolenie ścieków oczyszczonych, mniejsze wahania pH ścieków wypływających z oczyszczalni, łatwiejsza obsługa neutralizatora itp.

Neutralizacja ścieków rozcieńczonych powstających po płukaniu. Tylko w nielicznych przypadkach połączone strumienie ścieków mają odczyn alkaliczny; czynnikiem neutralizującym jest wówczas kwas, np. H₂SO₄. Najczęściej jednak ścieki poddawane neutralizacji końcowej mają odczyn kwaśny i dla ich zobojętnienia stosuje się alkalia — głównie wapno hydratyzowane dodawane w postaci wodnej zawiesiny (tzw. mleko wapienne) lub wodorotlenek sodowy. Znacznie rzadziej i jedynie w specjalnych przypadkach stosuje się tlenek wapnia (wapno palone), węglan wapniowy (wapniak), węglan sodowy, podwójny węglan wapnia i magnezu (dolomit) lub tlenek magnezu. Podstawowe reakcje chemiczne na przykładzie neutralizacji kwasu siarkowego można przedstawić w sposób następujący



Tak jak przy wyborze reduktora dla ścieków chromowych, tak i tutaj wybór środka neutralizującego uzależniony jest przede wszystkim od jego reaktywności, ceny oraz ilości i postaci tworzącego się osadu. W Polsce powszechnie używane jest mleko wapienne,

a rzadziej wodorotlenek sodowy. Różnica w działaniu wodorotlenków wapniowego i sodowego sprowadza się do różnych ilości powstającego osadu; przy zobojętnianiu mlekiem wapiennym takich kwasów, jak np. H₂SO₄, H₃PO₄ czy HF, powstają nierozpuszczalne sole wapniowe i jedynie HCl i HNO₃ wytwarzają sole rozpuszczalne. Przy użyciu natomiast wodorotlenku (lub węglanu) sodowego powstają dobrze rozpuszczalne sole sodowe wymienionych kwasów. Wynika z tego, że zastosowanie NaOH jest bardzo dogodnie ze względu na mniejszą ilość powstającego osadu, ale jednocześnie niebezpieczne z uwagi na znaczne zasolenie ścieków, a następnie wody w odbiorniku.

Teoretyczne zużycie różnych reagentów przy neutralizacji najczęściej spotykanych kwasów podano w tabl. 26-5. W praktyce ilości zużywane do neutralizacji przyjmują się ok. 10—20% większe od ilości stechiometrycznych.

Tablica 26-5. Teoretyczne zużycie reagentów przy neutralizacji najczęściej używanych kwasów (w przeliczeniu na 100 g kwasu)

Reagenty	Zobojętniany kwas				
	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄	HNO ₃	HF
	Zużycie reagentów, g				
NaOH	82-	110-	122-	64-	200-
Na ₂ CO ₃	108-	146-	162-	84-	265-
CaO	57+	77-	86+	44-	140+
Ca(OH) ₂	76+	101-	113+	59-	185+
CaCO ₃	103+	137-	153+	80-	250+
MgO	41-	55-	41+	46-	100+
- nie wytrąca się osad					
+, wytrąca się osad					

Mleko wapienne podobnie jak i związki sodowe należy dozować do ścieków tylko w ilości niezbędnej potrzebnej dla przebiegu neutralizacji. Przy zastosowaniu natomiast stałych związków zasadowych, jak np. węglanu wapniowego, niebezpieczeństwo przedozowania tego reagenta do ścieków nie istnieje, gdyż CaCO₃ rozpuszcza się tylko w roztworze kwaśnym i jego rozpuszczalność maleje w miarę zobojętniania roztworu. Używa się go jednak tylko do neutralizacji rozcieńczonych ścieków zawierających jedynie kwas solny lub azotowy, co w przypadku ścieków z galwanizerni zdarza się dość rzadko. Niekiedy jeszcze stosowany sposób neutralizacji polegający na przepuszczaniu ścieków przez złożo wypełnione dolomitami lub wapniakiem ma

bardzo ograniczoną skuteczność i w przypadku typowych ścieków z galwanizerni, zwłaszcza takich, które zawierają kwas siarkowy, nie należy go stosować.

Do ciągłej neutralizacji niezbyt kwaśnych ścieków o stosunkowo niedużej zawartości metali stosowane bywają związki magnezu, np. $Mg(OH)_2$ lub granulowany magnezyt $MgCO_3$.

Ścieki kwaśne z galwanizerni zawierają najczęściej kwas solny i siarkowy. Zawartość ich jest jednak zbyt mała, aby mógł być opłacalny odzysk kwasu, np. kwasu siarkowego, czy też solnego, który stosuje się na dużą skalę w wielkich trawalniach przemysłu hutniczego i metalowego. Najczęściej ścieki te neutralizuje się bądź też poddaje obróbce przy użyciu jonitów (str. 489). I tak np. metodą jonowymienną odzyskuje się drogi kwas fosforowy ze ścieków po elektropolerowaniu aluminium (str. 493).

Neutralizacja roztworów stężonych. Większość zużytych kąpeli potrawiennych i inne usuwane z galwanizerni stężone roztwory kwaśne i alkaliczne neutralizuje się łącznie ze ściekami po płukaniu. W tym celu roztwory te dozuje się w określonych ilościach do ścieków rozcieńczonych tak, aby nie spowodować przeciążenia neutralizatora i zaburzeń w jego pracy. Można je również wykorzystywać jako środek neutralizujący — w zależności od potrzeby — do zakwaszania bądź alkalizowania ścieków. Zużyte kąpiele do trawienia stali w roztworach kwasów solnego lub siarkowego bywają też z powodzeniem stosowane do obróbki niektórych trudnych do oczyszczenia ścieków, np. ścieków z bezprądowego osadzania miedzi lub z trawienia obwodów drukowanych w kąpielach amoniakalnych [7].

W niektórych przypadkach, zwłaszcza w małych galwanizerniach z niewielkimi urządzeniami oczyszczającymi, dogodniej jest zużyć roztwory stężone unieszkodliwiać oddzielnie, np. tak jak często postępuje się za granicą w centralnych oczyszczalniach dla ścieków stężonych lub w urządzeniach specjalnych [8].

W ostatnich latach coraz częściej stosuje się różne metody regeneracji zużytych kąpeli do trawienia, odtłuszczania i innych roztworów stężonych (str. 486).

Wytrącanie i wydzielanie metali ze ścieków. Podczas neutralizacji ścieków wytrącają się zawarte w nich metale na ogół w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. W tabl. 26-6 podano iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków metali najczęściej

występujących w ściekach oraz optymalne granice pH ich wytrącania [3]. Jak widać, wodorotlenki niektórych metali zaczynają wytrącać się już w kwaśnym środowisku (Fe, Al), podczas gdy inne wymagają odczynu alkalicznego (Ni, Cd).

Tablica 26-6. Iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków niektórych metali oraz optymalne granice pH ich wytrącania [3]

Kation	Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku	Optymalne granice pH wytrącania
Al^{3+}	$2 \cdot 10^{-32}$	5,0—8,0
Fe^{3+}	$3,8 \cdot 10^{-38}$	> 3,5
Fe^{2+}	$4,8 \cdot 10^{-16}$	> 7,5
Cr^{3+}	$3 \cdot 10^{-28}$	6,5—8,5
Cu^{2+}	$1,6 \cdot 10^{-19}$	> 7,5
Ni^{2+}	$1,5 \cdot 10^{-14}$	> 9,5
Zn^{2+}	$1,5 \cdot 10^{-17}$	8,5—10
Cd^{2+}	$6,0 \cdot 10^{-14}$	> 10

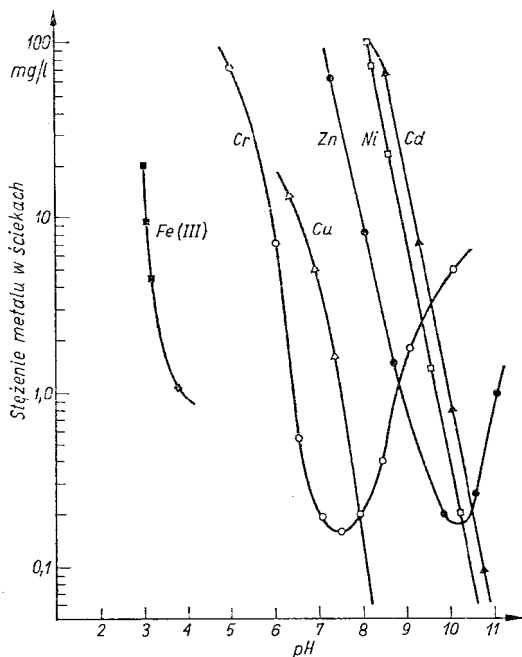
Na efekt wytrącania metali ze ścieków wpływa ponadto cały szereg innych czynników, jak skład i stężenie ścieków, rodzaj reagenta użytego do neutralizacji, czas reakcji, obecność różnych anionów, sposób dodawania reagenta, sposób i szybkość mieszania itp.

Dlatego też w praktyce efekt wytrącania wodorotlenków metali, wyrażany pozostałą ilością metalu w ściekach oczyszczonych, najczęściej nie pokrywa się z wartościami wynikającymi z ich iloczynów rozpuszczalności, ani też nie odpowiada zakresem pH określonym dla roztworów czystych, zawierających pojedyncze metale.

Na rysunku 26-5 przedstawiono krzywe wytrącania różnych metali roztworem wodorotlenku sodowego w warunkach zbliżonych do warunków, w jakich przeprowadza się proces neutralizacji ścieków [8].

Jak widać, optymalny zakres pH jest trudny do ustalenia i w zależności od rodzaju metali występujących w ściekach może wahać się od 7,5 do ponad 10.

Określając optymalny zakres pH przy wytrącaniu metali, należy brać pod uwagę również amfoteryczny charakter wodorotlenków niektórych metali — cynku i glinu. Wytrącające się w środowisku obojętnym nierozpuszczalne wodorotlenki $Zn(OH)_2$ i $Al(OH)_3$ w środowisku silnie alkalicznym tworzą roz-



Rys. 26-5. Orientacyjny przebieg wytrącania metali ze ścieków wodorotlenkiem sodowym [8]

puszczalne cynkany i gliniany. Stwierdzono [3], że w pewnych warunkach przy neutralizacji ścieków wodorotlenkiem sodowym podobnie zachowuje się również wodorotlenek chromowy $\text{Cr}(\text{OH})_3$, który w środowisku alkalicznym tworzy rozpuszczalne kompleksowe sole sodowe typu $[\text{Cr}(\text{OH})_{3+n}]^{n-}$. Przy użyciu wodorotlenku wapniowego zjawisko to nie występuje.

Na efekt wytrącania metali ze ścieków wpływa w dużym stopniu początkowe ich stężenie. Resztkowe stężenie metali w roztworze po neutralizacji na ogół zwiększa się ze wzrostem ich stężenia początkowego. Podobnie działa wzrost zasolenia ścieków, np. zwiększające się stężenie chlorków [3] oraz fosforanów i węglanów [9]. Na ogół przy neutralizacji roztworu o większym stężeniu metali wymagane jest przy wytrącaniu większe pH. Szczególnie dotyczy to stężonych roztworów niklu i cynku.

Dużą rolę odgrywa również wzajemne oddziaływanie strąconych wodorotlenków metali. Szczególnie obecność metali trójwartościowych (Fe, Al) polepsza efekt strącania ze ścieków metali dwuwartościowych. Dlatego też na ogół przy łącznym wytrącaniu wodorotlenków różnych metali i sedymentacji ścieków, efekt usuwania każdego z nich jest lep-

szy niż przy oczyszczaniu ścieków z zawartością 1, 2 lub 3 metali [9]. Przemawia to raz jeszcze na korzyść wspólnej neutralizacji końcowej ścieków ogólnych, na które składają się połączone ścieki zawierające różne metale.

Wodorotlenki metali wytrącane podczas neutralizacji ścieków usuwane są następnie najczęściej przez sedymentację. Całkowity stopień usunięcia metali ze ścieków zależy więc zarówno od stopnia ich wytrącenia z roztworu, jak i od sedymentacji wytrąconego osadu. Na szybkość zaś i efekt sedymentacji osadu wpływają warunki, w których prowadzi się wytrącanie, np. sposób dodawania środka neutralizującego, szybkość i sposób mieszania itp. Warunkami sprzyjającymi powstawaniu osadów dobrze opadających jest m.in. mały nadmiar czynnika wytrącającego i powolne jego dodawanie, duże rozcieńczenie roztworu, dobre mieszanie i podwyższona temperatura. Odgrywają tu rolę również procesy wtórne zachodzące w opadniętym osadzie, które mogą doprowadzać np. do wzrostu lub obniżenia rozpuszczalności wytrąconych wodorotlenków; stwierdzono znacznie większą rozpuszczalność świeżo wytrąconych wodorotlenków niż wodorotlenków w osadzie starym, zwłaszcza w wodzie o pH ok. 7 [3].

Wzrost pH ścieków polepsza na ogół szybkość opadania zawartych w nich wodorotlenków, a zwłaszcza zawieszin $\text{Ni}(\text{OH})_2$. W praktyce w celu dobrego oczyszczenia ścieków sedymentacja osadu powinna trwać co najmniej 4 h. Niektóre wodorotlenki bowiem opadają bardzo wolno. Szczególnie źle sedymentują zawiesziny $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pełne usunięcie żelaza ze ścieków wymaga utlenienia go do $\text{Fe}(\text{III})$, który w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_3$ łatwo i szybko opada.

W tabelicy 26-7 podano teoretyczne (stechiometryczne) zużycie różnych reagentów stosowanych do neutralizacji ścieków przy wytrącaniu metali najczęściej występujących w ściekach z galwanizerni. Ilości zużywane praktycznie są o ok. 10–20% większe.

Niekiedy w celu przyspieszenia sedymentacji ścieków stosuje się tzw. *flokulanty* pochodzenia mineralnego (jak np. krzemionka aktywna), organicznego (żelatyna, skrobia, pochodne celulozy) oraz syntetyczne. Te ostatnie stanowią rozpuszczalne w wodzie długocząsteczkowe cząsteczki o budowie liniowej otrzymane w wyniku polimeryzacji związków nienasyconych. Wśród flokulantów polimerycznych rozróżnia się wielkocząsteczkowe związki niejonowe oraz jonowe. Przy koagulacji wody i ścieków najszerze zastosowanie znalazły pochodne kwasu poliakrylowego, np.

Tablica 26-7. Teoretyczne zużycie reagentów przy wytrącaniu najczęściej spotykanych w ściekach metali (w przeliczeniu na 100 g metalu)

Reagenty	Wytrączany metal							
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Al ³⁺
	Zużycie reagentów, g							
NaOH	143	215	126	231	122	136	71	445
Na ₂ CO ₃	190	285	167	306	162	181	94	589
CaO	100	150	88	162	86	96	50	311
Ca(OH) ₂	132	199	117	213	114	126	66	412
MgO	72	108	63	116	62	69	36	224

poliakryloamid, oraz pochodne alkoholu poliwinylowego [10]. Flokulanty jonowe (polielektrolity) działają poprzez zobojętnianie ładunków elektrycznych, którymi obdarzone są koloidalne cząstki zawiesiny, umożliwiając ich koagulację. Flokulanty niejonowe natomiast mogą przyłączać się poprzez wiązania kowalencyjne lub poprzez mostki tlenowe. Bardzo istotne znaczenie ma również adsorpcja cząstek zawieszonych na łańcuchu polimerycznego flokulantu, co umożliwia łączenie się cząstek w większe, łatwiej opadające zespoły poprzez wytwarzanie mostków między cząstkami [8].

Stwierdzono m.in., że dodatek flokulantów (zwłaszcza preparatów o charakterze anionowym) przyspiesza znacznie kłaczkowanie i opadanie, zwiększa efekt sedimentacji osadu oraz ułatwia i polepsza odwadnianie powstającego osadu i jego własności filtracyjne [3, 9, 10].

Największą efektywność działania wykazują flokulanty w czasie pierwszych 10 min trwania sedimentacji i z czasem ich wpływ na przyspieszenie sedimentacji maleje [9]. Często, zwłaszcza w przypadku małej ilości zawiesziny, flokulanty polimeryczne stosuje się w połączeniu z konwencjonalnymi koagulantami mineralnymi, jak np. chlorek żelazowy czy siarczan glinowy. Odgrywają tu rolę przede wszystkim względy natury ekonomicznej [10]. Flokulanty polimeryczne są stosunkowo drogie, lecz stosuje się je w minimalnych ilościach, rzędu kilku g na 1 m³ ścieków.

Ze względu na złożony mechanizm działania flokulantów zastosowanie ich w technice oczyszczania ścieków należy dla każdego przypadku poprzedzić badaniami wykonywanymi w skali laboratoryjnej na rzeczywistych ściekach poddawanych obróbce. Z punktu widzenia praktycznego największe znaczenie ma ustalenie najlepszego typu flokulantu i jego optymalnej dawki dla danych ścieków oraz optymalnego zakresu pH. Istotny jest również sposób przyrządzania roboczego roztworu flo-

kulantu (zwykle stosuje się roztwory 0,1-proc. lub słabsze, przyrządzane 2-stopniowo) oraz sposób jego dozowania do ścieków i mieszania.

Z flokulantów syntetycznych produkcji krajowej najbardziej znane są preparaty poliakryloamidowe Rokrysol WF-1 (niejonowy), Rokrysol WF-2 (anionowy) i Rokrysol WF-3 (kationowy) produkcji Zakładów Rokita w Brzegu Dolnym oraz Gigtar produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie, z flokulantów zaś zagranicznych — poliakryloamidy Separan, Prosedim i inne oraz Magnafloc, Purifloc, Praestol, Polyfloc, Cat-Floc itp.

Coraz powszechniejsze stosowanie w ostatnich latach organicznych i nieorganicznych dodatków do kąpeli galwanicznych kompleksujących metale oraz tendencja do zastępowania kąpeli cyjankowych kąpielami zawierającymi inne związki kompleksotwórcze (np. amminowe) stwarza niebezpieczeństwo niepełnego usunięcia metali ze ścieków podczas ich konwencjonalnej obróbki chemicznej [3]. Spośród związków kompleksotwórczych występujących w obróbce powierzchniowej metali do najsilniej działających zalicza się związki amminowe, polifosforany, EDTA, etylenodwuaminę, trójetanolaminę (TEA), kwas nitrylotrójoctowy (NTA), glukoniany, kwas winowy i kwas cytrynowy. W skrajnych przypadkach występowania większych ilości tych związków konieczne jest zastosowanie specjalnych metod obróbki ścieków [3, 7], jak np. wytrącanie metali w postaci siarczków (str. 503), redukcja kompleksowych związków metali przy użyciu np. podsiarczynu sodowego lub hydrazyny, utlenianie tych związków, np. podchlorynem sodowym, czy też stosowanie metod elektrolitycznych lub specjalnych metod jonowymiennych (str. 493).

Odzysk metali ze ścieków. Do odzysku metali ze ścieków stosuje się najczęściej metody jonitowe, elektrolityczne, membranowe, a nie-

kiedy strąceniowe. Odzysk metali możliwy jest również przy obróbce ścieków metodami bezpośrednimi (str. 486). Poza metalami szlachetnymi najczęściej w grę wchodzi odzysk niklu, chromu, miedzi i kadmu.

Usuwanie niektórych anionów ze ścieków. Przy neutralizacji ścieków mlekiem wapiennym wytrąca się siarczan wapniowy (gips) o rozpuszczalności ok. 2 g CaSO_4 /l, co odpowiada ok. 1,4 g SO_4^{2-} /l. Tak więc skuteczne wytrącenie siarczanów może praktycznie występować jedynie przy neutralizacji roztworów o stężeniu siarczanów przekraczającym wyżej podaną wartość.

Fosforany wytrącają się w postaci CaHPO_4 o rozpuszczalności w przeliczeniu na jony PO_4^{3-} ok. 100 mg/l. Dopiero przy $\text{pH} > 10$ przechodzą w postać trudniej rozpuszczalną — rzędu kilku mg/l PO_4^{3-} [3]. Stosuje się niekiedy wytrącanie fosforanów w postaci trudno rozpuszczalnych fosforanów żelaza lub glinu.

Rozpuszczalność wytrącającego się fluorku wapniowego CaF_2 wynosi ok. 15 mg/l, tj. ok. 7,3 mg F⁻/l. W warunkach praktycznych jednak stężenia fluorków w roztworze znacznie przewyższają tę wartość i jedynie przy stosowaniu chlorku wapniowego CaCl_2 można osiągnąć stężenia rzędu 20 mg F⁻/l [3].

Inne możliwości zmniejszenia stężeń w ściekach anionów rozpuszczalnych i częściowo rozpuszczalnych poprzez regenerację stężonych roztworów technologicznych omówiono na str. 486.

Inne rodzaje ścieków

Oczyszczanie ścieków zawierających azotyny. W typowych ściekach z galwanizerni azotyny pochodzące z kąpeli do czernienia stali rzadko występują w takich ilościach, które wymagałyby zastosowania specjalnej obróbki unieszkodliwiającej. Niekiedy jednak przy dużym obciążeniu kąpeli do czernienia, lub gdy ścieki z galwanizerni łączone są ze ściekami z hartowni, zachodzi konieczność ich unieszkodliwienia. W zasadzie możliwe są tu do zastosowania dwie metody — utlenianie azotynów do azotanów oraz redukcja azotynów do wolnego azotu.

Pierwsza metoda, najczęściej stosowana w praktyce, polega na utlenianiu azotynów w środowisku kwaśnym (pH ok. 3) podchlorynem sodowym wg reakcji



Jeżeli ścieki, np. z hartowni, obok azotynów zawierają również cyjanki, to utlenia się je

wówczas normalnie przy $\text{pH} \geq 11$ (str. 469), a następnie po zmniejszeniu pH do ok. 3, utlenia się azotyny [3]. Wadą tego sposobu jest wzrost zawartości azotanów w oczyszczonych ściekach, a jak wiadomo, ich dopuszczalne stężenie w wodach naturalnych jest ściśle ograniczone (tabl. 26-1).

Stosowano również katalityczne utlenianie azotynów i cyjanków w ściekach na złożu wypełnionym węglem aktywnym oraz utlenianie azotynów przez napowietrzanie ścieków.

Z metod redukcyjnych stosuje się katalityczną redukcję azotynów mocznikiem lub kwasem amidosulfonowym (sulfaminowym) [8].

Oczyszczanie ścieków zawierających oleje i tłuszcze. Głównym źródłem tego typu ścieków są coraz bardziej rozpowszechniające się obecnie procesy emulsyjnego mycia i odtłuszczenia powierzchni metalowych w różnych etapach produkcji, np. po obróbce mechanicznej, po obróbce cieplnej, przed lub po konserwacji międzyoperacyjnej lub magazynowej, przed fosforanowaniem przygotowującym powierzchnie pod pokrycia malarskie i galwaniczne. Do ścieków tego typu przedostają się zarówno składniki kąpeli odtłuszczających — rozpuszczalniki organiczne i środki powierzchniowo czynne (detergenty), jak i zanieczyszczenia usuwane z mytych i odtłuszczanych powierzchni metalowych, tj. smary, ciężkie i lekkie oleje pozostałe po obróbce mechanicznej lub po konserwacji, resztki past polerskich, sole hartownicze i oleje z obróbki cieplnej oraz zanieczyszczenia stałe, np. materiały ścierne, piasek, opiłki, wióry, farby itp. W skład tego typu ścieków wchodzi często chłodziwa, oleje i smary z obróbki skrawaniem oraz resztki rozpuszczalników organicznych i pigmentów z procesów malowania w lakierniach.

Aczkolwiek w typowych ściekach z galwanizerni wszystkie wymienione zanieczyszczenia występują na ogół w stosunkowo nieznacznych ilościach, często w dużych zakładach przemysłowych ścieki tego typu stanowią czwarty strumień (obok ścieków cyjankowych, chromowych i kwaśno-alkalicznych), który odprowadzany jest z wydziałów obróbki powierzchniowej metali i poddawany oczyszczaniu.

Konieczność oczyszczania ścieków zawierających oleje, tłuszcze i inne substancje organiczne, a zwłaszcza syntetyczne substancje powierzchniowo czynne, wynika z ich szkodliwego działania na biocenozę wód powierzch-

niowych i efekt oczyszczania ścieków w oczyszczalniach miejskich. Dlatego też dopuszczalne stężenia olejów i tłuszczów oraz substancji powierzchniowo czynnych w odprowadzanych ściekach i w wodach naturalnych są ściśle limitowane (tabl. 26-1).

W wielu przypadkach stężenia olejów i tłuszczów w ściekach są tak małe, że ścieki nie wymagają oczyszczania lub wystarczy użyć do tego celu prostych urządzeń typu odolejaczy. Niekiedy jednak konieczne jest zastosowanie specjalnych metod obróbki. Zwarto bowiem w ściekach oleje, tłuszcze i rozpuszczalniki organiczne tworzą często emulsje olejowo-wodne, szczególnie trwałe w przypadku jednoczesnej obecności pewnych substancji powierzchniowo czynnych, tzw. emulgatorów. Do rozszczepiania emulsji olejowo-wodnych stosuje się następujące metody [3]:

1) *chemiczne* polegające na działaniu dodatków kwasu, soli mineralnych, koagulantów, flokulantów itp.;

2) *fizyczne* polegające na rozbijaniu emulsji wskutek adsorpcji lub pod działaniem pola elektrycznego;

3) *termiczne* — np. podgrzewanie, odparowanie lub spalanie;

4) *mechaniczne* — odwirowanie, ultrafiltracja, flotacja i elektroflotacja itp.

Najczęściej stosuje się rozbijanie emulsji olejowo-wodnych metodą koagulacji przy użyciu popularnych koagulantów, jak chlorek magnezowy, chlorek wapniowy, chlorek glinowy, chlorek żelazowy, siarczan glinowy, siarczan żelazawy, siarczan magnezowy itp. Ten właśnie sposób znalazł zastosowanie do oczyszczania ścieków z emulsyjnego odtłuszczenia metali w popularnych w kraju środkach myjących typu Emulsoli i Alkanoli, zawierających emulsje rozpuszczalników organicznych oraz olejów i tłuszczów w wodzie z dodatkiem anionowych i niejonowych substancji powierzchniowo czynnych [11, 12]. Szczególnie dobre działanie wykazują sole metali trójwartościowych, tj. żelaza i glinu. Często koagulanty stosuje się w połączeniu z odpowiednimi środkami adsorpcyjnymi oraz z termicznym unieszkodliwieniem wydzielonej fazy olejowej. Istnieje tu wiele opatentowanych metod wykorzystujących, np. preparat o nazwie handlowej B-18 produkcji firmy Degussa RFN, stanowiący odpowiednio spreparowaną krzemionkę aktywną w bardzo rozdrobnionej postaci [3].

Niekiedy dobre wyniki daje rozbijanie emulsji przez zakwaszenie w podwyższonej temperaturze. Do nowszych metod zalicza się sposoby oparte na odparowaniu fazy wodnej z emulsji przy użyciu wyparek o różnych

konstrukcjach oraz metody elektroflotacyjne [3].

W ostatnich latach do oczyszczania ścieków emulsyjnych coraz częściej stosuje się ultrafiltrację (str. 496). Przy prowadzonych pracach w tym zakresie w IMP stosowano urządzenie firmy Abcor-Dürr, RFN [13]. Stwierdzono m.in. pełną skuteczność ultrafiltracji do oczyszczania zużytych chłodziw oraz kąpeli do emulsyjnego mycia części metalowych. Prowadzone są prace nad regeneracją niektórych kąpeli odtłuszczających tą metodą oraz nad budową prototypu urządzenia do ultrafiltracji z membraną produkcji krajowej.

Oczyszczalnie ścieków z galwanizerni

Najczęściej stosowane konwencjonalne oczyszczanie ścieków metodami chemicznymi przeprowadza się zasadniczo w urządzeniach o działaniu okresowym oraz w urządzeniach o działaniu ciągłym.

W urządzeniach o działaniu okresowym ścieki w czasie unieszkodliwiania przetrzymywane są w zbiorniku reakcyjnym, przy czym poszczególne operacje mogą być zautomatyzowane bądź też przeprowadzane ręcznie. Przy unieszkodliwianiu w sposób ciągły, tzn. przy ciągłym przepływie ścieków przez zbiorniki reakcyjne, przeprowadzane operacje wymagają pełnej lub przynajmniej częściowej ich automatyzacji.

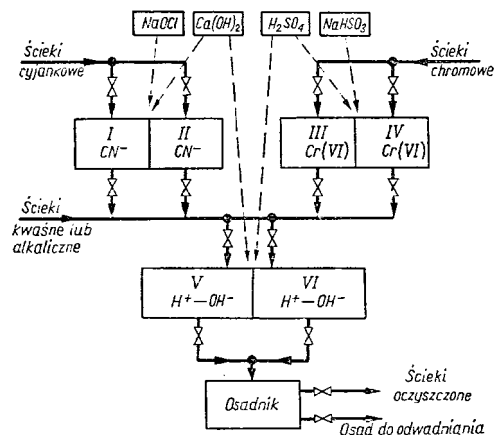
Wybór odpowiedniego sposobu zależy w każdym przypadku przede wszystkim od względów ekonomicznych. W krajach wysokouprzemysłowionych niewielkie zautomatyzowane oczyszczalnie o działaniu okresowym stosowane są zazwyczaj w galwanizerniach o małej lub najwyższej średniej wielkości. Małe zautomatyzowane urządzenia pracujące okresowo stosowane są również do celów specjalnych, np. do unieszkodliwiania roztworów po regeneracji jonitów i innych usuwanych przez galwanizernie roztworów stężonych. Natomiast oczyszczalnie ścieków działające w sposób ciągły i zautomatyzowany stosuje się przede wszystkim tam, gdzie powstają większe ilości ścieków, poczynając już nawet od kilku m³/h.

Odrębny sposób unieszkodliwiania ścieków stanowi tzw. bezpośrednia — stanowiskowa — obróbka ścieków w galwanizerni, tj. w miejscu ich powstawania (str. 586).

Neutralizatory o działaniu okresowym

Większość galwanizerni w kraju wyposażona jest w neutralizatory o działaniu okresowym. Urządzenia te stanowią wielokomorowe żel-

betowe zbiorniki pracujące okresowo, zlokalizowane pod ziemią lub częściowo zagłębione w ziemi. Schemat ideowy układu takiego neutralizatora przedstawiono na rys. 26-6. Na każdy rodzaj ścieków przewidziane są dwie komory — gdy jedna z nich pracuje, druga w tym czasie napełnia się



Rys. 26-6. Schemat ideowy okresowego neutralizatora ścieków

ściekami. Przy prawidłowej technologii unieszkodliwiania ścieki cyjankowe po chlorowaniu z komór I i II oraz ścieki chromowe po redukcji z komór III i IV łączy się ze ściekami kwaśnymi i alkalicznymi, a uzyskaną mieszaninę ścieków ogólnych poddaje się neutralizacji końcowej w zbiornikach V i VI. Taki układ strumieni ścieków zapewnia skuteczne ich unieszkodliwienie i neutralizację przy najmniejszym zużyciu reagentów, możliwe najmniejszej ilości powstającego osadu i najmniejszym stopniu zasolenia ścieków oczyszczonych oraz znacznie upraszcza obsługę neutralizatora (str. 474).

Ścieki ogólne po neutralizacji należą z neutralizatora kierować do osadnika w celu dokładnego ich sklarowania i oddzielenia osadu, który następnie trzeba odwodnić (str. 505).

Opisane neutralizatory wykazują jednak szereg wad, z których najważniejsze są często występujące przecieki do gruntu i trudności w ich usuwaniu. Jest to szczególnie niebezpieczne w przypadku nieszczelności komór reakcyjnych, do których wprowadzane są silnie agresywne i toksyczne ścieki surowe — kwaśne, chromowe i cyjankowe (przecieki z osadnika są już znacznie mniej groźne). Dlatego też od wielu lat istnieje w Polsce słusna tendencja budowania neutralizatorów w postaci stalowych wolno stojących zbiorni-

ków reakcyjnych o przekroju kołowym, zlokalizowanych naziemnie lub ustawionych w podpiwniczeniu. Zbiorniki takie mają w stosunku do zagłębionych w ziemi komór betonowych wiele zalet, jak np. lepszą szczelność, łatwe zlokalizowanie uszkodzeń i ich naprawę, niezależnienie od lokalnych warunków gruntowych itp. Często jednak wymagają ocieplenia. Podstawowy układ takich neutralizatorów jest taki sam jak na rys. 26-6.

Ze względów technologicznych mieszanie ścieków cyjankowych i chromowych podczas procesu ich obróbki w komorach (zbiornikach) reakcyjnych powinno odbywać się w sposób mechaniczny. Natomiast do mieszania połączonych strumieni ścieków podczas neutralizacji końcowej lepiej jest stosować sprężone powietrze. Intensywne napowietrzanie ścieków ułatwia całkowite utlenienie związków żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego.

Niestety, wiele z wybudowanych w kraju neutralizatorów ścieków, zwłaszcza dla małych galwanizerni, ma wiele bardzo poważnych usterek projektowych i konstrukcyjnych, które utrudniają lub zgoła uniemożliwiają zastosowanie prawidłowej technologii unieszkodliwiania ścieków i stawiają pod znakiem zapytania skuteczność tego procesu. Oprócz spotykanych jeszcze oczyszczalni, w których neutralizacja ścieków kwaśnych odbywa się w czasie ich przepływu przez złożo wypełnione dolomitom lub wapniakiem, co w ogóle nie nadaje się do obróbki ścieków z galwanizerni (str. 474), najczęstsze wady istniejących neutralizatorów są następujące:

- 1) brak wspólnej neutralizacji końcowej połączonych strumieni ścieków, tzn. każdy rodzaj ścieków unieszkodliwiany jest i neutralizowany do końca całkowicie oddzielnie;
- 2) brak osadnika, tj. oddzielanie osadu odbywa się bezpośrednio w zbiornikach reakcyjnych;
- 3) brak możliwości zagęszczania osadu;
- 4) mały stopień wykorzystania pojemności zbiorników reakcyjnych, będący często konsekwencją niewłaściwie zastosowanego grawitacyjnego splotu ścieków z galwanizerni;
- 5) wadliwie rozwiązany system mieszania ścieków itp.

Dodać należy jeszcze, że przewody doprowadzające ścieki do neutralizatora oraz przewody odpływowe wykonywane są bardzo często z nietrwałych, ulegających awariom i drogich rur kamionkowych. Niekiedy bywają stosowane nawet rury ze stali kwasoodpornej lub rury ołowiane. Ostatnio istnieją możliwości zastosowania nowoczesnych rozwiązań polega-

jących na użyciu rur z tworzyw sztucznych. Szczególnie dobrze nadają się do tego celu rury polietylenowe produkowane w kraju przez Zakłady Gamrat w Jaśle.

Znaczna większość istniejących w kraju neutralizatorów jest obsługiwana ręcznie, tj. po wykonaniu odpowiednich analiz chemicznych i ustaleniu koniecznego dodatku reagentów ręcznie otwiera się i zamyka zawory na przewodach doprowadzających reagenty, włącza mieszanie, a następnie po sprawdzeniu wyników obróbki ręcznie otwiera zawór na przewodzie wylotowym ze zbiornika lub ewentualnie włącza pompę opróżniającą zbiornik (str. 511).

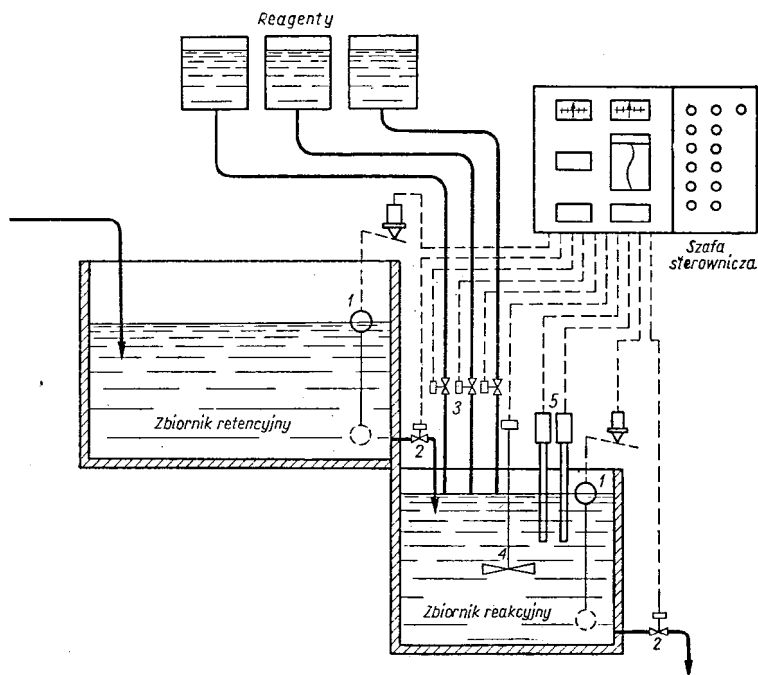
Komory lub zbiorniki reakcyjne neutralizatorów wyposażone są w różne urządzenia, np. w zbiorniki reagentów i dozowniki, zbiorniki na zużyte roztwory i kąpiele stężone, pompy, mieszadła mechaniczne, układy do mieszania sprężonym powietrzem, urządzenia stanowiące tzw. małą automatykę (np. wskaźniki poziomu, układy alarmowe — świetlne albo dźwiękowe).

Nowoczesne urządzenia o działaniu okresowym są często w pełni lub przynajmniej częściowo automatyzowane. Odpowiednia aparatura pomiarowa (str. 509) steruje w tym

przypadku zarówno zaworami na dopływie reagentów, jak i w sposób automatyczny kieruje napełnianiem i opróżnianiem zbiorników reakcyjnych. Kontrolę procesów obróbki ścieków prowadzi się przez ciągłą rejestrację wyników obróbki oraz za pomocą odpowiedniego systemu sygnałów alarmowych. Urządzenia tego typu stosowane są bardzo często w Szwajcarii, np. w małych galwanizerniach niewielkich zakładów przemysłu precyzyjnego. Niekiedy używane są one do obróbki ścieków zmieszanych, tj. zawierających zarówno cyjanki, azotyny jak i Cr(VI) (rys. 26-7). W jednym z zakładów przemysłowych koło Zürichu w urządzeniu tego typu, zbudowanym przez firmę szwajcarską Polymetron AG, ścieki napełniające automatycznie zbiornik reakcyjny poddawane są następującym procesom obróbki sterowanym automatycznie:

- 1) utlenianiu cyjanków podchlorynem sodowym przy $\text{pH} \geq 11$,
- 2) utlenianiu azotynów podchlorynem sodowym przy pH ok. 2,5,
- 3) redukcji Cr(VI) wodorosiarczynem sodowym przy pH ok. 2,5,
- 4) neutralizacji do pH ok. 8,5 wodorotlenkiem sodowym.

Jeden cykl obróbki ścieków trwa 1—1,5 h.



Rys. 26-7. Schemat wieloczynnościowego, zautomatyzowanego układu do okresowej obróbki ścieków (wg materiałów firmy Polymetron AG)

1 — wskaźnik, 2 — regulator poziomu, 3 — zawory elektromagnetyczne na dopływie reagentów, 4 — mieszadło, 5 — elektrody (sondy) pomiarowe

Pojemność zbiornika retencyjnego wynosi 64 m³, reakcyjnego — 18 m³, a komory osadowej, do której spływają zneutralizowane ścieki — ok. 80 m³.

Neutralizatory zautomatyzowane o działaniu ciągłym

W krajach wysokoprzemysłowych urządzenia o działaniu ciągłym wyparły już niemal całkowicie, zwłaszcza przy dużych ilościach ścieków, neutralizatory pracujące okresowo o obsłudze ręcznej. W Polsce ten typ neutralizatorów projektuje się i buduje w ostatnich latach coraz częściej. Procesy unieszkodliwiania i neutralizacji odbywają się tutaj przy ciągłym przepływie ścieków przez urządzenie i przy automatycznym dozowaniu niezbędnych reagentów, przez co zmniejsza się niezbędna pojemność zbiorników reakcyjnych. Czasem bywają również stosowane systemy półautomatyczne, polegające np. na ręcznie sterowanym dopływie reagentów wg wskazań odpowiednich przyrządów pomiarowych sprzężonych z sygnałami alarmowym (dźwiękowym lub świetlnym), bądź też systemy półciągłe, polegające np. na ciągłej obróbce chemicznej ścieków w przepływie w połączeniu z okresową sedimentacją i oddzieleniem osadu [8]. Schemat zautomatyzowanego neutralizatora ścieków o działaniu ciągłym przedstawiono na rys. 26-8.

Automatyzacja procesów unieszkodliwiania ścieków polega na pomiarze i regulacji pH reakcji zakwaszania, alkalizowania bądź zobojętniania oraz potencjału redoksy reakcji utleniania cyjanków i redukcji Cr(VI). W analogiczny sposób można kontrolować przebieg utleniania azotynów. Wykorzystuje się tu logarytmiczną zależność potencjału reakcji od stężenia jonów biorących w niej udział, sformułowaną w znanym wzorze Nernsta; pH reakcji zmienia się w zależności od zmian stężenia jonów wodorowych, potencjał redoksy zaś w zależności od zmian stężenia związków toksycznych (cyjanków, azotynów, chromu) lub stężenia reagentów (podchlorynu lub wodorosiarczynu). Regulacja polega więc na stałym utrzymywaniu takich wartości pH i potencjału redoksy poszczególnych reakcji unieszkodliwiania, które odpowiadają całkowitemu zakończeniu tych reakcji. Całość aparatury pomiarowo-regulacyjnej składa się z takich podstawowych elementów, jak

1) elektrody (sondy) pomiarowe, które w zależności od składu i stężenia ścieków wytwarzają odpowiednie impulsy elektryczne odpowiadające zmianom pH i potencjału redok-

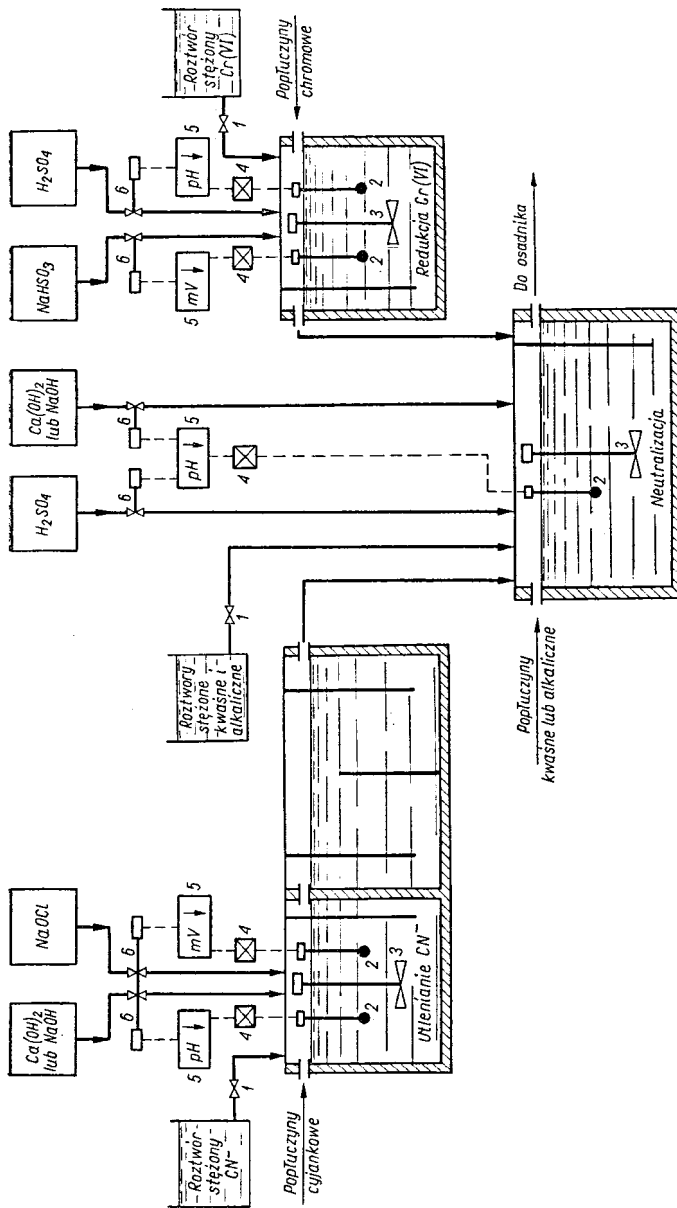
sy, zachodzącym w czasie reakcji unieszkodliwiania;

2) wzmacniacze przetwarzające te impulsy i sterujące według nich układem regulacyjnym;

3) układ regulacyjny sterujący zaworami elektromagnetycznymi lub pompami dozującymi konieczne reagenty, sprzęgnięty najczęściej z przyrządem wskazującym i rejestrującym.

Całość instalacji uzupełniana jest na ogół układem alarmowym, blokującym w niektórych przypadkach odpływ ścieków z neutralizatora, układem automatycznego sterowania pompami i zaworami na dopływie ścieków do poszczególnych zbiorników reakcyjnych oraz mieszadłami, automatycznymi lub ręcznymi dozownikami roztworów stężonych, urządzeniem do końcowej kontroli jakości ścieków oczyszczonych wypływających z neutralizatora itp.

Zasadniczy schemat technologiczny neutralizatora przepływowego (rys. 26-8) jest analogiczny do poprzednio opisanego schematu neutralizatora okresowego (rys. 26-6). Ścieki cyjankowe wpływają do zbiornika reakcyjnego, gdzie układ pomiarowo-regulacyjny steruje dodatkami alkaliów i podchlorynu. W oddzielnym zbiorniku na analogicznej zasadzie odbywa się ciągła obróbka ścieków chromowych przez automatyczne dozowanie roztworów H₂SO₄ i reduktora (np. NaHSO₃). Oba strumienie ścieków po usunięciu cyjanków i chromu Cr(VI) spływają następnie do zbiornika neutralizacyjnego, gdzie łączone są ze ściekami kwaśno-alkalicznymi i poddawane neutralizacji końcowej (dozowanie alkaliów lub kwasu), a następnie odprowadzane do osadnika. Najczęściej zbiornik reakcyjny dla ścieków cyjankowych jest dwuczęściowy, bądź też budowane są dwa takie zbiorniki, przez które kolejno przepływają ścieki. Chodzi tu bowiem o przedłużenie tzw. czasu przetrzymania ścieków w zbiorniku tak długo, aż reakcja utleniania cyjanków zostanie całkowicie zakończona i ścieki połączy się z innymi ściekami. Jest to szczególnie ważne w przypadku obecności w ściekach cyjanków kompleksowych np. miedzi (str. 469). W neutralizatorach tego typu ścieki cyjankowe najczęściej przetrzymuje się 30—60 min. Ponieważ redukcja Cr(VI) w odpowiednich warunkach pH przebiega bardzo szybko, dla ścieków chromowych przyjmuje się na ogół czas przetrzymywania 15—20 min i stosuje najczęściej pojedynczy zbiornik reakcyjny. Podobnie jest rozwiązywany proces neutralizacji końcowej połączonych ścieków, z tym że

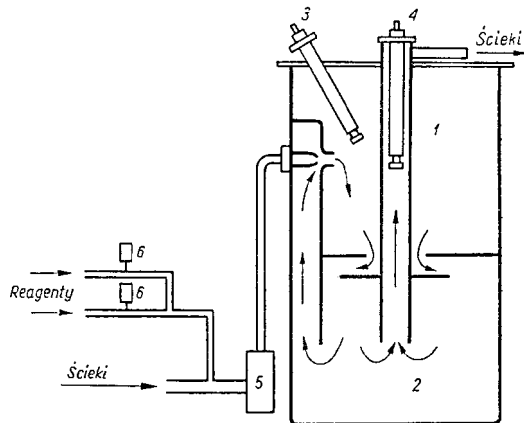


Rys. 26-8. Schemat automatyzowanego neutralizatora o działaniu ciągłym

1 — zawory elektromagnetyczne lub ręczne, 2 — elektrody pomiarowe, 3 — mieszadła, 4 — wzmacniacze, 5 — regulatory i wskaźniki, 6 — zawory elektromagnetyczne na dopływie reagentów

niekiedy dostawiany bywa dodatkowy zbiornik do wstępnego wymieszania strumieni ścieków dopływających. Istnieje wiele możliwości i za granicą poszczególne firmy specjalistyczne stosują różne rozwiązania konstrukcyjne takich neutralizatorów.

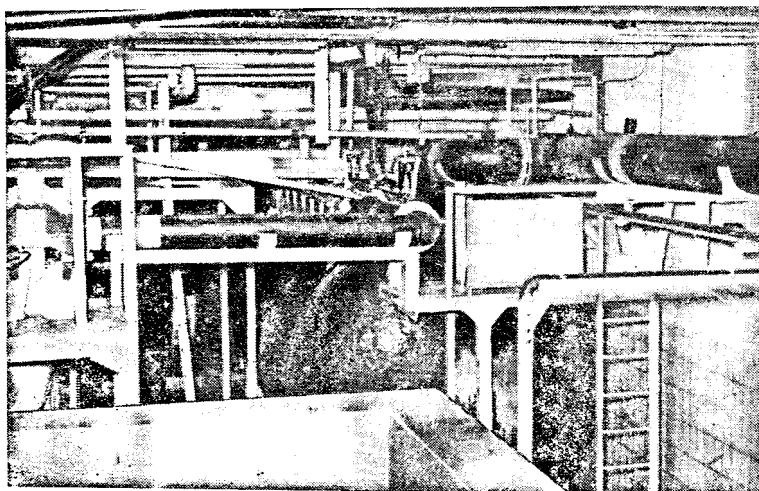
Obróbka ścieków w sposób ciągły w przepływie wymaga intensyfikacji stosowanych przy tym chemicznych procesów unieszkodliwiania. Od szybkości ich przebiegu zależy bowiem głównie konieczny czas przebywania ścieków w zbiornikach reakcyjnych, warunkujący wielkość tych zbiorników. Na niezbędny czas trwania każdego chemicznego procesu obróbki ścieków składa się czas dokładnego wymieszania ich z reagentami, czas przebiegu reakcji chemicznej oraz czas potrzebny na zadziałanie przyrządów regulacyjnych. Skrócenie czasu skutecznego i szybkiego wymieszania ścieków może wydatnie przyczynić się do skrócenia czasu trwania całego procesu i zmniejszenia gabarytów zbiorników reakcyjnych. W tym celu stosuje się niekiedy np. dodawanie reagentów do ścieków przed zbiornikiem reakcyjnym, co w połączeniu z odpowiednim rozmieszczeniem elektrod pomiarowych może spowodować szybsze wymieszanie ścieków. Najskuteczniejsze jest jednak zastosowanie coraz bardziej popularnych za granicą tzw. *szybkich reaktorów* [3], które dzięki specjalnej konstrukcji umożliwiają wydatne skrócenie czasu wymieszania ścieków z reagentami. Odznaczają się one ponadto znaczną elastycznością wobec zmiennych warunków procesu obróbki. Na rys. 26-9 przedstawiono schemat takiego reaktora według projektu firmy zachodnioniemieckiej Fried-



Rys. 26-9. Schemat tzw. „szybkiego reaktora” do obróbki ścieków typu FAV (Friedrichsfelder Abwasser- und Verfahrenstechnik GmbH — RFN) 1 — właściwa część reakcyjna, 2 — część poreakcyjna, 3 — elektroda (sonda) sterująca, 4 — elektroda (sonda) końcowa, 5 — pompa, 6 — zawory elektromagnetyczne na dopływie reagentów

richsfelder Abwasser und Verfahrenstechnik [3].

Na rysunku 26-10 przedstawiono fragment zautomatyzowanej oczyszczalni ścieków w Wytwórni Łożysk Ślizgowych PZL-Bimet w Gdańsku, zbudowanej przez firmę Dr C. Otto RFN. Oczyszczalnia ta charakteryzuje się m. in. 4-kondygnacyjnym rozmieszczeniem głównych swych elementów; w podpiwniczeniu zlokalizowane są poziome cylindryczne zbiorniki reakcyjne (z tworzywa sztucznego) oraz zbiornik do wstępnego zagęszczania osadu, na parterze — dozowniki reagentów, na I pię-



Rys. 26-10. Fragment zautomatyzowanej oczyszczalni ścieków o działaniu ciągłym, zbudowanej przez firmę Dr C. Otto w Wytwórni Łożysk Ślizgowych PZL-Bimet w Gdańsku

Tablica 26-8. Informacyjne zestawienie typowych urządzeń zbiornikowych prod. ZUGIL-Wieluń do oczyszczania ścieków

Nazwa	Główne przeznaczenie	Kształt	Wielkości typowe m ³	Orientacyjne gabaryty ϕ — średnica l — długość a — szerokość h — wysokość m	Rodzaj wykładziny 1 — malarska, 2 — PCW, 3 — guma
1	2	3	4	5	6
Mieszalnik (z 1 mieszadłem)	przygotowanie i dozowanie roztworów reagentów	cylindryczny	0,25—2,0	ϕ — 1,0—1,8 h — 1,8—2,5	1,2,3
Komora reakcyjna (z 1 mieszadłem)	obróbka ścieków w sposób okresowy		2—25	ϕ — 1,8—3,3 h — 2,5—5,9	
Komora reakcyjna przepływowa (z 1 mieszadłem)	obróbka ścieków w sposób przepływowy	prostokątny	1—25	l — 1,7—4,7 a — 0,9—2,7 h — 2,0—3,3	2
Komora reakcyjna (z 2 mieszadłami)	neutralizacja roztworów stężonych		6,3—30	l — 3,7—4,7 a — 1,7—3,2 h^* — 2,5—3,7	
Komora reakcyjno-retencyjna (z 1 mieszadłem)	korekta roztworów do płukania chemicznego w obiegu recykulacyjnym				
Zbiornik magazynowy	magazynowanie ścieków, roztworów stężonych i roztworów reagentów	cylindryczny pionowy	4—25	ϕ — 1,8—3,6 h — 2,7—4,6	1,2,3
		cylindryczny poziomy		ϕ — 1,7—2,7 l — 2,7—5,1	
Zbiornik retencyjny	retencja roztworów do płukania chemicznego w obiegu recykulacyjnym	prostokątny	6,3—30	l — 3,7—4,7 a — 1,7—3,2 h — 1,9—2,9	2
Zbiornik pośredni	zbiornik zasilający pompy		1,0—6,3	l — 1,7—3,7 a — 0,9—2,2 h — 1,4	
Zbiornik filtracyjny	starzenie i grawitacyjna filtracja osadu		10—20	l — 3,2—6,3 a — 1,7—1,8 h — 2,9—3,0	
Osadnik przepływowy	oddzielanie osadu	cylindryczny pionowy	25	ϕ — 3,2 h — 5,1	
Odtłuszczownik	usuwanie olejów i tłuszczów	prostokątny	2,5—6,3	l — 2,5—3,7 a — 1,3—2,2 h — 1,4	2
Kolumna jonitowa	demineralizacja wody i ścieków (wydajność 2—90 m ³ /h)	cylindryczny	0,6—10	ϕ — 0,6—2,0 h — 3,5—5,0	3
Kolumna filtracyjna	filtracja wody i ścieków na złożu piaszkowym lub węglowym (wydajność 4—50 m ³ /h)		1,5—7	ϕ — 1,0—2,0 h — 3,7—4,2	
Odgazowywacz	usuwanie CO ₂ przy demineralizacji wody (wydajność 20—80 m ³ /h)		2,8—5	ϕ — 1,7—2,3 h — 5,5—6,1	
Przeñośny zestaw do demineralizacji wody	demineralizacja wody metodą wymiany jonowej (wydajność 1 i 2 m ³ /h)	cylindryczny (2 lub 4 kolumny)	obj. jonitów 104 lub 208 1	l — 1,0—1,9 a — 0,6 h — 1,7	wykonanie z tworzywa sztucznego (kolumny)

trze — bębnowy filtr próżniowy i szafa stero-wnicza, na II piętrze zaś — 2-częściowy pionowy osadnik, którego dolne części lejowe usytuowane są na wysokości parteru. Przepustowość oczyszczalni wynosi ok. 60 m³/h.

W Polsce typowe urządzenie zbiornikowe do oczyszczania ścieków z obróbki powierzchniowej metali — zarówno w sposób okresowy, ciągły, jak i innymi metodami — produkują Zakłady Urządzeń Galwanicznych i Lakierniczych w Wieluniu (tabl. 26-8).

Oczyszczalnie automatyczne o ciągłej obróbce ścieków mają wiele zalet, z których do głównych zalicza się zredukowanie do minimum pracy ludzkiej, dużą wydajność, optymalne zużycie reagentów oraz pewność działania. Wadą ich jest jednak stosunkowo wysoki koszt inwestycyjny, związany z użyciem drogiej aparatury pomiarowo-kontrolnej i sterującej. Być może, że dla małych i średnich galwanizerni rozwiązanie optymalne stanowią będą w przyszłości niewielkie urządzenia, tzw. zablokowane (ang. packaged units), które po zainstalowaniu w galwanizerni zapewniają skuteczną obróbkę ścieków bez potrzeby projektowania i budowania stałych urządzeń oczyszczających. Urządzenia zablokowane z ciągłą obróbką ścieków w przepływie produkowane są przez wiele firm europejskich, m.in. przez Zakłady Kovofiniš, ČSRS (tzw. system Medard). Te ostatnie urządzenia budowane są w kilku wielkościach typowych o wydajnościach 5—20 m³ ścieków/h.

C. Niekonwencjonalne metody oczyszczania ścieków, regeneracji kąpeli i odzysku surowców

Oczyszczanie ścieków metodami tzw. bezpośrednimi

Metoda zintegrowana (metoda Lancy). Sposób ten zastosowano w Stanach Zjednoczonych z początkiem lat 50-tych, a następnie rozpowszechnił się również w Europie, głównie w Anglii. Polega on na zastąpieniu pierwszego płukania wodnego po zasadniczych procesach obróbki powierzchniowej płukaniem chemicznym [14], przy czym unieszkodliwiane są wnoszone tam na wyrobach roztwory i kąpiele technologiczne. Tak więc wszystkie procesy unieszkodliwiania i neutralizacji odbywają się bezpośrednio w linii obróbki powierzchniowej. Odpowiednie roztwory do unieszkodliwiania ścieków znajdują się w zamkniętym obiegu pomiędzy płuczkami che-

micznymi a zbiornikami wyrównawczymi zlokalizowanymi najczęściej w podpiwniczeniu galwanizerni. W zbiornikach wyrównawczych dokonuje się niezbędnego uzupełnienia składu roztworu oraz następuje oddzielanie wytrąconego osadu metali. Tak więc zbiorniki wyrównawcze dzięki swej znacznej pojemności zabezpieczają obieg przed zmianami stężenia roztworów unieszkodliwiających, a jednocześnie spełniają rolę osadników. Dzięki takiemu rozwiązaniu procesów unieszkodliwiania ścieków metoda Lancy ma kilka podstawowych cech odróżniających ją od konwencjonalnego systemu obróbki ścieków, a mianowicie

1) reakcje unieszkodliwiania przebiegają pomiędzy stężonym roztworem kąpeli, przenoszonym na powierzchnię wyrobów, a roztworem unieszkodliwiającym bez potrzeby rozcieńczenia wodą; wpływa to korzystnie zarówno na przebieg reakcji chemicznych, jak i na postać wytrąconego osadu;

2) roztwory unieszkodliwiające mają zawsze stały, regulowany, nadmiar reagentów, który jednak nie jest tracony (jak w systemie tradycyjnym), lecz znajduje się w ciągłym obiegu; nadmiar reagentów sprzyja szybszemu i całkowitemu przebiegowi reakcji unieszkodliwiania;

3) roztwory unieszkodliwiające wymieniane są raz na kilka miesięcy, zapewniony jest więc bardzo długi czas reakcji potrzebny np. dla utlenienia niektórych cyjanów kompleksowych i sprzyjający zagęszczeniu osadu;

4) reakcje chemiczne zachodzące podczas zanurzania wyrobów w roztworach unieszkodliwiających polepszają efekt ich wypłukania, tj. usunięcia z ich powierzchni resztek kąpeli galwanicznych [15].

Po zanurzeniu w płucze chemicznej wyroby przenieszone są i płukane w płuczkach wodnych. Tak więc do wody płuczacej przedostają się w zasadzie tylko pewne ilości roztworów unieszkodliwiających i jedynie ślady substancji toksycznych pochodzących z kąpeli galwanicznych. Dlatego też woda płuczaca odpływająca z urządzenia odznacza się dużą czystością i po korekcie pH oraz składowaniu może być zwracana do obiegu. Możliwe jest osiągnięcie w ten sposób 80—90% odzysku wody [14]. Wprowadzenie 10—20% wody świeżej ma na celu zazwyczaj utrzymanie stężenia rozpuszczonych soli w wodzie obiegowej na poziomie nie przekraczającym 300 mg/l. Najczęściej osiągane maksymalne stężenia (mg/l) zanieczyszczeń w odprowadzanych ściekach, tj. w wodzie płuczacej są następujące [3]:

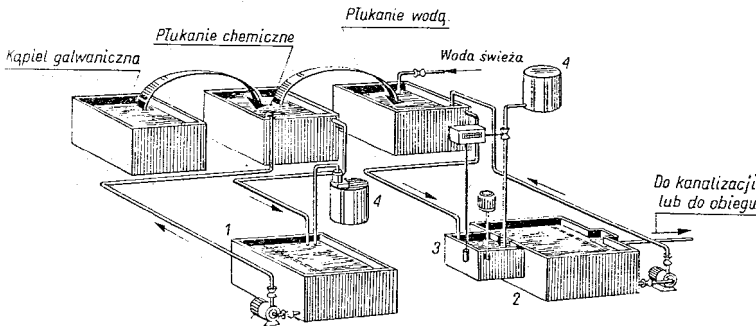
cyjanki	0,05—0,1
chrom — łącznie Cr(VI) i Cr(III)	0,05
miedź	0,1—0,2
inne metale (np. Ni, Zn, Cd)	po 0,1
zawiesiny	1—15

Na rysunku 26-11 przedstawiono w sposób poglądowy schemat bezpośredniej obróbki ścieków po jednej z kąpeli galwanicznych (wg materiałów firmy Lancy Lab. Ltd.). Każdy rodzaj roztworu unieszkodliwiającego ma własny układ obiegowy ze zbiornikiem wyrównawczym, natomiast zbiornik (klarownik)

nocześnie następuje wytrącenie osadu metali (Cu, Zn, Cd).

W przypadku kąpeli zawierającej Cr(VI) po ewentualnym płukaniu odzyskowym stosuje się płukanie chemiczne, które może być prowadzone dwoma sposobami

1) płukanie w roztworze Chrom I zawierającym wodorosiarczyn sodowy o pH ok. 2,5—3,5 (redukcja Cr(VI)), a bezpośrednio po tym w roztworze Chrom II zawierającym alkalia, np. Na_2CO_3 (wytrącenie chromu), często z dodatkiem hydrazyny dla zredukowania resztek Cr(VI); sposób ten stosuje się głównie po kąpielach do chromowania;



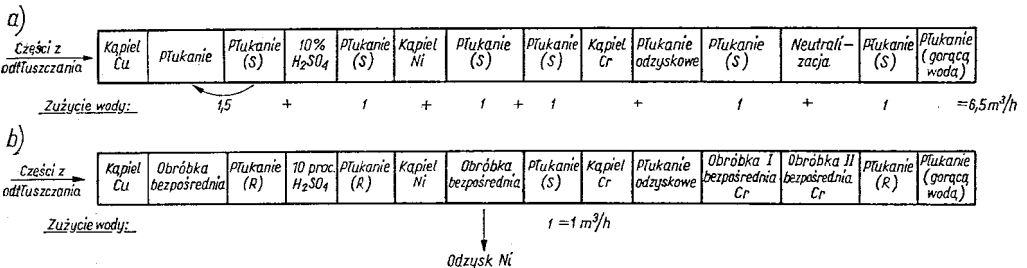
Rys. 26-11. Schemat bezpośredniej obróbki ścieków tzw. metodą Lancy (wg materiałów firmy Lancy Lab.) 1 — zbiornik wyrównawczy, 2 — klarownik wody płuczacej, 3 — urządzenie do korekty pH, 4 — dozownik reagentów

do obiegu wody płuczacej jest wspólny dla wszystkich płuczek wodnych. Na rys. 26-12 przedstawiono konwencjonalny układ linii do osadzania powłok Cu-Ni-Cr oraz tę samą linię wyposażoną w płuczki chemiczne do bezpośredniej obróbki ścieków wraz z obiegiem wody płuczacej [14].

W metodzie Lancy cyjanki unieszkodliwiane są przez utlenianie, przy pH ok. 11 w roztworze podchlorynu sodowego o stężeniu chloru czynnego 0,3—1,5 g/l. Stężenie to utrzymuje się przez uzupełnianie roztworu podchlorynem lub płynnym chlorem. Jony cyjankowe utleniane są do cyjanianów, a następnie wobec nadmiaru utleniacza i długiego czasu reakcji — do dwutlenku węgla i azotu. Jed-

2) płukanie w roztworze alkalicznym (pH ok. 7,5—9,0) zawierającym węglan sodowy i czynnik redukujący, np. hydrazynę lub podsiarczyn sodowy (str. 473); sposób ten stosuje się po chromianowaniu powłok cynkowych i kadmowych, anodowaniu w kwasie chromowym, chromowaniu Al i Mg itp.

Po kąpielach kwaśnych i alkalicznych nie zawierających ani cyjanków, ani Cr(VI) stosuje się odpowiednio alkaliczne lub kwaśne roztwory neutralizujące. Często w celu wytrącenia metalu w postaci ułatwiającej jego oddzielenie przez sedimentację, a następnie odzysk, stosuje się specjalne sposoby, jak np. po kwaśnych kąpielach do miedziowania — płukanie w alkalicznym roztworze zawierają-



Rys. 26-12. Typowy układ linii galwanicznej do nakładania powłok miedź-nikiel-chrom [14]: a) układ konwencjonalny, b) układ z bezpośrednią obróbką ścieków i obiegiem wody płuczacej S — woda surowa, R — woda recykulowana

cym czynnik redukujący, np. hydrazynę, lub też w gorącym roztworze (ok. 60°C) NaOH. Można tym sposobem uzyskać osad, który po wysuszeniu w temp. 110°C zawiera ok. 50% miedzi. Stosowany jest także odzysk niklu wytrącanego w postaci osadu NiCO₃ oraz innych metali, co w metodzie Lancy jest szczególnie ułatwione przez prowadzenie oddzielnej obróbki unieszkodliwiającej dla każdej kąpieli galwanicznej. Stosuje się tu również odzysk elektrolityczny takich metali, jak złoto, srebro, cyna, miedź i in.

W oczyszczalniach ścieków tego typu okresowo usuwane roztwory stężone i zużyte kąpiele oraz roztwory rozlane na podłogę galwanizerni zbiera się w oddzielnych zbiornikach i co pewien czas unieszkodliwia chemicznie w sposób konwencjonalny. Wytworzony osad wraz z osadem usuwanym przy okresowym oczyszczaniu zbiorników wyrównawczych dla roztworów unieszkodliwiających odwadniany jest zazwyczaj w zbiornikach osadowych o półprzepuszczalnych ściankach lub z przegrodami filtracyjnymi.

Zaletą oczyszczania ścieków metodą Lancy jest jej stosunkowo łatwa adaptacja do indywidualnych warunków istniejących w galwanizerni. Do innych zalet tego sposobu zalicza się niskie koszty eksploatacyjne (m.in. dzięki małemu zużyciu reagentów), łatwą kontrolę, niskie koszty laboratoryjne, małą pracochłonność obsługi, ograniczającą się w zasadzie do prostej kontroli stężenia roztworów unieszkodliwiających oraz okresowego opróżniania zbiorników wyrównawczych, wysoki stopień oczyszczenia odprowadzanych ścieków itp.

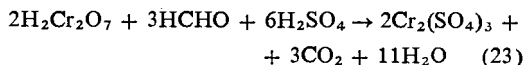
W Polsce istnieje kilkanaście oczyszczalni ścieków z galwanizerni, w których zastosowana jest metoda Lancy.

Metoda FKJA. W IMP opracowano i opatentowano¹⁾ metodę FKJA bezpośredniej obróbki stężonych roztworów cyjankowych i chromowych z jednoczesnym odzyskiem zawartych w nich metali. W metodzie tej zastosowano preparat chemiczny zawierający formaldehyd o nazwie handlowej Preparat FKJ-72 oraz urządzenia LAFT o specjalnej konstrukcji [16, 17].

Metoda FKJA jest stosowana jako bezpośrednie płukanie chemiczne po poszczególnych procesach galwanicznych prowadzonych w roztworach cyjankowych i chromowych. Może być również zastosowana do unieszkodli-

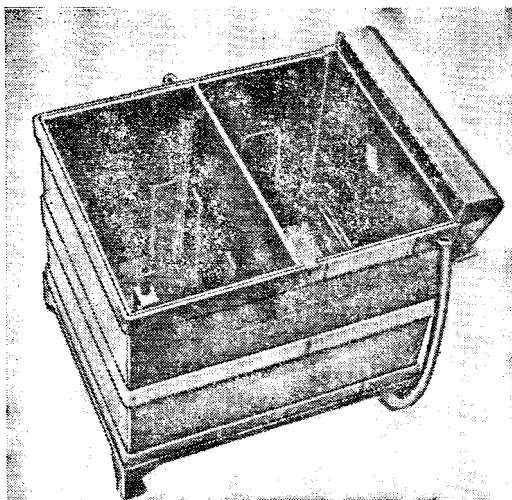
dliwiania zużytych stężonych roztworów i kąpieli galwanicznych — cyjankowych i chromowych.

Reakcję redukcji chromu tą metodą można przedstawić następująco



Podczas płukania wyrobów w Preparacie FKJ-72 następuje pełny rozkład cyjanków, redukcja chromu Cr(VI) i wytrącenie metali. Tak więc wyroby płukane następnie w płuczkach wodnych nie zanieczyszczają już ścieków tymi substancjami. Produktami końcowymi reakcji unieszkodliwiania cyjanków są głównie nietoksyczne związki organiczne typu urotropiny oraz wytrącony osad metali. Ponieważ osad ten wytrąca się w postaci metalicznej (srebro i miedź) lub w postaci tlenku bądź wodorotlenku (cynk, kadm) oraz łatwo i szybko sedimentuje, może być łatwo odzyskiwany i zwracany do procesu technologicznego lub sprzedawany jako surowiec wtórny.

Odzyskiwanie cennych metali, co jest podstawową zaletą metody FKJA, ułatwione jest przez odpowiednią konstrukcję i oprzyrządowanie urządzeń typu LAFT. Urządzenia te wyposażone są bowiem w wyjmowane perforowane kosze filtracyjne lub kasety, w których gromadzi się wytrącony osad metalu i okresowo, po przemyciu wodą i odsączeniu, jest z nich wyjmowany (rys. 26-13). Dzięki prostocie metody i stosowanych urządzeń jej koszty inwestycyjne i eksploatacyjne są bardzo niskie.



Rys. 26-13. Urządzenie LAFT-2A do bezpośredniej obróbki ścieków tzw. metodą FKJA

¹⁾ Patenty: 79109, PL; 89567, PL; 89568, PL; 89944, PL; 90423, PL; 90800, PL; 111516, PL; 4157942, US; 4171255, US; 2702085, RFN; 1556240, GB; 2343811, FR.

Preparat FKJ-72 jest dostarczany przez IMP, urządzenia LAFT zaś są produkowane przez ZUGiL-Wieluń w różnych wielkościach i układach technologicznych połączeń ze zmodyfikowanymi płuczkami wodnymi — w zależności od potrzeb galwanizerni. Urządzenia te pracują już w ok. 40 galwanizerniach na terenie kraju.

W ostatnich latach w IMP opracowano nowe preparaty chemiczne zawierające m.in. wodę utlenioną i borowodorki. Preparat zawierający borowodorki służy do wytrącania i odzyskiwania metali pochodzących z kąpieli kwaśnych np. do niklowania, złocenia, rodowania, palladowania. W niektórych przypadkach do filtracji odzyskiwanego osadu metali stosuje się filtry dynamiczne (str. 565).

Inne metody bezpośrednie. Uproszczonym sposobem bezpośredniego, stanowiskowego unieszkodliwiania ścieków jest płukanie w tzw. płuczko-filtrach o specjalnej konstrukcji wg patentu 81108, PL.

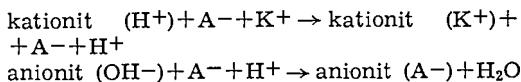
Nieco odmienną metodą, ale dającą podobne efekty odzysku wody i metali jak w metodzie Lancy, jest tzw. *recyrkulacja stercowana* (controlled recirculation system).

Zastosowanie metod wymiany jonowej

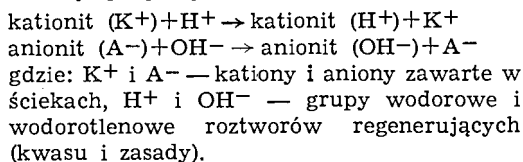
Oczyszczanie ścieków z odzyskiem wody. Oczyszczanie ścieków z płukania w galwanizerni na jonitach [3, 18, 19] polega w najprostszym przypadku na kolejnym przepuszczeniu ich przez kolumnę wypełnioną kationitem, a następnie przez kolumnę wypełnioną anionitem. Kolejność taka uwarunkowana jest składem ścieków, tj. obecnością w nich kationów metali. Wprowadzenie takich ścieków na kolumnę z anionitem spowodowałoby ich alkalizację, a więc wytrącenie na złożu jonitowym trudno rozpuszczalnych wodorotlenków metali.

Procesy wymiany jonowej zachodzące na obydwu jonitach można schematycznie przedstawić następująco:

Reakcja wymiany jonowej



Reakcja przy regeneracji jonitów



Podczas przepływu ścieków kolejno przez kolumnę z kationitem, a następnie z anionitem następuje ich demineralizacja.

Okresowa regeneracja jonitów usuwa zasorbowane na złożach jonowe zanieczyszczenia ścieków, powodując zgromadzenie ich w postaci stosunkowo stężonych roztworów poregeneracyjnych oraz przywraca jonitom ich pierwotną zdolność wymienną.

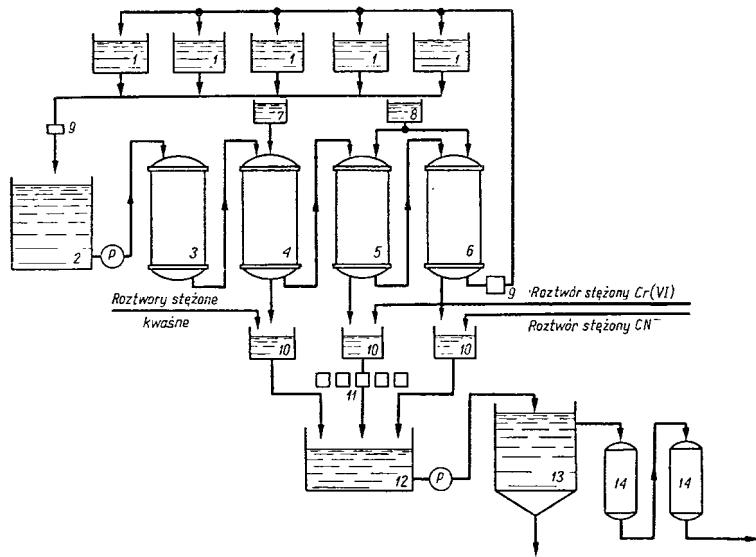
Unieszkodliwianie toksycznych anionów i kationów znajdujących się w roztworach poregeneracyjnych odbywa się metodą konwencjonalną przez utlenienie cyjanków, redukcję chromu Cr(VI), neutralizację i oddzielenie osadu. Obróbkę tę prowadzi się najczęściej w małym automatycznym neutralizatorze o działaniu okresowym.

Różnica w oczyszczaniu ścieków metodą wymiany jonowej i metodą tradycyjną sprowadza się więc do tego, że roztwory poregeneracyjne są znacznie bardziej stężone od ścieków z płukania, a objętość ich jest wielokrotnie mniejsza. Umożliwia to znaczne zmniejszenie wymiarów neutralizatora chemicznego dla roztworów poregeneracyjnych, a ponadto ułatwia przebieg niektórych operacji oczyszczających, jak np. wytrącanie i oddzielanie metali. Możliwy jest również odzysk niektórych metali z roztworów po regeneracji jonitów, choć wymaga to na ogół przedniej segregacji ścieków wprowadzanych na kolumny jonitowe. Jednak najważniejszą cechą metody jonowymiennego oczyszczania ścieków — decydującą o korzyści ekonomicznej jej zastosowania — jest odzysk czystej wody.

Schemat oczyszczalni ścieków metodą jonitową z odzyskiem wody przedstawiono na rys. 26-14. Wstępny filtr żwirowo-piaskowy lub niekiedy z węglem aktywnym ma na celu mechaniczne oczyszczenie ścieków wprowadzanych na kolumny jonitowe oraz usunięcie substancji organicznych, a zwłaszcza związków powierzchniowo czynnych, które mogłyby blokować część czynnej powierzchni jonitów, doprowadzając nawet do ich nieodwracalnego zatrucia.

Wymiennik kationowy wypełniony najczęściej silnie kwaśnym kationitem w postaci wodorowej usuwa ze ścieków wszystkie zanieczyszczenia kationowe, a więc przede wszystkim metale ciężkie, wapń, magnez i sól. Podczas obróbki ścieków cyjankowych zachodzi tu ponadto całkowity lub częściowy rozkład kompleksowych cyjanków metali, z wyjątkiem bardzo trwałych żelazi- i żelazocyjanków oraz kompleksowego cyjanku niklu.

Wymienniki anionowe — pierwszy z nich,



Rys. 26-14. Schemat jonitowej oczyszczalni ścieków 1 — płuczki, 2 — zbiornik ścieków z płukania, 3 — filtr, 4 — wymiennik kationowy, 5 — wymiennik anionowy słabo zasadowy, 6 — wymiennik anionowy silnie zasadowy, 7 — dozownik kwasu, 8 — dozownik wodorotlenku sodowego, 9 — miernik przewodności wody, 10 — zbiorniki roztworów poregeneracyjnych, 11 — dozowniki reagentów, 12 — zbiornik reakcyjny, 13 — osadnik, 14 — wymienniki selektywne

wypełniony anionem słabo lub średnio zasadowym, usuwa ze ścieków aniony mocnych i średnich kwasów — solnego siarkowego, fosforowego i chromowego. Nie zatrzymuje anionów kwasów słabych (krzemionki, boranów, węglanów i cyjanków). Aniony te usuwane są przez wymiennik drugi wypełniony anionem silnie zasadowym. System taki umożliwia osiągnięcie wysokiego stopnia oczyszczenia ścieków, przy ekonomicznej eksploatacji jonitów. Anionit słabo zasadowy o dużej zdolności wymiennej i dobrych właściwościach regeneracyjnych odciąża bowiem skutecznie anionit silnie zasadowy, który ma z reguły gorsze własności jonowymienne i regeneracyjne. Podobny efekt uzyskać można przy zastosowaniu złożów dwujonitowych w jednej kolumnie anionitowej, wypełnionej w górnej /

części anionem słabo zasadowym, w dolnej zaś — anionem silnie zasadowym.

Oczywiste jest, że przy obróbce ścieków nie zawierających cyjanków z reguły stosuje się anionit słabo lub średnio zasadowy. Usunięcie kwasu węglowego jest w razie potrzeby możliwe w tym przypadku przez odgazowanie ścieków opuszczających kolumnę kationitową lub ścieków zdemineralizowanych.

Przy obróbce ścieków cyjankowych konieczne jest zastosowanie anionitu silnie zasadowego. Może on być użyty samodzielnie lub w połączeniu z anionem słabo lub średnio zasadowym (rys. 26-14).

Osiągany stopień czystości wody przy różnych rozwiązaniach technologicznych oczyszczalni jonitowej podano w tabl. 26-9 [19] oraz w tabl. 25-5.

Tablica 26-9. Osiągany stopień czystości wody przy stosowanych różnych układach jonitowej obróbki ścieków [19]

Stosowany układ obróbki jonitowej	Przewodność wody $\mu\text{S/cm}$	pH wody	Zawartość kwasu krzemowego i borowego mg/l	Zawartość kwasu węglowego i cyjanowodorowego mg/l
1. Kationit silnie kwaśny — anionit słabo zasadowy	< 40	4—6,5	jak w ściekach surowych	jak w ściekach surowych
2. jak w punkcie 1, ale z odgazowaniem	< 40	5—6,5		< 10
3. jak w punkcie 2, ale z anionem silnie zasadowym	< 10	6,5—9,5	< 0,3	< 0,3
4. jak w punkcie 3, ale z wymiennikiem buforowym	< 3	6,5—7,5		

W praktyce stosuje się różne systemy połączenia wzajemnego wymienników — połączenie szeregowe, w którym ścieki przepływają kolejno przez dwa wymienniki kationowe, a następnie przez dwa wymienniki anionowe oraz połączenie równoległe lub grupowe, w którym stosuje się na przykład dwie pary następujących po sobie lub na przemian pracujących wymienników kationowych i anionowych. Przeważa przekonanie, że system szeregowego łączenia wymienników jest bardziej dogodny, gdyż umożliwia bardziej ekonomiczną eksploatację jonitów oraz zmniejsza niebezpieczeństwo zatrucia złoza substancjami powierzchniowo czynnymi.

Regeneracja kationitu prowadzona jest na ogół kwasem solnym lub siarkowym, anionitów zaś wodorotlenkiem lub węglanem sodu. Stosuje się przy tym najczęściej tzw. regenerację przeciwprądową (tj. w kierunku odwrotnym do przepływu ścieków w procesie sorpcji), która umożliwia uzyskanie wody o dużej czystości przy minimalnym zużyciu reagentów regeneracyjnych i wody płuczącej.

Roztwory po regeneracji jonitów unieszkodliwiane są okresowo w dwóch oddzielnych zbiornikach lub kolejno w jednym zbiorniku reakcyjnym razem z innymi usuwanymi z galwanizerni roztworami stężonymi i zużytymi kąpielami technologicznymi.

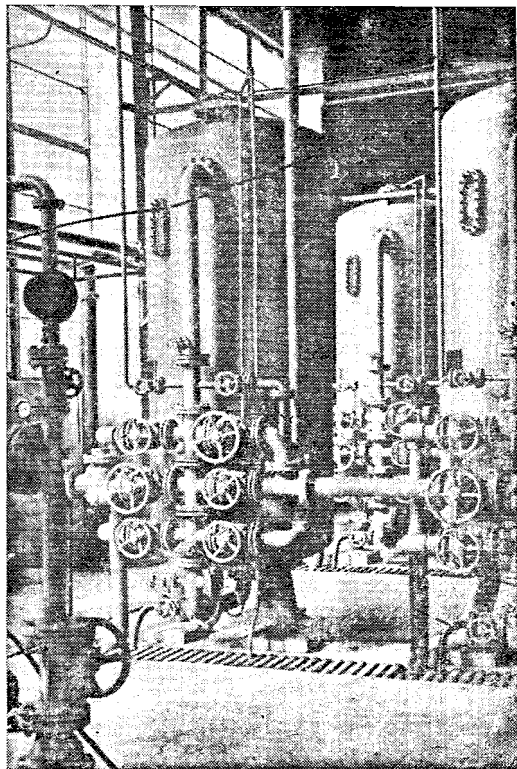
Bardzo istotnym zagadnieniem technologii oczyszczania ścieków na jonitach jest właściwe rozcieńczenie ścieków. Najprostszym i najskuteczniejszym sposobem utrzymania odpowiedniego stężenia ścieków wprowadzanych na jonity jest zastosowanie bezprzepływowych płuczek odzyskowych oraz przeciwprądowych płuczek kaskadowych o właściwej konstrukcji (pkt 24A). Znacznie bardziej opłaca się opróżniać okresowo pierwszą płuczkę bezprzepływową i jej zawartość nieużytą do uzupełniania kąpeli odprowadzać do neutralizatora chemicznego, niż wprowadzać zbyt obciążone ścieki na jonity. Przeciążenie jonitów zbyt stężonymi ściekami powoduje bowiem gwałtowne skrócenie cyklu sorpcji i zwiększenie częstości ich regeneracji, a więc znaczne zmniejszenie wydajności i skuteczności tego procesu. W skrajnym przypadku może to doprowadzić nawet do nieodwracalnego zatrucia i zniszczenia jonitów.

Ścieki oczyszczane metodą wymiany jonowej bez odzysku metali nie wymagają w zasadzie rozdzielania na poszczególne strumienie, tak jak jest to konieczne w metodzie konwencjonalnej. Niewątpliwie jest to zaleta szczególnie istotna dla starych galwanizerni o nieregulowanej gospodarce ściekowej. Jed-

nak często, zwłaszcza przy większych stężeniach cyjanków, sposób ten jest niedozwolony ze względów bhp, a łączne oczyszczanie mieszaniny wszystkich ścieków z galwanizerni stwarza niebezpieczeństwo powstania trwałych nie utleniających się kompleksowych cyjanków żelaza i niklu. Ponadto jonitowa obróbka ścieków zawierających kompleksowe cyjanki miedzi jest dość kłopotliwa i powoduje trudności przy regeneracji anionitów. Dlatego też w instalacjach jonitowych często ścieki cyjankowe oddzielane są od ścieków pozostałych.

Rozwiązanie takie zastosowano m.in. w jonitowej oczyszczalni ścieków zbudowanej przez firmę francuską Degrémont w Krakowskich Zakładach Armatur w Krakowie. Fragment tej oczyszczalni o wydajności ok. 60 m³/h przedstawiono na rys. 26-15.

Pomimo wielu wad metody oczyszczania ścieków na jonitach, jak wysoki koszt, możliwość nieodwracalnego zatrucia jonitów, konieczność wykwalifikowanej obsługi, ograni-

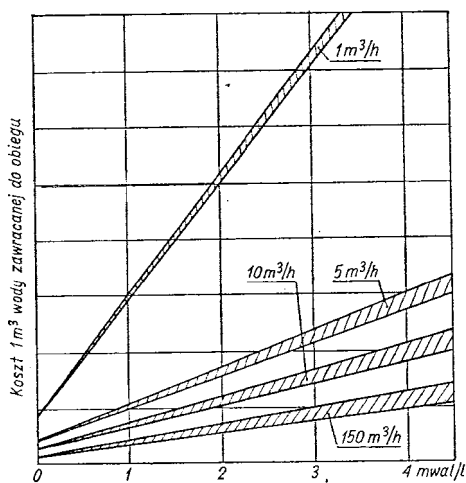


Rys. 26-15. Fragment jonitowej oczyszczalni ścieków galwanicznych z odzyskiem wody o wydajności 60 m³/h w Krakowskich Zakładach Armatur w Krakowie (Degrémont, Francja)

czenia zastosowania jedynie do bardzo rozcieńczonych ścieków itp. — przemysłowe urządzenia tego typu są często budowane zwłaszcza w krajach, w których daje się odczuć brak wody dla celów przemysłowych. Jak już wspomniano, odzysk wody jest podstawowym wskaźnikiem ekonomiczności oczyszczalni jonitowych. Ilość wody zużywanej przez galwanizernię, jej jakość i cena oraz stopień zanieczyszczenia ścieków decydują o zastosowaniu tej metody, a następnie o okresie amortyzacji nadwyżki kosztów inwestycyjnych urządzeń jonitowych w stosunku do oczyszczalni konwencjonalnej. Niekiedy odgrywa tu rolę również odzysk niektórych surowców, głównie metali, choć ogranicza się zasadniczo do pewnych przypadków szczególnych (str. 494).

Według danych z RFN oczyszczalnie jonitowe są na ogół o ok. 20—40% droższe od oczyszczalni konwencjonalnych. Przy cenie wody surowej ok. 1 DM/m³ opłacalność urządzeń jonitowych zaczyna się przy zużyciu wody co najmniej 10 m³/h oraz przy maksymalnym zanieczyszczeniu (zasoleniu) ścieków poddawanych obróbce, 2—4 mwał/l. W tych warunkach możliwe jest znaczne obniżenie kosztów wody recykulowanej w stosunku do kosztów wody surowej i zamortyzowanie średniej wielkości urządzenia w ciągu ok. 5 lat.

Na rysunku 26-16 przedstawiono porównanie względnego kosztu wody zawracanej do obiegu w zależności od stopnia zasolenia i ilości oczyszczanych ścieków [3]. W tabl. 26-10



Rys. 26-16. Zależność względnego kosztu wody zawracanej do obiegu od zasolenia i ilości ścieków oczyszczanych metodą wymiany jonowej [3]

podano natomiast analogiczne porównanie wg danych z NRD [20]. Według danych francuskich w trzech dużych galwanizerniach wyposażonych w oczyszczalnie jonitowe o wydajnościach 7, 25 i 30 m³/h koszt zawracanej do obiegu wody wyniósł odpowiednio 0,27; 0,18 i 0,09 Fr/m³ przy cenie wody surowej ok. 1 Fr/m³.

W ostatnich latach wprowadzono różne udoskonalenia i modyfikacje procesów jonitowych, jak ciśnieniową regenerację w przeciuprądzie [10], mieszane złoża kationitowo-anionitowe, złoża fluidalne [3], czy też specjalne typy polimerów makroporowatych przystosowane do odwracalnej sorpcji związków organicznych, a przez to odporne na zatrucia substancjami powierzchniowo czynnymi [3]. Czynnione są też próby zastosowania elektrochemicznej metody regeneracji jonitów, która umożliwiłaby znaczne zmniejszenie zużycia reagentów chemicznych, a więc zmniejszenie do minimum ilości ścieków.

Ostatnio zauważa się tendencję do maksymalnego automatyzowania urządzeń jonitowych oczyszczalni ścieków oraz nadania im

Tablica 26-10. Porównanie kosztu wody zawracanej do obiegu (w M, NRD) przy różnym zasoleniu i ilości ścieków oczyszczanych metodą wymiany jonowej [20]

Zasolenie oczyszczanych ścieków mwał/l	Ilość wody zawracanej do obiegu m ³ /h			
	8	20	50	175
	Koszt własny wody zawracanej do obiegu DM/m ³			
2	1,58	1,47	0,99	0,88
3	1,86	1,70	1,27	1,10
5	2,45	2,40	1,86	1,51

charakteru pracy ciągłej. Urządzenia ciągłe mają wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnymi urządzeniami jonitowymi, np. praca bez przerw na regenerację złoża, mniejsza ilość jonitu potrzebna do realizacji procesu, wyższa wydajność regeneracji, mniejsza powierzchnia zabudowy itp. W urządzeniach o pracy ciągłej wykorzystuje się najczęściej przeciuprądowy przepływ oczyszczanych ścieków w stosunku do przesuwu jonitów oraz stosuje złoża fluidalne. Obok ciągłych procesów Higginsa i Asahi [10] i Degrémont-Asahi [3] interesującym rozwiązaniem tego problemu jest system Fluicon [3, 10] (M.A.N. — Technik, RFN) ze złożem fluidalnym, szczególnie dobrze nadającym się do oczyszczania ścieków z galwanizerni. Z innych opatento-

wanych metod i urządzeń ciągłych należy wymienić system CCS [3] (T. Christ, Szwajcaria), wielokolumnowy system Servo-Kontimat [3], (Häger-Elsässer, RFN), radziecki system wielopółkowy SPT [10] i wiele innych, a w tej liczbie również i rozwiązania krajowe [10].

Obecnie często oczyszczalnie jonitowe, zwłaszcza oczyszczalnie o mniejszych wydajnościach dla niewielkich galwanizerni, są w pełni zautomatyzowane, tzn. urządzenia są zablokowane, gotowe do pracy natychmiast po przyłączeniu do źródła ścieków.

Istnieje również tendencja do budowy oczyszczalni ścieków łączących metodę jonitową z metodami membranowymi, głównie z odwróconą osmozą (str. 495).

W Polsce do oczyszczania ścieków z galwanizerni stosuje się najczęściej jonity Wofatit (NRD) lub Varion (WRL) przy użyciu wymienników jonitowych produkcji ZUGIL-Wieluń¹⁾ (tabl. 26-8). Stwierdzono, że do oczyszczania ścieków kwaśnych i chromowych z galwanizerni może być z powodzeniem stosowany kationit silnie kwaśny Wofatit KPS i anionit średnio zasadowy Wofatit AD-41 [18].

Nieco innym sposobem wykorzystywania jonitów jest zastosowanie tzw. kationitu selektywnego do końcowego doczyszczania ścieków. Jest to kationit słabo kwaśny o grupach funkcyjnych karboksylowych lub aminodwuocjanowych, przy czym te ostatnie umożliwiają tworzenie połączeń kompleksowych z jonami metali dwuwartościowych [3, 21] (tzw. jonity chelatujące). Sposób ten jest stosowany w połączeniu zarówno z jonitową obróbką ścieków, jak też z obróbką konwencjonalną — chemiczną. Przez wymiennik selektywny przepuszczane są ścieki wypływające z osadnika lub odciek z prasy filtracyjnej, co umożliwia usunięcie resztek nie wytraconych metali ciężkich, a więc osiągnięcie dużej czystości odprowadzanych ścieków. Jest to szczególnie zalecane w przypadkach odprowadzania ścieków z galwanizerni do wód naturalnych, a zwłaszcza do odbiorników o dużej czystości. Kationity selektywne regenerowane są kwasem solnym, a następnie przeprowadzane w postaci sodową wodorotlenkiem sodowym. Przykładem kationitów selektywnych są Wofatit CA-20 i Wofatit MC-50 (chelatujący), przy czym ten ostatni, sorbuje metale ciężkie, praktycznie nie sorbuje jonów wapniowych, co ma duże znaczenie przy końcowym doczyszczaniu ścieków neutralizowanych wodorotlenkiem wapniowym. Kationity chelatu-

jące umożliwiają również usunięcie niektórych kompleksowych związków metali [3].

Regeneracja kąpeli technologicznych. Metody wymiany jonowej znajdują częste zastosowanie praktyczne do oczyszczania i regeneracji roztworów kwasu chromowego, jak np. kąpeli do chromowania, do anodowania aluminium, do trawienia i do chromianowania. Proces taki, poprzedzany w niektórych przypadkach wstępnym utlenieniem zawartych w kąpeli jonów Cr^{3+} , polega na przepuszczaniu roztworu przez silnie kwaśny kationit wodorowy, który zatrzymuje wszystkie zanieczyszczenia metaliczne, jak żelazo, miedź, nikiel, cynk, glin itp. [8]. Ze względu na silnie utleniające działanie kwasu chromowego na jonity oraz niekorzystny wpływ dużej kwasowości roztworu na przebieg sorpcji, stężenie oczyszczanego roztworu nie powinno przekraczać 100 g CrO_3/l . Zmusza to często do rozcieńczenia regenerowanego roztworu i ponownego zatażania po regeneracji, np. przy użyciu wyparki, bądź do oczyszczania roztworu z płuczki odzyskowej. Przy zastosowaniu nowych, specjalnie odpornych chemicznie, kationitów możliwa jest obróbka bardziej stężonych roztworów, nawet o stężeniu 200—250 g CrO_3/l . Stosunkowo łatwiej przebiega regeneracja roztworów CrO_3 bardziej rozcieńczonych, używanych do chromianowania powłok cynkowych lub fosforanowych.

Kationity wodorowe silnie kwaśne stosuje się również do ciągłej regeneracji kwasu fosforowego używanego np. do trawienia stali przed fosforanowaniem. Przy użyciu odpowiednich kationitów można usuwać żelazo w ilościach 20—40 g/l złoża, obniżając zawartość tego metalu w kąpeli z 20 do 3—5 g/l.

Przy użyciu tej metody do regeneracji kwasu fosforowego stosowanego do elektropolerowania aluminium konieczne jest uprzednie rozcieńczenie kąpeli lub oczyszczanie zawartości pierwszej płuczki po elektropolerowaniu.

Przy zastosowaniu anionitów silnie zasadowych w postaci chlorkowej możliwe jest usuwanie żelaza z kąpeli do trawienia w kwasie solnym, wykorzystując sorpcję tworzących się w kąpeli anionów kompleksowych $[Fe(Cl)_4]^-$. Do regeneracji anionitu stosuje się wodę, pod wpływem której kompleks hydroлізуje z utworzeniem $FeCl_3$, który jest wypłukiwany ze złoża [3].

Wykorzystując sorpcyjne własności niektórych jonitów w stosunku do mocnych kwasów mineralnych, tzw. *opóźnianie* (acid retardation) [10], odzyskuje się kwas fosforowy [7].

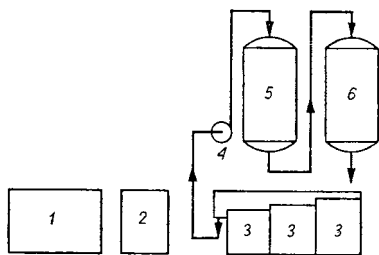
¹⁾ Zakłady Urządzeń Galwanizerskich i Lakierniczych

Zjawisko opóźniania znalazło bardzo dobre zastosowanie w metodzie APU (Acid Purification Unit) kanadyjskiej firmy Ecotec do regeneracji różnych kwasów, np. kwasu siarkowego używanego do anodowania Al.

Wymieniacze jonowe bywają również stosowane do usuwania niektórych przeszkadzających jonów z innych kąpieli galwanicznych, np. do usuwania nadmiaru jonów potasowych z kwaśnej kąpieli do złocenia lub zanieczyszczeń metalicznych z kąpieli do niklowania.

Odzysk metali i innych surowców ze ścieków. Zastosowanie tych metod wymaga z reguły wyodrębnienia z głównej masy ścieków tego strumienia, z którego dany metal ma być odzyskiwany.

W klasycznym sposobie odzysku kwasu chromowego ścieki z płuczek przepływowych po chromowaniu przepuszczają się przez wymiennik kationowy w celu usunięcia zanieczyszczeń metalicznych i przez wymiennik anionowy w celu usunięcia chromu Cr(VI), a oczyszczone ścieki zwracane są do płuczek (rys. 26-17). Alkaliczny roztwór chromianów z regeneracji anionitu przepuszcza się następnie przez kationit wodorowy, uzyskując czys-



Rys. 26-17. Schemat instalacji do odzysku kwasu chromowego ze ścieków metodą wymiany jonowej 1 — wanna z kąpielą do chromowania, 2 — płuczka odzyskowa, 3 — trójstopniowa płuczka kaskadowa, 4 — pompa, 5 — wymiennik kationowy, 6 — wymiennik anionowy

ty kwas chromowy o stężeniu ok. 50 g/l, który może służyć do uzupełniania kąpieli bezpośrednio lub po uprzednim zateżeniu [10]. Przy zastosowaniu dwóch oddzielnych układów jonitowych dla płuczki odzyskowej i pozostałych płuczek oraz wyparki możliwe jest całkowite zamknięcie obiegu materiałowego po chromowaniu [3]. Wymiennik anionowy stosuje się niekiedy również do usuwania resztkowych ilości chromu Cr(VI) z ostatniej płuczki w wielostopniowych systemach płukania odzyskowego bezprzepływowego (pkt 24A).

Odzysk ze ścieków takich metali jak nikiel czy miedź prowadzi się najczęściej przy uży-

ciu kationitu silnie kwaśnego lub słabo kwaśnego w postaci sodowej [7]. W metodzie odzysku niklu opracowanej w IMP (Zgłosz. P. 226650) wykorzystuje się kationit karboksylowy Wofatit CA-20, którego regeneracja prowadzona jest w obiegu zamkniętym z elektrolizą eluatu zawierającego siarczan nikla. Umożliwia to stałe utrzymywanie pH ok. 3 w elektrolizowanym roztworze i uzyskiwanie wydajności prądowych osadzania niklu w granicach 80—90% [22]. Można tą metodą odzyskiwać również miedź ze ścieków po miedziowaniu kwaśnym i cynk ze ścieków po kąpieli amminochlorkowej i chlorkowej.

Złoto i srebro obecne w ściekach w postaci cyjankowych jonów zespolonych odzyskuje się przy użyciu silnie zasadowych anionitów. Można osiągnąć w ten sposób sorpcję złota w ilości ok. 20 g/l złoza. Jediną praktyczną metodą dalszego odzysku złota jest spalanie jonitu. Zastosowanie odpowiednich anionitów słabo zasadowych umożliwia ich regenerację roztworem NaOH zawierającym cyjanki. Robocze pojemności tych anionitów wynoszą ok. 130 g Au i ok. 75 g Ag/l złoza.

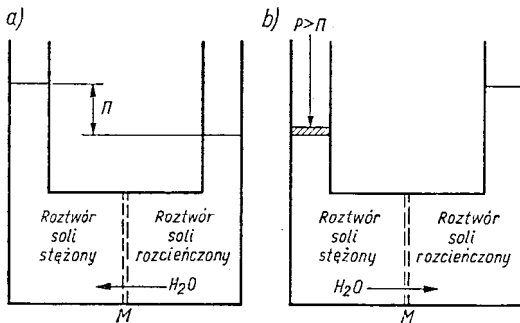
W nowej metodzie ECOTEC (Ecotec, Kanada), wykorzystywanej przede wszystkim po chromowaniu i niklowaniu, zastosowano bardzo „krótkie” złoza kationitowe i anionitowe w niskich kolumnach i bardzo szybko, następujące po sobie cykle sorpcja-regeneracja. Dzięki użyciu jonitów o drobnym ziarnie i dużej pojemności wymiennej oraz specjalnie prowadzonej regeneracji i płukaniu, proces umożliwia uzyskanie stężonego eluatu, tj. roztworu CrO₃ lub NiSO₄, który może być bezpośrednio zawrócony do kąpieli. Instalacja do odzysku chromu jest przy tym technologicznie zbliżona do przedstawionej na rys. 26-17. Możliwe jest także usuwanie kadmu ze ścieków pochodzących zarówno z kąpieli kwaśnych, jak i zasadowych.

Metody jonitowe stosowane są również do usuwania i odzyskiwania niektórych anionów, np. fluorków i azotanów ze ścieków z obróbki aluminium i innych stopów w kwasie fluorowodorowym i azotowym. Produktami końcowymi obróbki jest CaF₂ wykorzystywany jako dodatek do cementu przy produkcji elementów betonowych oraz Ca(NO₃)₂ wykorzystywany w rolnictwie [7].

Zastosowanie metod membranowych

Odwrócona osmoza (RO). Jeżeli półprzepuszczalna membrana rozdziela roztwór od czystego rozpuszczalnika lub dwa roztwory o różnym stężeniu, to dążność do wyrównania stężeń powoduje przepływ rozpuszczalnika z

roztworu bardziej rozcieńczonego do bardziej stężonego. Na membranę jest przy tym wywierane ciśnienie osmotyczne charakterystyczne dla danego roztworu. Jeżeli po stronie roztworu bardziej stężonego ciśnienie zewnętrzne jest większe od ciśnienia osmotycznego, to nastąpi przepływ rozpuszczalnika w odwrotnym kierunku — do roztworu bardziej rozcieńczonego i w konsekwencji załężanie roztworu po przeciwległej stronie membrany (rys. 26-18); jest to tzw. odwrócona osmo-



Rys. 26-18. Schemat ideowy zjawisk osmozy (a) i odwróconej osmozy (b)
M — półprzepuszczalna membrana osmotyczna, π — ciśnienie osmotyczne, P — ciśnienie zewnętrzne

za [10]. Można przyjąć, że przy odwróconej osmozie oddzielane są cząstki jonowe i niektóre organiczne o masie cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej rozpuszczalnika (np. wody). Jeśli zaś wielkość oddzielanych cząstek jest przynajmniej 10—10 000 razy większa od cząstek wody — proces będzie miał charakter ultrafiltracji (str. 554). Pomimo że nie istnieje ścisła granica podziału pomiędzy tymi dwoma procesami, to zasadniczo wielkość oddzielanych cząstek decyduje o zastosowaniu określonej metody separacji membranowej — rys. 26-19 [10].

Półprzepuszczalne membrany stosowane w odwróconej osmozie charakteryzują się minimalnymi wielkościami porów, a ciśnienia robocze wynoszą 2—8 MPa. Obecnie membrany produkowane są w trzech zasadniczych postaciach użytkowych, tj. w postaci nawijanych modułów rurkowych, nawijanych modułów spiralnych (ang. spiral-wound) i modułów wypełnionych pękami włókien kapilarnych (ang. hollow-fiber) [3, 10]. Dla celów oczyszczania ścieków z galwanizerni największą przydatność mają dwa ostatnie typy membran.

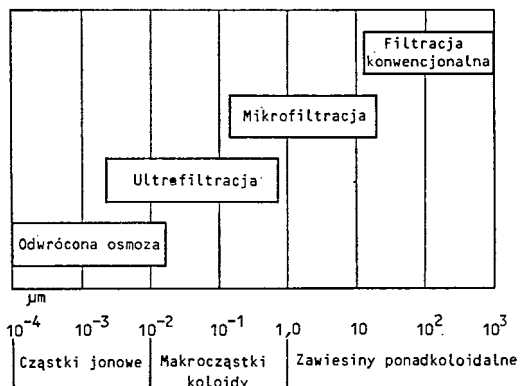
Z różnych materiałów membranowych najszersze zastosowanie praktyczne znalazły

membrany wykonane z polioctanu celulozy, produkowane w trzech wymienionych postaciach, które po raz pierwszy były zastosowane do odsalania wody, a następnie — w wielu procesach oczyszczania ścieków w różnych gałęziach przemysłu. Wadą ich jest jednak stosunkowo mała odporność chemiczna (dopuszczalny zakres pH 2,5—7), mechaniczna i termiczna. Dla wielu zastosowań bardziej przydatne okazały się nowsze membrany poliamidowe, zwłaszcza w postaci włókien kapilarnych, jak np. znane moduły typu Permasep firmy Du Pont, USA. Umożliwiają one pracę w szerszych zakresach pH, tj. 4—11.

W technologii ścieków z galwanizerni metoda RO znajduje zastosowanie zarówno do załężania i odzysku kąpieli technologicznych ze ścieków, jak i do częściowego odsalania ścieków rozcieńczonych.

Najczęściej odwrócona osmoza umożliwia usunięcie 90—99% soli rozpuszczonych w ściekach. Toteż z punktu widzenia czystości ścieków końcowych korzystne jest stosowanie układów będących połączeniem metody RO z dodatkowym końcowym oczyszczeniem ścieków na jonitach. Interesujące jest rozwiązanie, w którym ścieki z bezprzepływowych płuczek odzyskowych załężane są metodą RO, rozcieńczone zaś ścieki z płuczek przepływowych kierowane są do kolumn jonitowych.

W 1979 r. w USA istniało ponad 100 przemysłowych instalacji RO do załężania i odzysku kąpieli galwanicznych ze ścieków [22]. Niemal wyłącznie były to instalacje do odzysku kąpieli niklowych. W procesie tym osiąga się wysokie, bo ok. w 99%, usunięcie soli niklu ze ścieków przechodzących przez membrany i zawracanych do płuczek. Przez membrany przechodzi jednak częściowo kwas boro-



Rys. 26-19. Usuwanie zanieczyszczeń w procesach membranowych [10]

wy, co powoduje stopniowy wzrost jego stężenia w recyrkulowanych ściekach [7]. Zwykle dla osiągnięcia właściwego zateżenia odzyskiwanej kąpieli stosuje się 2—3 urządzenia RO lub urządzenie RO i wyparkę. Ostatnio pojawiły się na rynku nowe typy odpornych chemicznie membran RO umożliwiające rozszerzenie zakresu stosowania metody również dla kąpieli cyjankowych i roztworów zawierających kwas chromowy [7].

Ultrafiltracja (UF). Ultrafiltracja jest techniką ciśnieniowego oddzielania dużych cząsteczek i koloidów o masie cząsteczkowej 1 000—100 000 przez półprzepuszczalne membrany. Membrany te jednak są na tyle przepuszczalne, że umożliwiają przejście przez nie wraz z rozpuszczalnikiem (wodą) również i większości rozpuszczonych soli, co odróżnia ten proces od procesu odwróconej osmozy (str. 495 oraz rys. 26-18 i 29-19). W rezultacie ciśnienie osmotyczne jest tu niskie, co umożliwia zastosowanie niższych ciśnień roboczych, zwykle 0,1—0,5 MPa.

Również i w tym przypadku stosuje się różne materiały i postacie użytkowe membran, przy czym najczęstsze zastosowanie mają moduły rurkowe polioctanowe lub poliamidowe firmy Abcor, USA [7].

Ze względu na mechanizm działania metoda UF znalazła dwie główne dziedziny zastosowania

1) do rozdzielania emulsji olejowo-wodnych, w wyniku czego uzyskuje się wolny od oleju filtrat i zateżony olej przekazywany do u nieszkodliwiania, lub czasem — do powtór nego wykorzystania [13];

2) w procesach malowania elektroforetycznego z wykorzystaniem ultrafiltratu do płukania w zamkniętym obiegu oraz do odzysku materiału malarskiego [3].

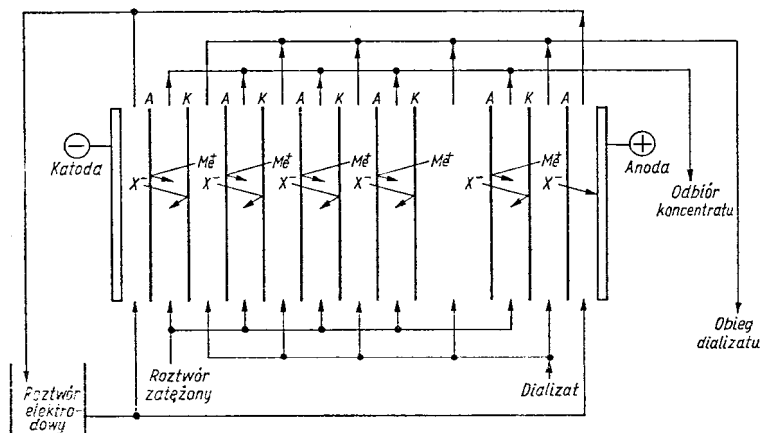
Niekiedy do oczyszczania zmieszanych ścieków zawierających jednocześnie emulsje olejowo-wodne, zawiesiny i rozpuszczone sole dobre wyniki uzyskuje się przy szeregowym połączeniu urządzeń UF i RO.

Ważną zaletą zarówno metody UF jak i RO jest możliwość uzyskania dobrego efektu oczyszczenia ścieków w sposób ściśle fizyczny, tj. bez dodatkowego zasolenia ścieków. Do innych zalet tych metod zalicza się stosunkowo niskie koszty inwestycyjne, energetyczne i koszty obsługi oraz małą powierzchnię dla urządzeń.

Jak już wspomniano, ultrafiltrację zaczyna się obecnie stosować z powodzeniem w kraju (str. 479).

Elektrodializa (ED) i dializa. Elektrodializa jest procesem membranowego rozdzielania jonowych substancji rozpuszczonych pod działaniem pola przyłożonego prądu stałego, przy zastosowaniu membran jonowymiennych przepuszczalnych tylko dla jonów dodatnich (membrany kationitowe) lub tylko dla jonów ujemnych (membrany anionitowe).

Na rysunku 26-20 przedstawiono schemat elektrodializera wielokomorowego, który dobrze wyjaśnia zasadę tego procesu [7]. Przy zasilaniu wszystkich komór następuje równoczesny przepływ kationów w kierunku katody i anionów w kierunku anody. Kationy, napotykać na swej drodze membranę kationitową, a aniony membranę anionitową, zostają przez nie przenoszone do sąsiednich przedziałów. Przedział, z którego odbywa się taki transport, jest komorą odsalania (rozcieńczenia). W sąsiednich przedziałach kationy napotykać na swej drodze do katody membranę anionitową, a aniony na drodze do anody membranę kationitową i w obu przypadkach są przez nie zatrzymywane. Przedział, w



Rys. 26-20. Schemat elektrodializera wielokomorowego A — membrana anionoczynna, K — membrana kationoczynna, Me⁺ — kationy, X⁻ — aniony

którym jony są zatrzymane, jest komorą załężania. Komory odsalania i załężania mają niezależne zasilanie i odbiór roztworu. Najczęściej roztwór odsalany (dializat) jest przepuszczany przez urządzenie wielokrotnie (rys. 26-20) w celu lepszego oczyszczenia. W innych przypadkach recykulowany bywa roztwór załężany. W zależności od tego, czy należy przeprowadzić odsalanie, czy załężanie roztworu stosuje się różne odmiany technologiczne i konstrukcyjne elektrodializerów [3, 10].

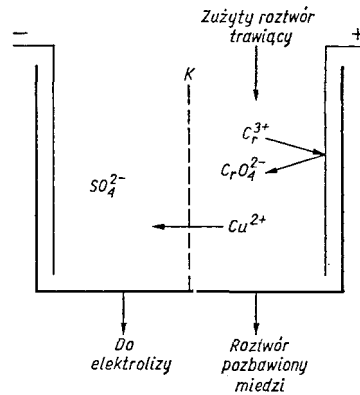
Przy odpowiednim doborze membran jonowymiennych możliwe jest również rozdzielanie jonów substancji rozpuszczonych. W związku z tym proces ED znajduje zastosowanie w galwanotechnice zarówno do odzysku składników kąpieli poprzez załężanie ścieków z płukania, jak i do oczyszczania (regeneracji) niektórych kąpieli technologicznych. Metodę tę próbowano również stosować do utleniania cyjanków w ściekach [3].

Podobnie jak w przypadku metody RO procesy ED bywają niekiedy łączone z innymi metodami załężania lub oczyszczania, takimi jak metody wyparne lub wymiana jonowa [10].

Procesy ED znajdują praktyczne zastosowanie do usuwania miedzi z zużytych roztworów do trawienia w kwasie chromowym i siarkowym, do usuwania zanieczyszczeń metalicznych z kąpieli do chromowania, do regeneracji kąpieli do chromianowania powłok cynkowych itp. Stosuje się przy tym membrany kationitowe, uzyskując pełne i szybkie utlenienie chromu Cr(III) na anodzie z jednoczesnym usunięciem metali z przestrzeni katodowej — rys. 26-21 [3]. Można w ten sposób regenerować również zużyte roztwory CrO₃ do trawienia aluminium przed anodowaniem [7] oraz zużyte roztwory HNO₃ do trawienia cynkowych klisz offsetowych w przemyśle poligraficznym [3].

Zastosowanie membran anionitowych umożliwia usuwanie żelaza z kąpieli do chromowania technicznego, zastosowanie zaś trójkomorowego elektrodializera z membranami kationitowymi i anionitowymi — regenerację roztworów HCl oraz H₂SO₄, używanych do trawienia stali [3, 23].

Elektrodializa z membranami anionitowymi stosowana jest do odzyskiwania chromu z płuczek odzyskowych po chromowaniu. Chromiany, przechodząc do anolitu, tworzą kwas chromowy, który jest zawracany do kąpieli, pozbawiony zaś Cr(VI) katolit po odsączeniu wytrąconych zanieczyszczeń metalicznych powraca do płuczki [7].



Rys. 26-21. Zasada procesu elektrodializy w zastosowaniu do regeneracji zużytych roztworów do trawienia miedzi w kwasie chromowym
K — membrana kationoczysta

W USA prowadzone są również próby techniczne z zastosowaniem metody ED do odzysku kąpieli cyjankowych — w pierwszym elektrodializerze jest załężany roztwór kąpieli, a rozcieńczane ścieki z pierwszej płuczki, w drugim zaś elektrodializerze ścieki z płuczki pierwszej są załężane, a rozcieńczane ścieki z płuczki drugiej [7]. Istnieje również realna możliwość zastosowania podobnego procesu dla kąpieli fluoroboranowych.

Oczywiście przy tych wszystkich opisanych zastosowaniach ED głównym problemem jest odporność chemiczna i mechaniczna membran jonitowych w oczyszczanych lub odzyskiwanych roztworach. Dla roztworów kwasu chromowego jednymi z najlepszych okazały się membrany jonitowe na nośniku teflonowym typu Nafion [7].

Niekiedy bywają stosowane różne bardziej skomplikowane odmiany metody ED, jak np. elektrodializa z na przemian ułożonymi membranami kationitowymi i obojętnymi, czy też tzw. elektrosorpcja lub elektrograwitacja [7, 10].

Dializa znajduje również zastosowanie praktyczne, np. przy regeneracji kwasu chromowego z kąpieli do usuwania powłok miedzianych, przy regeneracji kwasu fluorowodorowego i azotowego z kąpieli do trawienia stali nierdzewnej itp. Obecnie jednak coraz częściej stosuje się do tego celu bardziej efektywne metody, jak np. elektrodializę lub kryształizację (str. 504).

W ostatnim czasie dużo uwagi poświęca się tzw. dializie Donnana z użyciem półprzepuszczalnych membran jonitowych. Jest to proces bezprądowy, w którym o transporcie

określonego jonu decyduje gradient stężenia po obu stronach membrany jonitowej. W prowadzonych w USA badaniach nad odzyskiem niklu ze ścieków po niklowaniu tą metodą, przy zastosowaniu membran kationitowych rurkowych, otrzymuje się wysoki stopień zateżenia niklu w odzyskiwanym roztworze [7]. Przy użyciu nowych membran anionitowych, np. japońskich Selmion, możliwe jest zastosowanie dializy do regeneracji roztworów H_2SO_4 i HCl , do oddzielania siarczanu niklu od kwasu siarkowego itp.

Metody elektrochemiczne

Elektrolityczne metody utleniania cyjanków i redukcji chromu Cr(VI)

Metody elektrochemiczne są wykorzystywane do anodowego utleniania cyjanków z utworzeniem cyjanianów, przy czym cyjaniany mogą być utleniane dalej do dwutlenku węgla i azotu lub też mogą ulegać hydrolizie (str. 469) [3]. Sposób ten, wykorzystywany najczęściej do unieszkodliwiania stężonych roztworów cyjanków, prowadzi się zwykle do granic stężenia cyjanków w roztworze ok. 1 g/l. Ponieważ dalsze utlenianie przebiega coraz wolniej, pozostałe cyjanki unieszkodliwia się najczęściej konwencjonalną metodą chlorowania. W przypadku roztworów cyjankowych zawierających metale, np. miedź, cynk, kadm itp., zachodzi jednocześnie osadzanie ich na katodzie.

Często dla przyspieszenia procesu i obniżenia zużycia energii elektrycznej dodaje się do roztworu chlorek sodowy, co powoduje powstawanie na anodzie jonów podchlorynowych, które dodatkowo utleniają cyjanki (str. 469) — proces nosi wtedy nazwę elektrochlorowania. Istnieje wiele odmian tej metody różniących się konstrukcją zastosowanych urządzeń, warunkami prądowymi, temperaturą itp. Najczęściej stosuje się elektrody grafitowe, tytanowe lub ze stali nierdzewnej, a zużycie energii elektrycznej wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu $kW \cdot h/kg CN^-$.

Istnieją również praktyczne możliwości zastosowania anodowego utleniania cyjanków w roztworach rozcieńczonych w procesie ciągłym. Dogodnym rozwiązaniem jest zastosowanie tego sposobu bezpośrednio w linii obróbki powierzchniowej metali, wówczas roztwór z płuczki odzyskowej po kąpieli cyjankowej jest w sposób ciągły recykulowany przez elektrolizer, w którym zachodzi anodowe utlenianie cyjanków i osadzanie metali na katodzie. Dzięki temu stężenie roztworu w płuczce odzyskowej jest stale utrzymywane

na niskim poziomie, co w sposób radykalny zmniejsza ilości cyjanków przechodzących do następnej płuczki przepływowej, tj. do ścieków ciągłych [3, 7]. Osiąga się również odzysk niektórych metali. Stwierdzono jednak, że w procesie elektrochlorowania ścieków rozcieńczonych, tj. przy dodawaniu $NaCl$ do ścieków, nie zachodzi osadzanie metali na katodzie.

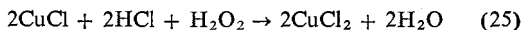
Bardzo dobrą wydajność prądową anodowego utleniania cyjanków w roztworach rozcieńczonych uzyskano przy zastosowaniu tzw. elektrod fluidalnych, np. typu Chemelec, złożonych z wypełnionych mikroelektrodami grafitowymi bądź też cynowymi (katody) i grafitowymi (anody) oraz elektrod zbudowanych z silnie porowatych węgla o bardzo rozwiniętej powierzchni, tzw. reaktory HSA [7]. Te ostatnie sposoby są stosowane również do katodowej redukcji chromu Cr(VI) w ściekach [7], co znajduje uzasadnienie ekonomiczne zwłaszcza dla większych stężeń chromu. Istnieje także metoda redukcji chromu Cr(VI) siarczanem żelazawym przy elektrochemicznej redukcji powstających jonów żelazowych w procesie ciągłym [3].

Odzysk i regeneracja metodami elektrolitycznymi

Obróbka roztworów stężonych. Są to przede wszystkim metody odzysku miedzi z roztworów do trawienia obwodów drukowanych i walcówki miedzianej, z roztworów do zdejmowania powłok miedzianych oraz metody regeneracji roztworów bezwodnika chromowego używanych do trawienia tworzyw sztucznych.

W produkcji obwodów drukowanych najczęściej stosuje się kąpiel kwaśną otrzymywaną z chlorku miedziowego (do trawienia tzw. obwodów jednostronnych), kąpiel alkaliczną z chlorku amminomiedziowego (do obwodów tzw. dwustronnych), kąpiel z nadsiarczanu amonowego lub rzadziej roztwory chlorku żelazowego.

Cykl pracy kąpieli kwaśnej jest następujący [3]



Powstający w czasie trawienia chlorek miedziawy jest w sposób ciągły utleniany wodą utlenioną (lub innym utleniaczem), przy czym gdy stężenie miedzi w kąpieli przekroczy 100–150 g/l, część kąpieli jest automatycznie odprowadzana z trawiarki do neutralizacji. Zastosowanie elektrolitycznej obróbki kąpieli opuszczającej strefę trawienia umożli-

wia odzyskiwanie miedzi i regenerację kąpieli (patent 108581, PL). Kąpiel wprowadza się do przestrzeni katodowej przeponowego elektrolizera, gdzie przy gęstościach prądu 10—15 A/dm² następuje osadzanie na katodzie grubokrystalicznych powłok miedzianych. Następnie podczas przepływu kąpieli przez przestrzeń anodową następuje utlenienie jonów Cu⁺ do Cu²⁺, co zapobiega wydzieleniu na anodzie chloru gazowego.

W podobnych warunkach prądowych przebiega proces osadzania miedzi ze zużytych kąpieli amoniakalnych, przy czym nie jest potrzebne stosowanie przegród elektrodowych. W obu tych procesach zasadniczą rolę odgrywa stężenie miedzi Cu²⁺, ponieważ wysoki potencjał utleniający tego jonu niekorzystnie wpływa na wydajność prądową osadzania miedzi. Dlatego też stężenie jonów Cu²⁺ w roztworze nie powinno przekraczać 50—70 g/l.

Odzysk miedzi ze zużytych roztworów FeCl₃ oraz z kąpieli do trawienia miedzi (np. do zdejmowania powłok miedzianych) w mieszaninie kwasu chromowego i siarkowego można prowadzić metodami elektrodializy (str. 497).

Elektrolityczny odzysk miedzi z kąpieli do trawienia walcówki, np. drutu miedzianego lub mosiądzu w kwasie siarkowym, nie nastręcza większych trudności i jest powszechnie stosowany w przemyśle, często w połączeniu z wyparką do zatężania ścieków z płukania [3, 8].

Odrębnym zagadnieniem jest regeneracja stężonych roztworów kwasu chromowego, CrO₃ 300—400 g/l, używanych np. do trawienia tworzyw sztucznych, głównie ABS, przed osadzaniem powłok galwanicznych. Regeneracja polega na anodowym utlenianiu Cr(III) do Cr(VI) przy dużych gęstościach prądu 15—20 A/dm².

Obróbka tzw. półkoncentratów. Dotyczy to głównie odzysku metali z bezprzepływowych płuczek odzyskowych, z eluatów po regeneracyjnych wymienniczy jonowych oraz z wyczerpanych kąpieli galwanicznych.

Do odzysku srebra z płuczek odzyskowych firma Götzelmann, RFN oferuje urządzenie, tzw. reaktor SE, w którym katodą jest obracający się walec, a anodą walec stały, osadzone współśrodkowo. Srebro osadza się na zewnętrznej powierzchni katodowej i jest usuwane skrobakiem. Możliwe jest usunięcie srebra z roztworu tą metodą do 10 mg/l, przy jednoczesnym utlenieniu cyjanków w przestrzeni anodowej. Podobne urządzenia do odzysku srebra produkuje również firma Schering AG, RFN [3]. Do odzysku złota z płu-

czek odzyskowych firma Götzelmann, RFN oferuje tzw. reaktor WE będący modyfikacją bębna galwanizatorskiego wypełnionego drobnymi cząstkami przewodzącego niemetalicznego złoza katodowego, na którym osadza się złoto. Metoda ta umożliwia usunięcie złota z roztworu poniżej 1 mg/l.

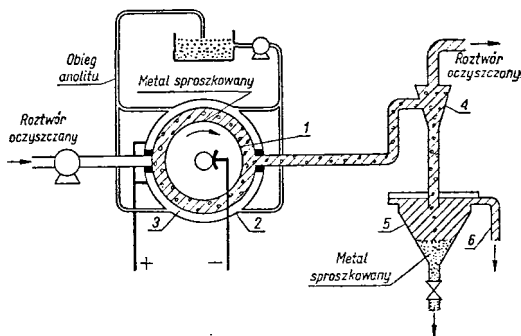
Przy bezpośredniej obróbce ścieków metodą Lancy (str. 488) oraz w wielu przypadkach używania sprawnych płuczek odzyskowych w stosunkowo prosty sposób możliwe jest zastosowanie elektrolitycznego odzysku takich metali jak miedź, nikiel, kadm, cyna itp. To samo dotyczy odzysku metali ze zużytych kąpieli do zdejmowania powłok, np. srebra, miedzi, niklu, czy kadmu.

Niekiedy stosuje się również elektrolityczny odzysk srebra z alkalicznych eluatów po regeneracji słabo zasadowych anionitów lub analogiczny odzysk miedzi, niklu i innych metali z eluatów po regeneracji kationitów (str. 494).

Odzysk metali ze ścieków rozcieńczonych. Zasadniczy wpływ na możliwość elektrolitycznego osadzania metali z roztworów rozcieńczonych ma transport masy do elektrody. Tylko zwiększenie efektywności tego transportu może zwiększyć wartość tzw. prądu granicznego, przy którym zachodzi jeszcze osadzanie metali.

Jednym z praktycznych rozwiązań transportu masy jest zastosowanie wirującej cylindrycznej katody oraz osadzanie się metalu w postaci sproszkowanej w urządzeniu ECO-CELL (Ecological Eng., Anglia), którego schemat przedstawiono na rys. 26-22. Metoda ta umożliwia odzyskiwanie miedzi, niklu, cynku i innych metali z roztworów o stężeniach 0,2—2 g/l i usunięcie ich do ok. 2 mg/l [7].

Innym rozwiązaniem tego zagadnienia było zastosowanie silnie porowatych węgli (jako



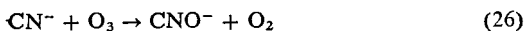
Rys. 26-22. Schemat urządzenia ECO-CELL (Ecological Eng., Anglia)
1 — katoda wirująca, 2 — anoda, 3 — membrana, 4 — hydrocyklon, 5 — separator, 6 — przelew

materiału elektrodowego w tzw. reaktorach HSA), które oprócz utlenienia cyjanków w ściekach (str. 498), umożliwiają również usunięcie i odzysk wielu metali z rozcieńczonych ścieków [7].

Próbowano także stosować elektrody fluidalne, ale ze względu na znaczne trudności eksploatacyjne, polegające głównie na odświeżaniu złoża, nie znalazły one szerszego zastosowania do odzysku metali ze ścieków galwanizacyjnych.

Zastosowanie ozonu

W ostatnich latach ozon znajduje coraz szersze zastosowanie w technologii wody i ścieków. Jest też z powodzeniem wykorzystywany do utleniania cyjanków w ściekach z galwanizacji [3] wg reakcji



Rzeczywiste zapotrzebowanie ozonu do utleniania cyjanków jest nieco większe, niż to wynika z reakcji (26) i waha się w granicach 2—3 g/g CN^- . Rozróżnia się przy tym dwa lub nawet trzy etapy kinetyczne przebiegu

tej reakcji, co powoduje, że po pierwszym okresie szybkiego utleniania cyjanków (powyżej stężenia ok. 4 mg/l), w którym szybkość reakcji jest praktycznie niezależna od początkowego stężenia cyjanków, dalsze utlenianie przebiega już znacznie wolniej.

Cyjaniany powstałe w wyniku reakcji (26) wolno hydrolizują i są jednocześnie utleniane do węglanów i azotu.

Z badań przeprowadzonych w IMP [24] wynika, że najistotniejszy wpływ na przebieg procesu ozonowania ma rozwinięcie powierzchni kontaktu faz, tj. ścieków i ozonu. Znaczącą rolę odgrywają tu również stężenia początkowe cyjanków i ozonu, skład jakościowy ścieków, a szczególnie rodzaj zawartych w nich metali oraz pH ścieków. Obecna w ściekach miedź jest typowym katalizatorem reakcji, tj. przyspiesza utlenianie cyjanków. Optymalne pH procesu ozonowania wynosi 7,5—10,5.

Wytwarzanie ozonu na skalę techniczną opiera się na metodzie tzw. cichych wyładowań elektrycznych w zmiennym polu wysokiego napięcia. Podstawowym elementem

Tablica 26-11. Niektóre dane techniczne ozonatorów IMPOZ [24]

Dane techniczne	Typ ozonatora				
	IMPOZ-MINI	IMPOZ-LABOR.	IMPOZ-300	IMPOZ-700	IMPOZ-2000F
Wydajność, gO_3/h	0,1	0—15	300	700	2000
Stężenie, gO_3/m^3	2—14	0—14	14	14	16
Zapotrzebowanie powietrza, m^3/h	0,01	1	15	50	125
Zapotrzebowanie wody chłodzącej, m^3/h	—	0,3	1	1,5	10
Zapotrzebowanie mocy, kW	0,04	0,65	7,5	15	30
Ciśnienie zasilania, MPa	0,02	0,6	0,6	0,6	0,6
Ciśnienie wyjściowe ozonu, MPa	0,02	0,06	0,06	0,06	0,06
Wymiary gabarytowe, mm	175 × 240 × 195	700 × 2100 × 500	2700 × 800 × 1100	3000 × 1200 × 2100	4000 × 3000 × 2200
Masa, kg	4,1	60	2000	3500	4000
Zastosowanie	laboratoria chłodnie	laboratoria małe galwanizacyjne magazynowanie i transport owoców, jarzyn	huty galwanizernie zakłady chemiczne zakłady papiernicze	huty galwanizernie wodociągi miejskie oczyszczalnie ścieków zakłady chemiczne zakłady papiernicze	huty galwanizernie wodociągi miejskie zakłady chemiczne zakłady papiernicze

generatorów ozonu są elektrody wyładowcze, których sprawność decyduje o wielkości zużycia energii elektrycznej na wytworzenie ozonu. Na ilość i stężenie wytworzonego ozonu główny wpływ mają takie czynniki, jak natężenie pola elektrycznego w przestrzeni wyładowczej, wilgotność podawanego powietrza lub tlenu, z których powstaje ozon, oraz ciśnienie i temperatura panujące w generatorze ozonu [24].

Ozonatory przemysłowe składają się zazwyczaj z szeregu zespołów elementów wyładowczych, co umożliwia uzyskanie odpowiednich parametrów mieszaniny ozonowo-powietrznej, tj. wydajności i stężenia ozonu. Wyposażane są one również w specjalne urządzenia do dokładnego oczyszczania i osuszania powietrza.

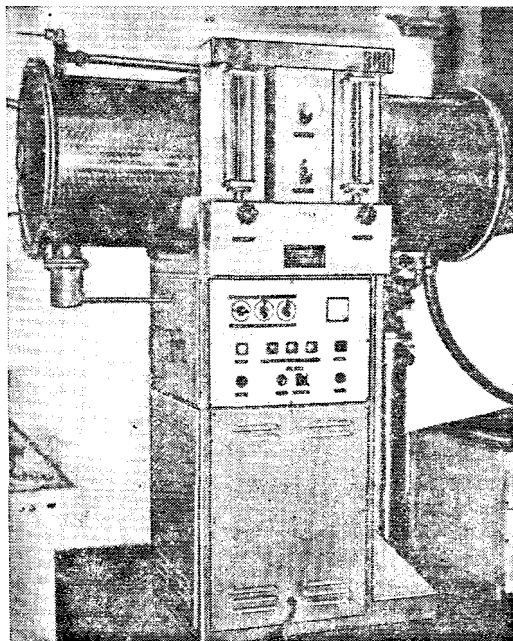
Typowe ozonatory systemu Welsbach-Trailligaz zasilane są zwykle sprężonym powietrzem pod ciśnieniem 0,6—0,8 MPa, oczyszczanym i osuszonym do temperatury punktu rosy -50°C . Pracują zazwyczaj pod ciśnieniem 0,05—0,08 MPa, co jest związane z ich optymalną sprawnością i koniecznością pokonania ciśnienia hydrostatycznego ścieków w reaktorze. Napięcie zasilania wynosi na ogół 12—20 kV przy częstotliwości 50—600 Hz, jednostkowe zużycie energii elektrycznej na wytworzenie ozonu — ok. 20 W·h/g O_3 , a stężenie wytwarzanego ozonu 15—18 g/m³ powietrza.

W tabelicy 26-11 podano niektóre dane techniczne ozonatorów IMPOZ [24] opracowanych i produkowanych w IMP, z wykorzystaniem rurowych elementów wyładowczych typu EW (patent 104684, PL). Są to zarówno ozonatory przemysłowe o wydajnościach 300, 700 i 2000 g O_3/h , jak i laboratoryjne o wydajnościach 0,1—15 g O_3/h . Na rys. 26-23 przedstawiono ozonator IMPOZ-300.

Ostatnio opracowano za granicą nowe typy ozonatorów o znacznie zwiększonej wydajności i obniżonym zużyciu energii elektrycznej, jak np. ozonatory firm USA Ozonair, Emery Industry, czy PCI Ozone. Do tej grupy nowoczesnych wysokosprawnych generatorów ozonu należy również budowany obecnie ozonator typu IMPOZ-2000 F zasilany prądem o częstotliwości 600 Hz.

Nowoczesne metody ozonowania ścieków cyjankowych umożliwiają znaczne skrócenie czasu trwania tego procesu, wyeliminowanie strat ozonu nie przereagowanego oraz zautomatyzowanie procesu. Do najważniejszych z nich należą [7, 24] następujące:

Ozonowanie recyrkulacyjne — opracowane w IMP w celu umożliwienia zastosowania ozonu w tradycyjnych oczyszczalniach ście-



Rys. 26-23. Ozonator IMPOZ-300

ków pracujących okresowo. Metoda ta polega na ciągłym dozowaniu ozonu do kolumny absorpcyjnej połączonej obiegiem pompowym ze zbiornikiem retencyjnym w układzie zamkniętym.

Ozonowanie przepływowo-zwrotne polegające na ciągłym ozonowaniu ścieków w kolumnie absorpcyjnej przy automatycznej kontroli pH i potencjału utleniająco-redukującego procesu ozonowania.

Ozonowanie w komorach cienkowarstwowych FLPC (Ozonair, USA) o usprawnionym kontakcie międzyfazowym polegającym na przeciwnym dobiegiem dozowaniu ozonu do ścieków rozpylanych w specjalnej komorze reakcyjnej z dodatkowym zastosowaniem katalizatorów reakcji utleniania cyjanków.

Metoda Ozodyne 730 (Biomatric, USA) umożliwiająca ozonowanie wszystkich ścieków z galwanizerni razem.

Ozonowanie tzw. w linii (Ozonair Inc.) polegające na ozonowaniu bezpośrednio w rurociągu przesyłowym ścieków do zbiorników retencyjnych lub do osadnika.

Ozonowanie z jednoczesnym naswietlaniem ścieków promieniami nadfioletowymi umożliwiające utlenienie bardzo trwałych cyjanków kompleksowych, np. żelaza i niektórych związków organicznych.

Pomimo wysokich kosztów inwestycyjnych całkowity koszt utleniania cyjanków ozonem dla dużych ilości ścieków, tj. powyżej 600 g/h, jest porównywalny lub nawet niższy od kosztu chlorowania ścieków. Niezwykle ważne są również zalety tego sposobu w porównaniu z metodą konwencjonalną, a mianowicie

- 1) uzyskiwanie ścieków o zmniejszonym zasoleniu,
- 2) poprawa wskaźników ChZT i BZT ścieków oczyszczonych,
- 3) możliwość obróbki ścieków o dowolnym stężeniu cyjanków,
- 4) możliwość rozłożenia związków organicznych stosowanych w procesach galwanotechnicznych,
- 5) wyeliminowanie kłopotliwego i kosztownego dowozu i magazynowania reagentów.

Metody termiczne

Odzysk kąpieli galwanicznych przez odparowanie. W metodzie tej odparowuje się ścieki z płukania, uzyskując stężony roztwór kąpieli, który zawracany jest do wanny technologicznej oraz najczęściej oddestylowaną wodę (destylat), która jest zawracana do płuczek. Wartość odzyskanej w ten sposób kąpieli oraz zmniejszenie kosztu oczyszczania ścieków, osiągnięte przez obniżenie ładunku odprowadzanych zanieczyszczeń, decydują o opłacalności metody wyparnej. Koszt tej metody zależy przede wszystkim od ilości ścieków poddawanych odparowaniu. Dlatego też z reguły stosuje się wielostopniowe systemy płukania przeciwprądowego (pkt 24A) i do wyparki kieruje najbardziej stężone ścieki z pierwszej płuczki. Stosowane są cztery zasadnicze typy wyparek [7]

Wyparki próżniowe cienkowarstwowe składające się z parownika rurkowego, separatora oraz skraplacza. Energia cieplna potrzebna do odparowania jest dostarczana przez parę lub gorącą wodę.

Wyparki o analogicznej budowie, w których odparowaniu poddaje się zarówno ścieki, jak i kąpiel galwaniczną. Sposób ten ma na celu wykorzystanie ciepła kąpieli i zmniejszenie przez to zużycia pary grzejnej oraz obniżenie koniecznego stopnia zateżenia roztworu w wyparce.

Wyparki proste komorowe z węzownicą grzejną pracujące okresowo.

Wyparki tzw. atmosferyczne (kolumnowe) pracujące pod normalnym ciśnieniem. Podgrzane ścieki wprowadzane są do kolumny z wypełnieniem, przez którą przepuszcza się w przeciwprądzie powietrze. Z tego typu wyparek nie można odzyskiwać destylatu.

W celu zmniejszenia zużycia pary grzejnej używa się wyparek dwustopniowych lub mechaniczną rekompresję pary.

W praktyce stosuje się zarówno tzw. zamknięte lub częściowo otwarte systemy odzysku przez odparowanie (pkt 24A), przy czym o wyborze systemu decydują głównie względy ekonomiczne oraz możliwa do zastosowania liczba płuczek przeciwprądowych. W systemie odzysku zamkniętego stosuje się co najmniej trójstopniowe płukanie w przeciwprądzie. Przy 2-3 płuczkach z reguły stosuje się system otwarty, a tylko w nielicznych przypadkach — system zamknięty [25].

W metodzie odzysku przez odparowanie, podobnie jak i w innych metodach odzysku kąpieli, zasadnicze znaczenie ma przeciwdziałanie nagromadzeniu się zanieczyszczeń w kąpieli. Dlatego też stosuje się różne sposoby oczyszczania roztworu kierowanego do wyparki, np. na jonitach, na węglu aktywnym itp., połączone ze staranną konserwacją kąpieli i dokładną kontrolą warunków jej eksploatacji [7, 25].

W 1979 r. w USA istniało ponad 350 przemysłowych instalacji wyparnych — głównie do odzysku kąpieli do chromowania, niklowania i kadmowania [22]. Pomimo wysokiego kosztu inwestycyjnego, urządzenia te amortyzują się zwykle w ciągu kilku lat. Ostatnio w IMP opracowano nowy typ wyparek tzw. IMPCHROM o budowie modułowej (Zgłosz. P. 243230), które umożliwiają skuteczne odzyskiwanie kąpieli, np. do chromowania, i prowadzenie procesu galwanicznego w sposób praktycznie bezcisnieniowy. Do transportu kąpieli i wody płuczającej zastosowano tu podnośniki powietrzne (tzw. pompy mamut), które podobnie jak wyparka wykonane są z PCW. W wyparce jako źródło ciepła wykorzystywane są elementy grzejne, zainstalowane w wannie z kąpielą, dzięki czemu konstrukcja wyparki jest bardzo prosta i tania.

Termiczne metody unieszkodliwiania cyjanków. W temperaturze 150—250°C możliwe jest przeprowadzenie hydrolizy cyjanków do kwasu mrówkowego i amoniaku, co starano się wykorzystać do unieszkodliwiania roztworów cyjankowych o stężeniach 0,2—20 g/l [7]. Prażenie w temp. 400—600°C umożliwia unieszkodliwianie cyjanków w odpadach stałych, jak np. w zużytych solach hartowniczych, czy w osadach z regeneracji kąpieli do cynkowania [3].

W IMP opracowano sposób bezpośredniego spalania stałych odpadów cyjankowych w paleniskach kotłowych lub w komorach grzejnych pieców przemysłowych ogrzewa-

nych dowolnym czynnikiem energetycznym umożliwiającym uzyskanie temperatury ok. 1200°C w komorze (patent 76742, PL). W zależności od rodzaju i wielkości ziarna odpadów stosuje się różne sposoby ich dozowania do paleniska [26].

W metodzie Cyan-Cat (Daester-Fairtec, Szwajcaria) stężone roztwory cyjankowe miesza się z kwasem siarkowym w kolumnie z wypełnieniem, a powstający cyjanowodor spala katalitycznie w temp. 300–650°C, wykorzystując ciepło spalania do wstępnego podgrzewania mieszaniny gazowej wchodzącej do reaktora.

Metody strąceniowe

1. W ostatnich latach coraz większe zastosowanie znajduje wytrącanie metali ze ścieków w postaci siarczków, których rozpuszczalność w wodzie jest znacznie mniejsza niż wodorotlenków i które wytrącają się również w obecności niektórych związków kompleksujących (str. 477) [7]. Istnieje dwie odmiany tego sposobu polegające na dodawaniu do ścieków siarczków rozpuszczalnych, np. Na_2S lub NaHS , lub też świeżo przygotowanego trudno rozpuszczalnego siarczku żelazawego FeS (tzw. metoda Sulfex). Siarczek żelazawy, dysocjując na jony żelazawe i siarczkowe, powoduje wytrącenie siarczków innych obecnych w ściekach metali, których rozpuszczalność jest jeszcze mniejsza od rozpuszczalności FeS . W ten sposób ubywają z roztworu wolne jony siarczkowe, co pociąga za sobą dalszą dysocjację FeS i w rezultacie — utrzymanie stężenia równowagowego jonów siarczkowych. Zaletą tej metody jest brak występowania dużego nadmiaru toksycznych jonów siarczkowych i przykrego zapachu siarkowodoru oraz uzyskiwanie jednoczesnej redukcji chromu Cr(VI) . Natomiast wadą metody jest stosunkowo duże zużycie reagentów i duża ilość powstającego osadu ponenutralizacyjnego, którego wpływ na środowisko w warunkach długotrwałego składowania nie został jeszcze w pełni zbadany.

Metoda Sulfex jest stosowana również w połączeniu z konwencjonalną metodą wytrącania wodorotlenków do usuwania resztkowych stężeń metali ze ścieków.

2. Stosowany jest również nierozpuszczalny ksantogean specjalnie usieciowanej skrobi (ISX), który, działając jak substancja jonowymienna, umożliwia usunięcie metali, np. ołowiu, miedzi, ze ścieków po trawieniu i z roztworów zawierających związki kompleksotwórcze, Cr(VI) itp. [7]. Pojemność jonowy-

mienna ISX wynosi 1,1–1,5 mwał metali/g. Stosuje się go na ogół do ścieków o stężeniu metali nie przekraczającym 100 mg/l — samodzielnie lub jako końcowy stopień doczyszczania zneutralizowanych ścieków. Istnieje możliwość odzyskania zasorbowanych metali przez regenerację ISX kwasem azotowym lub przez spalanie.

3. Metody strąceniowe wykorzystywane są w tzw. metodzie Lancy (str. 487) do odzysku np. niklu w postaci NiCO_3 , czy miedzi w postaci Cu_2O . W metodzie FKJA (str. 488) wytrąca się i odzyskuje metaliczne srebro i inne metale. Metody strąceniowe stosuje się również do odzyskiwania metali szlachetnych ze zużytych kąpieli i innych roztworów, jak np. srebra w postaci nierozpuszczalnego osadu AgCN [3]. Wykorzystuje się także usuwanie metali przez redukcję, np. hydrazyną lub borowodorkami.

4. Istnieje możliwość bezpośredniego wytrącania chromu Cr(VI) ze ścieków w postaci osadu chromianu barowego węglanem lub siarczkiem baru [3]. Sposób ten ma jednak szereg wad i jest bardzo rzadko stosowany.

Automaty galwanizerskie tzw. czyste

W IMP opracowano technologię i konstrukcję pierwszego automatu tzw. czystego do cynkowania, w którym urządzenia do oczyszczania powstających ścieków są połączone z automatem i umieszczone w kompletnej dostawie automatu i urządzeń pomocniczych. W automacie tym zastosowano szereg nowoczesnych rozwiązań umożliwiających minimalizację zużycia wody do płukania, bezpośredni odzysk składników kąpieli i zmniejszenie do minimum zagrożenia zanieczyszczenia środowiska [27]. Automat wyposażony jest w czterostopniowe przepływy przeciwwądrowe o regulowanym przepływie wody, specjalny system okresowego oczyszczania kąpieli do cynkowania i wymrażania nadmiaru zawartych w niej węglanów, ozonowanie ścieków zawierających cyjanki itp. Podobnie skonstruowany jest automat galwanizerski RS-80 firmy Blasberg, RFN.

Obecnie trwają prace nad technologią i konstrukcją automatu do osadzania powłok Cu-Ni-Cr o minimalnej ilości i minimalnym obciążeniu powstających ścieków.

Inne metody

Zastosowanie węgla aktywnego. Istnieje wiele opatentowanych metod usuwania cyjanków oraz metali ze ścieków na węglu aktywnym. Szczególnie interesujące jest usuwanie chromu, polegające na jednoczesnej adsorpcji

Cr(VI) na węglu i redukcji do Cr(III) z możliwością regeneracji węgla [7].

Krystalizacja. Różne metody krystalizacji stosowane są przy regeneracji zużytych kąpeli do trawienia metali żelaznych w kwasie siarkowym lub w kwasie solnym, umożliwiające odzyskiwanie czystego kwasu [3, 8]. Metody te jednak znajdują główne zastosowanie w hutnictwie i zasadniczo wykraczają poza zakres metod odzysku i regeneracji stosowanych w galwanizerniach. Wykorzystuje się je czasem do odzysku metali, np. miedzi z kąpeli do trawienia w kwasie siarkowym lub do usuwania fluoru żelaza z kąpeli do trawienia w mieszaninie kwasu azotowego i fluorowodorowego [3].

Cementacja. Pomimo stwierdzonej skuteczności usuwania np. miedzi lub redukcji chromu Cr(VI) na powierzchni metalicznego żelaza [7] sposób ten nie znalazł szerszego zastosowania praktycznego w technologii ścieków z galwanizerni.

Flotacja i elektroflotacja. Elektroflotacja znalazła już praktyczne zastosowanie do oczyszczania ścieków emulsyjnych, a przeprowadzane są próby zastosowania tzw. flotacji jonowej do selektywnego usuwania metali i cyjanków ze ścieków galwanizerskich [7].

Plukanie w rozpuszczalnikach. Sposób ten polega na zastąpieniu pierwszego plukania wodnego po kąpeli galwanicznej plukaniem w specjalnym rozpuszczalniku organicznym, co umożliwia bezpośredni odzysk kąpeli wyznoszonej z wanny na pokrywanych wyrobach [7].

Odzysk metali z osadu poneutralizacyjnego. Prowadzone są próby zastosowania do tego celu selektywnej ekstrakcji osadu rozpuszczalnikami organicznymi lub ekstrakcji roztworem węgla amonowego połączonej z elektrolizą i wyprażaniem [7].

Specjalne metody unieszkodliwiania cyjanów. Poza omówionymi już metodami utleniania cyjanów aktywnym chlorem (str. 469) oraz ozonem (str. 500) znane i stosowane są w niektórych przypadkach również inne metody utleniania chemicznego, np. nadmanganianem potasowym KMnO_4 , wodą utlenioną H_2O_2 , nadsiarczanami czy też tzw. kwasem Caro (kwasem nadtlenosiarkowym — H_2SO_5) [3]. Z innych metod należy wymienić katalityczne utlenianie cyjanów na złożu wypełnionym węglem aktywnym oraz tzw. metodę

Kastone, w której do rozkładu cyjanów w ściekach po cynkowaniu i kadmowaniu użyto formaldehydu i wody utlenionej [3].

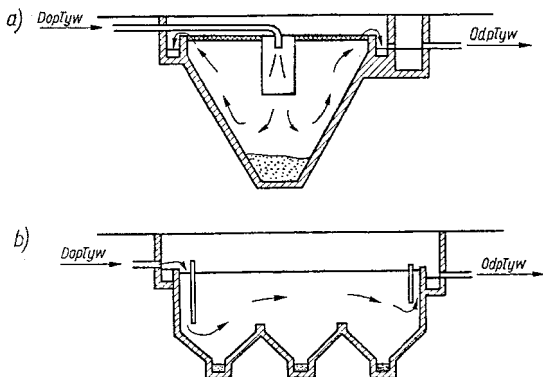
d. Oddzielanie i przeróbka osadów poneutralizacyjnych

Oddzielanie zawiesin po końcowej neutralizacji ścieków

Osad wytrącony podczas neutralizacji końcowej ścieków oddzielany jest od nich najczęściej przez sedymentację. Dopiero dobrze sklarowane ścieki mogą być odprowadzane do odbiornika. Jest to końcowy, niezwykle ważny etap procesu oczyszczania, od którego zależy ostateczna ocena skutecznego efektu całej obróbki ścieków. Dopuszczalne stężenia metali w ściekach dotyczą bowiem zarówno metali rozpuszczonych, jak i metali nie rozpuszczonych, tworzących zawiesinę. Dlatego też najskuteczniejsza i najbardziej nowoczesna metoda chemicznej lub fizykochemicznej obróbki ścieków nie umożliwi uzyskania wymaganego stopnia ich oczyszczenia, jeśli nie będzie sprawny końcowy etap oczyszczania, tj. klarowanie ścieków. Jest to szczególnie ważne w warunkach krajowych, ponieważ w większości funkcjonujących i projektowanych neutralizatorów ścieków z galwanizerni problem ten jest niedoceniany i często wadliwie rozwiązywany.

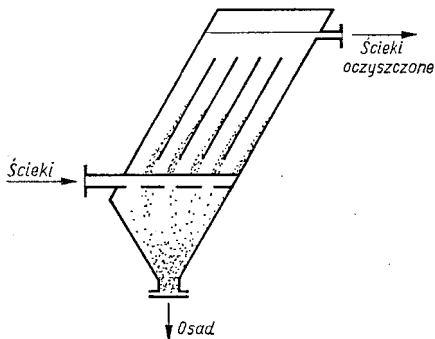
Oddzielanie zawiesin ze zneutralizowanych ścieków przez sedymentację przeprowadza się w tzw. osadnikach. Wytrącone zawiesiny (tzw. szlam) są bardzo silnie uwodnione, a ich masa właściwa w niewielkim stopniu różni się od masy właściwej wody, co powoduje, że proces sedymentacji przebiega bardzo wolno. Zmusza to więc do budowania dużych osadników. Osadniki te buduje się najczęściej jako zbiorniki pionowe, typu tzw. studni dortmundzkich z dnem stożkowym, o działaniu okresowym lub ciągłym — przepływowym lub też jako osadniki ciągłe o poziomym przepływie ścieków, z trójdzielonym dnem stożkowym (rys. 26-24). Niekiedy stosowane są osadniki o bardziej złożonej konstrukcji, wyposażone np. w mieszadło lub obrotowy zgarniacz osadu [3, 28]. Dla ścieków z galwanizerni przyjmuje się na ogół czas sedymentacji osadu 4 h. Jak już wspomniano, przyspieszenie sedymentacji osadu można osiągnąć przez zastosowanie flokulantów (str. 477).

Ostatnio coraz częściej stosowane są osadniki wielostrumieniowe, tzw. lamelowe, w



Rys. 26-24. Schematy najczęściej stosowanych typów osadników: a) osadnik pionowy o przekroju kołowym typu dortmundzkiego, b) osadnik poziomy

których ścieki podzielone są na wiele strumieni płynących równolegle przez ukośnie ułożone, płytke kanały (rys. 26-25). Stosuje się różne konstrukcje tych osadników i różne kształty kanałów przepływowych [3]. Osadniki lamelowe mają znacznie mniejsze gabaryty od osadników tradycyjnych i skuteczność ich działania jest większa. Przykładem takiego osadnika jest urządzenie LAFT-PW konstrukcji IMP i Politechniki Warszawskiej (Patenty: 131469, PL; 4477344, US).



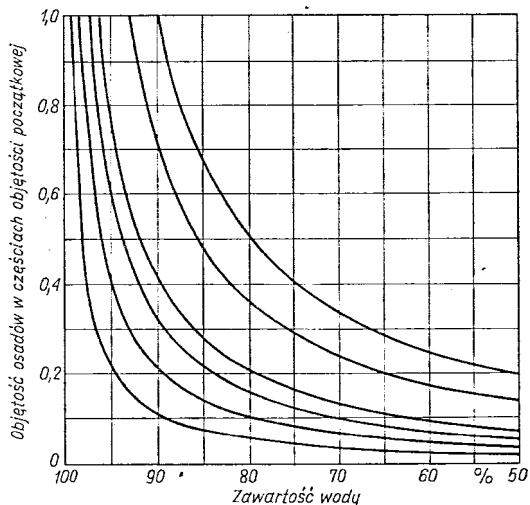
Rys. 26-25. Schemat ideowy osadnika wielostrumieniowego (lamelowego)

Zagęszczanie i odwadnianie osadów

Osad wydzielany w osadniku zawiera 98—99% wody. Odwodnienie 1000 l osadu o 99% zawartości wody do 75% powoduje zmniejszenie jego objętości do 40 l, czyli 25-krotnie. Korzyści z tak znacznej redukcji objętości usuwanego osadu są oczywiste, przede wszystkim zmniejszają koszty transportu i składowania. Ponadto odwodniony osad jest mniej

podatny na działanie środowiska, w którym jest składowany, a w razie potrzeby łatwiej jest go zabezpieczyć przed wpływami atmosferycznymi lub przed wpływem innych składowanych odpadów przemysłowych. W Polsce władze lokalne najczęściej sprzeciwiają się wywożeniu i składowaniu na wysypiskach osadu uwodnionego żądając, słusznie, jego poprzedniego odwodnienia na terenie Zakładu. Zależność pomiędzy stopniem uwodnienia a objętością osadu przedstawiono na rys. 26-26 [28].

Długotrwałe przetrzymywanie osadu w oddzielnych zbiornikach daje niewielkie efekty, ponieważ umożliwia zmniejszenie w nim ilości wody jedynie do ok. 96—97% [8]. Bardziej skuteczne odwodnienie wymaga specjalnych urządzeń, z których najczęściej stosowane są następujące:



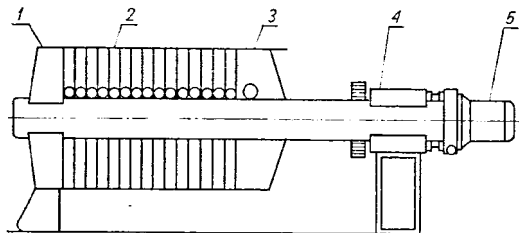
Rys. 26-26. Zależność objętości osadu od stopnia jego uwodnienia [28]

Urządzenia bezciśnieniowe. Najprostsze z nich są to często stosowane w Polsce zdrenowane poletka osadowe, w których odwadnianie zachodzi przez filtrację grawitacyjną przez denną warstwę filtracyjną, a także wskutek parowania. Umożliwiają one odwodnienie osadu do ok. 80—85% zawartości wody. Poletka osadowe są stosunkowo tanie, lecz mają wiele wad — małą skuteczność działania, duże zapotrzebowanie powierzchni, podatność na wpływy atmosferyczne, konieczność okresowej konserwacji itp.

Przy oczyszczaniu ścieków metodą Lancy odwadnianie wstępnie zagęszczonego osadu prowadzi się zwykle w komorach, w których

filtracja odbywa się przez ściany boczne wykonane z materiału porowatego lub w zbiornikach z przegrodami filtracyjnymi [14]. Grawitacyjna filtracja osadu zastosowana jest również w urządzeniach LAFT używanych w metodzie FKJA. Osad odwadniany jest w koszach wyłożonych tkaniną filtracyjną.

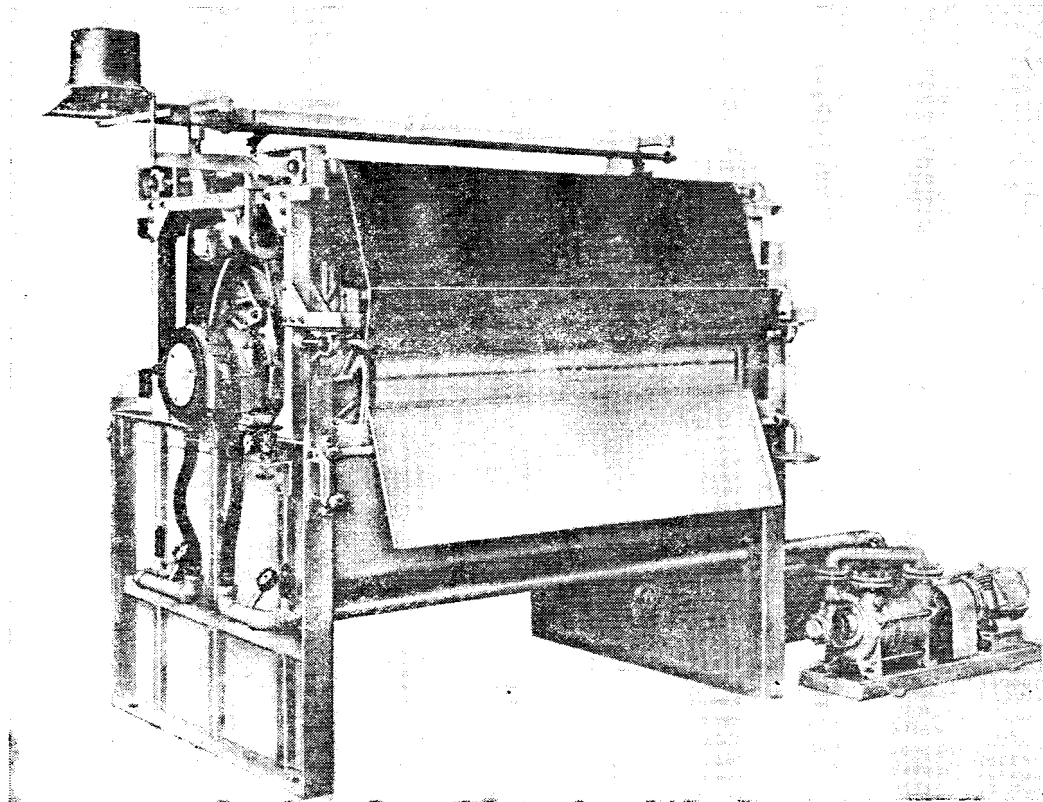
Urządzenia ciśnieniowe — najczęściej używane są prasy filtracyjne komorowe lub ra-



Rys. 26-27. Schemat prasy filtracyjnej komorowej
1 — płyta nieruchoma, 2 — płyty filtracyjne, 3 — płyta ruchoma, 4 — urządzenie dociskające, 5 — urządzenie zamykające

mowe i płytowe (rys. 26-27). Ciśnienie filtracji wynosi 0,2—1 MPa, powierzchnia filtracyjna pras przemysłowych od kilku do 20 m², a osiągany stopień odwodnienia typowych osadów galwanizerskich 70—80% zawartości wody. Stosowanie odpowiednich koagulantów i flokulantów polepsza własności filtracyjne osadów i ułatwia ich odwodnienie na prasach [9, 28]. Wadą pras filtracyjnych jest okresowy charakter pracy związany z koniecznością okresowego czyszczenia, co w nowoczesnych rozwiązaniach konstrukcyjnych pras jest częściowo rekompensowane przez automatyczne ich napełnianie, czyszczenie i sterowanie [3, 28]. W Polsce prasy filtracyjne produkują Zakłady Spomasz w Puławach.

Ostatnio używane są również filtry taśmowe o pracy ciągłej, w których stosuje się różne rozwiązania konstrukcyjne dociskania i wgniatania osadu [28]. Z innych urządzeń należy wymienić filtry ciśnieniowe z papierową taśmą filtracyjną lub filtry typu Sweet-



Rys. 26-28. Bębnowy filtr próżniowy do szlamu firmy dr G. Woltersdorf, RFN

landa i Kelly'ego. Istnieją także możliwości zastosowania bezpośredniej ciśnieniowej filtracji całej ilości ścieków wraz z zawiesinami z pominięciem osadników. Sposób ten jest jednak bardzo kosztowny i wymaga utrzymania ścisłych parametrów neutralizacji ścieków.

Urządzenia próżniowe są to filtry bębnowe proste lub częściej tzw. strefowe, które charakteryzują się podziałem powierzchni bębna na część pracującą przy podciśnieniu (zasysanie osadu, odwadnianie i suszenie) i przy nadciśnieniu (zdejmowanie placka). Filtry te pracują w sposób ciągły, a ich rozładunek przeprowadzany jest w różny sposób, np. za pomocą skrobaka, walca dociskającego, tzw. wędrującej tkaniny lub sznurków ułożonych na tkaninie filtracyjnej [3]. Na rys. 26-28 przedstawiono bębnowy filtr próżniowy firmy dr G. Woltersdorf RFN. Dla osadów z galwanizerni powierzchnia filtracyjna takich filtrów wynosi zwykle 1—5 m², wydajność 0,25—2 m³ uwodnionego osadu na godzinę, a osiągnięte odwodnienie 75—85% zawartości wody. Często wprowadza się dodatki do osadu ułatwiające jego filtrację, jak np. ziemię okrzemkową, lub nanosi na filtr wstępną warstwę filtrującą (ang. precoat) [8, 28].

Stosowane są niekiedy również próżniowe filtry taśmowe i tarczowe [28].

Inne urządzenia i sposoby odwadniania osadu. Istnieje wiele typów wirówek, z których najciekawsze są wirówki sedymentacyjne o działaniu ciągłym [3, 8, 28]. Urządzenia te jednak są stosunkowo rzadko stosowane do odwadniania osadów poneutralizacyjnych z galwanizerni. Natomiast ostatnio zaczyna się stosować tzw. filtry dynamiczne o specjalnej konstrukcji, np. filtr typu FDP (str. 547).

Istnieje także możliwość wymrażania osadu jako metody jego odwodnienia [28].

Pełne unieszkodliwianie osadów i problem ich składowania

Nawet najsprawniejsze metody odwadniania osadu nie rozwiązują całkowicie problemu jego składowania i nie likwidują niebezpieczeństwa ponownego rozpuszczania znajdujących się w nim metali, zwłaszcza pod wpływem innych składowanych odpadów. Stosowane dotychczas powszechnie sposoby — wywożenie osadów na tzw. wysypiska miejskie, zatapanie w morzu, czy wykorzystywanie do tego celu starych, nieczynnych kopalni — są coraz bardziej ograniczane i stanowią tylko połowiczne rozwiązanie tego zagadnienia. Sprawa pełnego i trwałego zabezpieczenia środowiska przed szkodliwym wpływem osadów

poneutralizacyjnych nabiera więc coraz większego znaczenia.

Jedną z proponowanych metod jest unieszkodliwianie osadu przez prażenie w temp. 1100—1200°C w celu przeprowadzenia metali zawartych w osadzie w postać całkowicie nierozpuszczalną i niewymywalną wodą [3, 8]. Istotną sprawą jest przy tym przeciwdziałanie utlenianiu Cr(OH)₃, który w temperaturze powyżej 200°C, w obecności metali alkalicznych, łatwo przechodzi w postać rozpuszczalną w wodzie.

Inne rozwiązanie polega na chemicznym wiązaniu i utwardzaniu osadu przez mieszanie go z różnymi materiałami, np. z cementem, popiołami lotnymi, krzemianami lub produktami organicznymi, jak np. asfalt, smoły, poliolefiny, związki epoksydowe i inne materiały wiążące, polimeryzujące itp. Istnieje wiele opatentowanych metod takiego wiązania osadów, z których najszerzej stosowana jest tzw. metoda Chemfix [7]. W IMP opracowano i opatentowano metodę unieszkodliwiania i utylizacji osadów przez łączenie ich z niskogatunkowym cementem — patent 74283, PL [29]. Wytworzony beton w sposób trwały zabezpiecza składowany osad przed rozpuszczaniem i wymywaniem wodą, a dodatkowo może służyć do wyrobu niektórych elementów budowlanych, jak np. podkłady pod drogi, płyty chodnikowe, trylinka itp.

Ostatnio, zwłaszcza w Stanach Zjednoczonych, istnieją tendencje do składowania osadów częściowo odwodnionych bez specjalnego zabezpieczenia na wydzielonych składowiskach terenowych wyposażonych jedynie w prostą kontrolę wycieku [7]. Zagadnienie to wiąże się z koncepcją tzw. centralnych rejonowych stacji unieszkodliwiania i przerobu odpadów przemysłowych, typu np. zużytych kąpieli galwanicznych i innych roztworów stężonych, osadów poneutralizacyjnych, zużytych olejów, tłuszczów itp. [3].

e. Nadzór i kontrola techniczno-ruchowa

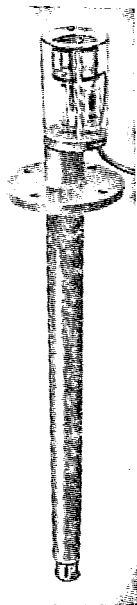
Sposoby i urządzenia do regulacji i kontroli procesów unieszkodliwiania ścieków

Elektrody do pomiaru pH

Przy chemicznej obróbce ścieków najczęściej mierzonym i regulowanym parametrem jest ich pH. Pomiar i regulacja pH prowadzone są zarówno w procesie końcowej neutralizacji ścieków i wytrącania metali, jak i w procesach utleniania cyjanków i azotynów, redukcji chromu Cr(VI), czy też przy ostatecz-

nej kontroli jakości ścieków odprowadzanych z neutralizatora. Do pomiarów tych powszechnie stosuje się elektrody szklane z kalomelową elektrodą odniesienia. Zmiana pH roztworu o jednostkę powoduje zmianę SEM ogniwa pomiarowego w temp. 20°C o 58,2 mV. Jednak na zależność tę w dużym stopniu wpływa temperatura. Dlatego też sondy do pomiaru pH zaopatrywane są w urządzenia do kompensacji temperatury. Ogniwa pomiarowe składające się z elektrody szklanej i kalomelowej stosowane są do pomiarów pH w zakresie 1—11, w temperaturach od -10°C do +60°C. W silnie alkalicznych roztworach używa się elektrod wykonanych ze szkła litowego, które jednocześnie umożliwiają prowadzenie pomiarów w temperaturach do 110°C. W tym przypadku elektrodą odniesienia jest elektroda Ag/AgCl. W przypadku pomiaru pH w roztworach zawierających fluorki lub kwas fluorowodorowy stosowane są elektrody antymonowe [3, 8].

W automatycznych oczyszczalniach ścieków pomiary pH przeprowadzane są przy użyciu zarówno prętowych elektrod zanurzeniowych umieszczanych bezpośrednio w zbiorniku reakcyjnym, jak i elektrod typu przepływowego, tj. umieszczanych w przewodzie ściekowym. Na rys. 26-29 przedstawiono zanurzeniową sondę pomiarową pH typ N-551 produkcji Zakładów Mera, Wrocław na licencji



Rys. 26-29. Sonda zanurzeniowa typ N-551 do pomiarów pH (Mera, Wrocław)

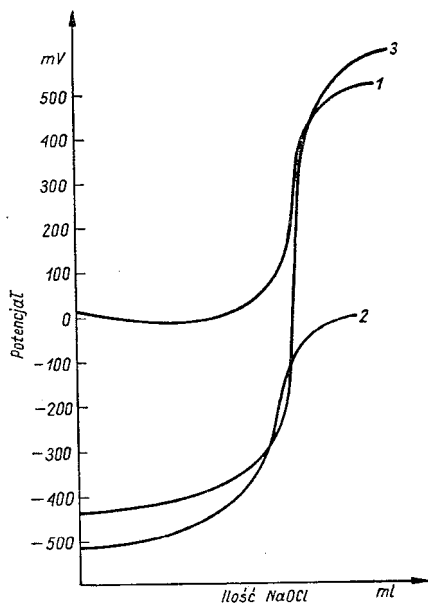
firmy Polymetron, Szwajcaria. W głowicy sondy umieszczone są dwie elektrody — szklana i kalomelowa — oraz kompensator temperatury. Korpus sondy wykonany jest z twardego PCW, może być również wykonywany z polipropylenu lub stali nierdzewnej.

Podstawowym warunkiem uzyskiwania dokładnych pomiarów pH jest właściwe obchodzenie się z elektrodami i ich należyta konserwacja. Elektrody szklane przechowuje się w wodzie destylowanej, elektrody kalomelowe zaś — w nasyconym roztworze KCl. Całość ogniwa pomiarowego należy często sprawdzać przy użyciu odpowiednich roztworów buforowych o dokładnie znanej wartości pH. Ponadto elektrody należy okresowo, np. raz na tydzień, oczyszczać przez zanurzenie w rozcieńczonym kwasie solnym. Przy właściwym użytkowaniu i konserwacji czas użytkowania elektrod pomiarowych pH wynosi ok. 2 lat [8].

Elektrody pomiarowe potencjału redoksy

Przy chlorowaniu cyjanków w zasadzie tylko pierwszy stopień reakcji, tj. tworzenie chlorocyjanu CNCl — równanie (1) — umożliwia potencjometryczną kontrolę przebiegu procesu unieszkodliwiania, ponieważ wskutek zanikania wolnych jonów CN⁻ i występowania nadmiaru aktywnego chloru następuje wyraźny skok potencjału. Drugi stopień reakcji, tj. hydroliza powstałego chlorocyjanu do cyjanianu — równanie (2) — nie działa już na elektrody pomiarowe. Całkowity i szybki przebieg tej reakcji zapewniany jest przez utrzymywanie właściwego pH roztworu (rys. 26-1).

Do regulacji i kontroli reakcji chlorowania cyjanków najczęściej używane są elektrody złote, srebrne amalgamowane i platynowe [3]. Na rys. 26-30 przedstawiono typowe krzywe miareczkowania potencjometrycznego cyjanków przy użyciu elektrod Pt, Ag i Au, wykazujące czułość każdej z nich [30]. Pomimo że elektrody te zasadniczo nie nadają się do bezpośrednich pomiarów stężenia cyjanków w ściekach, to mogą z powodzeniem być wykorzystywane do ciągłej regulacji procesu ich unieszkodliwiania. Punkt końcowy tego procesu leży bowiem zazwyczaj w pobliżu punktu równoważnikowego, a więc w strefie skoku potencjału, gdzie czułość elektrody jest największa. Regulacja polega na tym, że dopływ podchlorynu jest wstrzymywany, gdy mierzony potencjał elektrody wzrośnie o wartość tego skoku, a ponownie włączany, gdy wskutek dopływu ścieków zawierających jony CN⁻ nadmiar chloru aktywnego jest zużyty i potencjał obniży się do poziomu wska-



Rys. 26-30. Typowe krzywe miareczkowania potencjometrycznego cyjanków roztworem NaOCl przy użyciu różnych elektrod pomiarowych [30]
1 — elektroda Pt, 2 — elektroda Ag, 3 — elektroda Au

zującego na obecność cyjanków. Najbardziej przydatne są elektrody złote, które wykazują największą czułość oraz reagują zarówno na stężenie cyjanków, jak i na obecność utleniacza [30]. Jako elektrody odniesienia stosowane są elektrody kalomelowe lub typu Ag/AgCl.

Również inne procesy unieszkodliwiania cyjanków, jak np. utlenianie wodą utlenioną lub obróbkę siarczanem żelazawym, można kontrolować i regulować potencjometrycznie, np. przy użyciu elektrody złotej. W procesach redukcji chromu Cr(VI) i utleniania azoty-

nów stosowane są elektrody platynowe lub złote. Podczas redukcji chromu początkowy silnie dodatni potencjał elektrody Pt spada, a w momencie pojawienia się nadmiaru substancji redukującej osiąga nieraz nawet wartości ujemne [3].

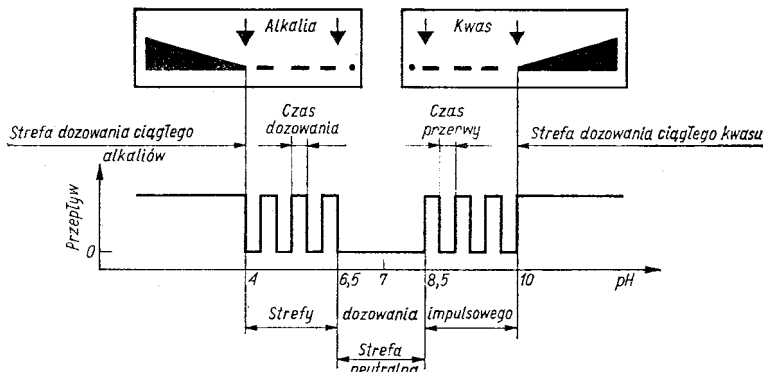
Podobnie jak elektrody do pomiaru pH, elektrody redukująco-utleniające są często wyposażane w urządzenia do oczyszczania ich powierzchni — mechanicznie lub przy użyciu ultradźwięków. Również i w tym przypadku stosowane są sondy typu zanurzeniowego lub przepływowego.

Stosowane systemy automatycznego dozowania reagentów

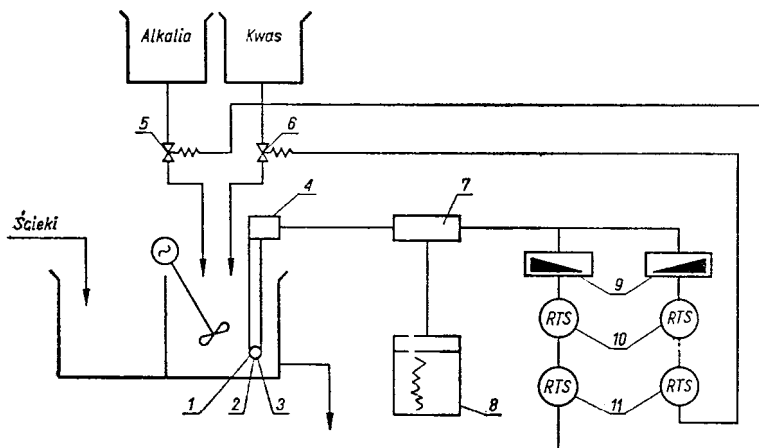
W oczyszczalniach ścieków z galwanizerni stosuje się dwa podstawowe systemy automatycznego dozowania reagentów.

System regulacji jedno- lub dwugraniczny (dla reduktorów i utleniaczy) polega na dozowaniu reagenta aż do momentu uzyskania wartości potencjału wskazującej na zakończenie reakcji utleniania lub redukcji. Na ogół wystarcza ciągłe dozowanie reagenta, a ewentualne jego przedozowanie kompensowane jest napływem świeżych ścieków. W przypadku małej histerezy układu stosuje się regulator dwugraniczny z nastawianym czasem otwarcia i zamknięcia dopływu reagenta.

Regulację strefowo-impulsową stosuje się w oczyszczalniach, w których ilość i skład napływających ścieków ulega dużym wahaniom. Regulacja polega na podziale obszaru regulacji na strefę dozowania ciągłego oraz impulsowego (pulsacyjnego) przez kolejne zamykanie i otwieranie dopływu reagenta. W przypadku regulacji pH stosuje się zazwyczaj układy regulacji strefowo-impulsowej realizowanej za pomocą jednego lub dwóch regulatorów dwugranicznych (rys. 26-31). Zasto-



Rys. 26-31. Schemat strefowo-impulsowej regulacji pH



Rys. 26-32. Schemat kompletnego układu regulacji pH neutralizowanych ścieków
 1 — elektroda szklana SP-201 (Energopomiar), 2 — elektroda kalomelowa KP-201 (Energopomiar), 3 — kompensator temperatury TP-201 Pt-100A (Energopomiar), 4 — głowica pomiarowa z sondą N-551 (Mera-Elmat), 5 — zawór dozujący chemoodporny do alkaliów, 6 — zawór dozujący chemoodporny do kwasu, 7 — przetwornik pH N-5141 lub pehametr N-513 (Mera-Elmat), 8 — rejestrator NSK (Lumel), 9 — regulator elektroniczny RE-2 (Lumel), 10 — przełączniki czasowe otwarcia RTS-61 (Mera-Refa), 11 — przełączniki czasowe zamknięcia RTS-61 (Mera-Refa)

sowanie strefy dozowania ciągłego i impulsowego w pobliżu wartości żądanej ma na celu wyeliminowanie możliwości przedozowania reagentów przez zmniejszenie ich dopływu. Należy pamiętać o bezwładności układu pomiarowego, która wynosi od kilku do kilkunastu sekund. Ustalanie czasów impulsów otwarcia i zamknięcia dopływu reagentów odbywa się doświadczalnie i wynosi zazwyczaj 2—35 s. Na rys. 26-32 przedstawiono schemat kompletnego układu regulacji pH neutralizowanych ścieków.

W mniejszych oczyszczalniach, szczególnie tam gdzie występują mniejsze wahania pH ścieków surowych, stosuje się regulację strefowo-impulsową z tzw. strefą neutralną bez strefy dozowania ciągłego. Regulator dwugraniczny wyznacza granicę impulsowego dozowania kwasu i alkaliów; w strefie neutralnej przy pH 6,5—8,5 dopływ reagentów do ścieków jest zamknięty.

W przypadku konieczności dokładnej regulacji pH stosuje się układy automatyczne ze sprzężeniem zwrotnym, które spełnia sygnał pochodzący z drugiej, zazwyczaj przepływowej, elektrody pH umieszczonej na wypływie ścieków z komory reakcyjnej. Stosowane są również układy z regulatorami PI, umożliwiające dokonywanie korekty układu dozowania w zależności od rzeczywistego zapotrzebowania reagentów, zwiększając przez to precyzję regulacji.

Reagenty są zwykle dozowane automatycznie za pomocą chemoodpornych zaworów elektromagnetycznych lub rzadziej — pneu-

matycznych. Ostatnio coraz częściej w układach regulacji pH stosuje się pompy dozujące perystaltyczne. W układach takich regulacja impulsowa jest zastąpiona zmianą obrotów pompy. Wszystkie przyrządy wskazujące, rejestrujące, sterujące itp. umieszczone są zwykle w tzw. szafie pomiarowo-sterującej, jak np. Aquamer produkcji Mera, Wrocław.

Inne systemy pomiarowe i regulacyjne

Do ciągłej regulacji procesów utleniania cyjanków i redukcji chromu Cr(VI) możliwe jest zastosowanie metody amperometrycznej [3]. Układ pomiarowy składa się m.in. z oczyszczanej mechanicznie elektrody złotej i elektrody Ag/AgCl o dużej powierzchni jako elektrody odniesienia. Tego rodzaju czujnik pomiarowy może z powodzeniem kontrolować przebieg utleniania cyjanków łatwo rozkładających się oraz kierować dozowaniem podchlorynu i śledzić przebieg utleniania cyjanków bardziej trwałych, np. kompleksowych cyjanków niklu.

Metody oparte na pomiarze przewodności elektrycznej roztworów można w zasadzie stosować jedynie do regulacji ilości wody zasilającej płuczki w galwanizerni (rozdz. 24), do kontroli jakości wody w obiegach zamkniętych lub też do niektórych innych specjalnych celów, np. dozowania roztworów stężonych do ścieków.

Metody fotometryczne zasadniczo nie odpowiadają wymaganiom regulacji i kontroli procesów unieszkodliwiania, a ponadto są zbyt kosztowne.

Kontrola końcowa

Jak już podkreślano, pomiary potencjometryczne przy użyciu powszechnie stosowanych elektrod nie nadają się w ogóle do pomiarów stężenia cyjanków czy chromu w ściekach, a tym bardziej do kontroli końcowej pozostałej ich ilości w oczyszczonych ściekach. Po obróbce unieszkodliwiającej bowiem kontrola końcowa zawartości np. cyjanków dotyczy zakresu ich stężeń rzędu dziesiętnych części (mg/l), co wielokrotnie przewyższa zakres czułości elektrod pomiarowych Au i Ag. Tego typu pomiary można wykonywać metodami fotometrycznymi [3]. Jednak, podczas gdy stosowanie ich w warunkach laboratoryjnych nie nastęrcza specjalnych trudności (str. 512), to wprowadzenie tych metod do pomiarów ciągłych w warunkach eksploatacyjnych przy stałym przepływie ścieków jest zadaniem bardzo trudnym. Wymaga bowiem nie tylko zastosowania odpowiedniego fotometru przemysłowego, ale również specjalnych urządzeń dozujących i mieszających we właściwych proporcjach próbkę ścieków z określoną objętością reagentów. Pomimo że urządzenia tego typu są już znane [3], to ze względu na swą wysoką cenę stosowane bywają jak dotąd jedynie w sporadycznych przypadkach.

Nowe możliwości kontroli końcowej ścieków otwierają się przez zastosowanie tzw. elektrod jonoselektywnych, które umożliwiają wykonywanie bezpośrednich potencjometrycznych oznaczeń stężeń poszczególnych anionów i kationów w roztworze. Elektrody te zbudowane są na zasadzie monokryształu (ang. solid-state-electrode) lub membrany jonitowej. Istniejące obecnie elektrody umożliwiają oznaczenie większości typowych zanieczyszczeń anionowych i kationowych wody i ścieków w zakresie stężeń na ogół 10^{-6} — 1 mol/l [3]. Niektóre z nich produkowane są już w kraju.

W warunkach eksploatacyjnych końcowa kontrola jakości ścieków odprowadzanych z neutralizatora ogranicza się najczęściej do ciągłego pomiaru i zapisu pH ścieków; może być uzupełniona ponadto ciągłym pomiarem stopnia zmętnienia ścieków. Kontrola taka w połączeniu z odpowiednio częstą kontrolą analityczną ścieków (oznaczanie CN^- , Cr(VI) , ewentualnie innych metali) i sprawnym systemem kontrolno-alarmowym w obrębie samego neutralizatora daje na ogół gwarancję dobrego oczyszczenia ścieków i zablokowania ich wypływu w przypadku ewentualnej awarii urządzeń czy innych nieprawidłowości w systemie automatycznego oczyszczania.

Obsługa oczyszczalni ścieków galwanizerskich

Zakres obsługi

Zakres obsługi urządzeń przeznaczonych do unieszkodliwiania ścieków z galwanizerni zależy przede wszystkim od rodzaju neutralizatora i stopnia zautomatyzowania poszczególnych jego elementów. W najczęściej spotykanych w Polsce neutralizatorach o działaniu okresowym, przy ręcznym sterowaniu i przy prawidłowym schemacie technologicznym obróbki, zakres poszczególnych czynności dla pojedynczego cyklu unieszkodliwiania ścieków składa się na ogół z pobrania próbki ścieków, wykonania niezbędnych oznaczeń chemicznych, dodania odpowiednich reagentów w ustalonych uprzednio ilościach, kontroli wyników obróbki po ustalonym czasie reakcji i opróżnienia komory (zbiornika).

Przy prawidłowo prowadzonych procesach unieszkodliwiania i neutralizacji w sprawnym neutralizatorze minimalne czasy trwania cyklu obróbki poszczególnych strumieni ścieków wynoszą 1—2 h dla ścieków chromowych oraz dla ścieków kwaśno-alkalicznych i 3—4 h dla ścieków cyjankowych. Czas sedymentacji osadu w osadniku wynosi 4 h. Przy tak określonych cyklach obróbki poszczególnych strumieni ścieków niezbędny jest jeszcze czas rezerwowy, wykorzystywany w przypadku konieczności przeprowadzenia dodatkowego korekcyjnego unieszkodliwiania.

Przy zautomatyzowanej obróbce ciągłej czas przepływu ścieków przez zbiorniki reakcyjne (tzw. czas zatrzymania) uwarunkowany jest nieomal wyłącznie niezbędnym czasem reakcji i w zależności od rodzaju ścieków wynosi na ogół 15—60 min (str. 482). Jak widać więc, przy okresowym i ręcznym sterowaniu długi czas obróbki ścieków związany jest głównie z koniecznością przeprowadzania niezbędnych, a często długotrwałych, oznaczeń chemicznych (np. dokładne oznaczenie cyjanków w ściekach trwa ok. 3 h). Podane poprzednio cykle obróbki oparte są na skróconych metodach analitycznych opracowanych w IMP, Warszawa, długotrwałe zaś klasyczne metody oznaczeń ograniczone są jedynie do wykonywanych okresowo pomiarów kontrolnych i nie wpływają na czas trwania obróbki ścieków. Tak więc wszystkie pomiary i oznaczenia kontrolne związane z oczyszczaniem ścieków z galwanizerni podzielić można na trzy zasadnicze grupy:

Pomiary i oznaczenie ruchowe oparte na skróconych metodach analitycznych związane są bezpośrednio z codzienną obróbką ścieków

w neutralizatorze. Przy okresowym systemie obróbki i ręcznym sterowaniu są one konieczne dla zapewnienia właściwego prowadzenia procesów unieszkodliwiania (ustalenie koniecznych ilości reagentów, niezbędnych parametrów reakcji itp.). Obejmują one

- 1) pomiar pH,
- 2) oznaczenie ilości podchlorynu sodowego potrzebnego do utlenienia cyjanków w ściekach cyjankowych,
- 3) kontrolę nadmiaru wolnego chloru w ściekach cyjankowych po chlorowaniu,
- 4) oznaczenie ilości kwasu siarkowego potrzebnej do obniżenia pH ścieków chromowych do wartości $\leq 2,5$ lub ścieków alkalicznych (o $\text{pH} > 9$) do wartości 8—8,5,
- 5) oznaczenie stężenia Cr(VI) w ściekach chromowych przed i po redukcji,
- 6) oznaczenie ilości mleka wapiennego lub wodorotlenku sodowego potrzebnej do podwyższenia pH ścieków cyjankowych do wartości ≥ 11 lub ścieków kwaśnych i alkalicznych (o $\text{pH} < 8$) do wartości 8—8,5.

Pomiary i oznaczenia kontrolne oparte na dokładnych metodach analitycznych wykonywane są w celu okresowego sprawdzenia składu ścieków i efektu ich obróbki. Stosowane są zarówno przy okresowej jak i przy ciągłej obróbce ścieków i obejmują oznaczanie zawartości CN^- , Cr(VI) oraz w razie potrzeby innych metali w ściekach surowych oraz w ściekach oczyszczonych odprowadzanych z neutralizatora.

Pomiary i oznaczenia związane z likwidacją roztworów i kąpieli stężonych obejmujące oznaczenia stężeń podstawowych składników tych roztworów, wykonywane są według powszechnie przyjętych metod analitycznych stosowanych w analizie kąpieli galwanicznych.

Wyniki wszystkich pomiarów i oznaczeń oraz inne dane związane z unieszkodliwianiem ścieków (np. ilości dodawanych reagentów, czas spustu ścieków itp.) powinny być zapisywane w specjalnej książce obsługi neutralizatora i okresowo omawiane z osobą odpowiedzialną za eksploatację neutralizatora.

Do zadań obsługi neutralizatora należy jeszcze unieszkodliwianie roztworów i kąpieli stężonych usuwanych okresowo z galwanizerni. Według najczęściej stosowanego w kraju systemu roztwory te są dozowane do rozcieńczonych ścieków z płukania i wraz z nimi poddawane obróbce w komorach (zbiornikach) reakcyjnych neutralizatora. Ze względu bhp oraz technologicznych jednorazowy dodatek roztworów i kąpieli stężonych nie może w żadnym przypadku powodować prze-

kroczenia stężenia 1 g CN^-/l w ściekach cyjankowych i 1—2 g $\text{Cr(VI)}/l$ w ściekach chromowych oraz przekraczać 10% objętości ścieków kwaśnych i alkalicznych poddawanych neutralizacji.

Załoga obsługująca typowy neutralizator dla średnich galwanizerni składa się najczęściej z dwóch osób (technik chemik i robotnik fizyczny) przeszkolonych w zakresie bhp i obsługi neutralizatora, przy czym szczególnie ważnym zagadnieniem jest ochrona przed trującym działaniem cyjanków.

Metody oznaczania typowych zanieczyszczeń ścieków galwanizerskich

Na ogół stosuje się do tego celu metody kolorymetryczne. W ostatnich latach coraz częściej, zwłaszcza dla większej liczby oznaczeń, stosuje się metody spektroskopii atomowej (AAS). W warunkach eksploatacyjnych często porównuje się zabarwienie próbki ścieków z przygotowaną skalą wzorców stałych lub wykonuje oznaczenia przy użyciu odpowiednich papierków wskaźnikowych.

Oznaczanie cyjanków. Do oznaczania cyjanków o stężeniu powyżej 1 mg/l najczęściej stosuje się zmodyfikowaną metodę Liebiga polegającą na miareczkowaniu azotanem srebra wobec rodaniny jako wskaźnika wg PN-73/C-04603 [8]. Metoda argentometryczna ma wprawdzie małą czułość, ale jest prosta i szybka, a co ważniejsze, oparta jest na bezpośredniej reakcji cyjanków z azotanem srebra. Mniejsze ilości cyjanków, tj. poniżej 1 mg/l, oznacza się dokładniejszymi metodami kolorymetrycznymi. W praktyce cyjanki oznacza się następującymi metodami: z pirydyną i pirazolonom; z pirydyną i benzydyną, tzw. metodą Aldridge'a; z pirydyną i kwasem barbiturowym oraz z kwasem pikrynowym.

Ze względu na szkodliwe działanie benzydyny na organizm ludzki metoda z pirydyną i benzydyną jest coraz rzadziej stosowana.

Ponieważ ścieki prócz cyjanków zawierają również wiele innych substancji, jak metale, różnego rodzaju związki utleniające i redukujące, rodniki, siarczki itp., a ponadto często są mętne i zabarwione, dlatego dokładne oznaczenie cyjanków wymienionymi metodami w sposób bezpośredni jest rzadko możliwe i z reguły wymaga uprzedniego wydzielenia ich ze ścieków. Zazwyczaj wyodrębnia się cyjanki przez destylację w specjalnej aparaturze szklanej z chłodnicą zwrotną po uprzednim usunięciu z próbki ścieków związków utleniających, np. nadmiaru wolnego chloru. Dla rozłożenia kompleksowych cyjanków me-

tali ścieki destylowane należy zakwasić. Użycie do tego celu kwasu winowego umożliwi oznaczenie wszystkich cyjanków razem z ewentualnie obecnymi nieutleniającymi kompleksowymi cyjankami żelaza i niklu. Należy przy tym zaznaczyć, że dokładne rozgraniczenie analityczne cyjanków tzw. wolnych i związanych jest bardzo trudne i określenia te budzą szereg wątpliwości. Większe znaczenie praktyczne ma oznaczanie cyjanków ulegających utlenieniu („utleniających”) i nie ulegających utlenieniu („nieutleniających”), co można przeprowadzić metodą równoległej analizy dwóch próbek ścieków, z których jedną utleniono nadmiarem chloru aktywnego [7] i z różnicy obu oznaczeń określa się ilość cyjanków nieutleniających chlorem aktywnym.

Jak już wspomniano, w warunkach eksploatacyjnych długotrwałe, analityczne oznaczenie cyjanków przed chlorowaniem zastępuje się często określeniem tzw. zapotrzebowania podchlorynu sodowego, polegającym na bezpośrednim miareczkowaniu próbki ścieków roztworem NaOCl. Natomiast orientacyjnym wskaźnikiem pełnego utlenienia cyjanków utleniających się w ściekach po chlorowaniu jest próba na nadmiar wolnego chloru w ściekach.

Oznaczanie chromu. Chrom oznacza się najczęściej metodą kolorymetryczną wykorzystując reakcję barwną Cr(VI) z dwufenylokarbazydem [3, 8]. Metoda ta może być zastosowana również do szybkich, półilościowych oznaczeń chromu. Większe ilości chromu można oznaczać jodometrycznie przez miareczkowanie tiosiarczanem sodowym wg PN-77/C-04604.

Oznaczanie innych metali. W praktyce oczyszczania ścieków galwanicznych dokładne oznaczanie takich metali, jak miedź, nikiel, cynk, kadm, żelazo i in., wykonuje się na ogół podczas okresowej kontroli efektów oczyszczania, bądź też przy kontroli składu ścieków surowych.

Oznaczanie następujących metali można prowadzić metodami kolorymetrycznymi:

- 1) miedź z ditizonem lub z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym wg PN-80/C-04611,
- 2) nikiel z dwumetylogliksymem wg PN-75/C-04614,
- 3) cynk z ditizonem wg PN-75/C-04596,
- 4) kadm z ditizonem wg PN-74/C-04560,
- 5) żelazo z tiocyjanianem (rodankiem) potasowym lub z fenantroliną wg PN-73/C-04586.

Oznaczanie innych składników ścieków. Wolny chlor. Dokładne oznaczenie zawartości wolnego chloru przeprowadza się najczęściej

metodą kolorymetryczną z o-tolidyną wg PN-73/C-04600. Większe ilości chloru, tj. powyżej 0,5—1 mg/l, oznaczyć można metodą jodometryczną. Jakościowo wykrywa się obecność wolnego chloru w ściekach papierkiem jodokrobiowym.

Cyjaniany. Oznaczenie cyjanianów w ściekach (np. powstałych przez utlenienie cyjanków) przeprowadza się metodą Kjeldahla przez hydrolizę CNO⁻, destylację powstałego amoniaku i oznaczenie go kolorymetrycznie z odczynnikiem Nesslera wg PN-74/C-04576.

Azotyny. Stosowane metody kolorymetryczne opierają się najczęściej na reakcji barwnej jonów NO₂⁻ z kwasem *p*-aminobenzenosulfonowym (kwas sulfanilowy) i α -naftyloaminą wg PN-73/C-04576.

Detergenty. Anionowe substancje powierzchniowo czynne oznacza się metodą kolorymetryczną z błękitem metylenowym, niejonowe zaś — kolorymetrycznie z tiocyjanokobaltynem amonowym lub kwasem fosforowolframowym wg PN-74/C-04550.02.

Oleje i tłuszcze. Oleje i tłuszcze oznacza się metodą ekstrakcyjną wg PN-74/C-04573.

Literatura

1. Kieszkowski M.: Zeszyty Problemowe PZiTS — Odpady przemysłowe a ochrona środowiska 1976 (220) 207—226.
2. Strumm W., Woker H., Fischer H. U.: *Schwetz. Zeitschrift f. Hydrologie* 1954, 16 (1) 1—21.
3. Hartinger L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung. München, Wien. Carl Hanser Verlag 1977.
4. Jackson G. J., Kieszkowski M.: *Powłoki Ochronne* 1977, 5 (26) 32—40.
5. Dodge B. F., Zabban W.: *Plating* 1951, 38 (6) 561—586.
6. Kieszkowski M.: *Prace IMP* 1967, 15 (55) 62—71.
7. Materiały US Environmental Protection Agency, Cincinnati. Ohio 1973—1980.
8. Weiner R.: Die Abwässer der Galvanotechnik und Metallindustrie. Ausg. 4. Saulgau/Württemberg. Eugen G. Leuze-Verlag 1973.
9. Kieszkowski M., Pastuszka J.: *Prace IMP* 1970, 18 (67) 15—34.
10. Winnicki T.: *Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska*. Warszawa. Arkady 1978.
11. Bartkiewicz B., Kieszkowski M.: *Bul. IMP* 1972, 18 (106) 22—30.
12. Olszewski J.: *Powłoki Ochronne* 1976, 4 (20—21) 22—24.
13. Annusewicz A., Olszewski J.: *Powłoki Ochronne* 1978, 6 (4—5) 89—95.
14. Pinner R.: *Electroplating and Metal Finishing* 1967, 20 (7) 208—222; (8) 248—253; (9) 280—286.
15. Clarke M., Kieszkowski M.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1974, 52 (3) 79—86.
16. Tużnik F., Lis A.: *Powłoki Ochronne* 1974, 2 (10) 23—29.
17. Tużnik F., Kunicki W.: National Conference on Hazardous and Toxic Wastes Management, Newark 1980.

18. Annusewicz A., Kieszkowski M., Olszewski J., Pastuszka J.: *Powłoki Ochronne* 1975, 3 (12) 26—31.
19. Marquardt K.: *Oberfläche-Surface* 1968, 9 (4) 90—99.
20. Fischwasser K.: Aktuelle Probleme der Wasserbehandlung. VII Dresdner Informationsseminar. Dresden 1978.
21. Pawłowski L.: *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1975, 49 (2) 58—60.
22. Annusewicz A.: *Powłoki Ochronne* 1980, 8 (42) 14—18.
23. Buczyłto E.: *Oczyszczanie ścieków z wytrawialni i galwanizerni*. Katowice. Śląsk 1972.
24. Kunicki W.: *Powłoki Ochronne* 1976, 4 (15) 42—47; (16) 24—26; 1977, 5 (17) 26—31; 1980, 8 (41) 25—31; (44—45) 10—15.
25. Kieszkowski M.: *Powłoki Ochronne* 1978, 6 (34) 27—31.
26. Tużnik F., Wachtl T.: *Powłoki Ochronne* 1973, 1 (4) 2—7.
27. Kunicki W., Kieszkowski M., Krokosz A., Malewski M.: *Powłoki Ochronne* 1978, 6 (32—33) 31—36.
28. Meinck F., Stooff H., Kohlschütter H.: *Ścieki przemysłowe* (tł. z niem.). Warszawa. Arkady 1975.
29. Tużnik F., Kieszkowski M.: *Prace IMP* 1972, 20 (77) 35—40.
30. Oehme F., Wyden H.: *Metaloberfläche* 1965, 19 (9) 273—278.

Rozdział 27

Charakterystyka zanieczyszczeń wydzielanych do atmosfery i sposoby ich unieszkodliwiania

inż. Andrzej Wojnarowski

a. Wstęp	515
b. Metody określania ilości emitowanych substancji	516
c. Problem redukcji emisji z urządzeń galwanizerskich	521
Rodzaj i charakter emitowanych substancji	521
Elementy układu wentylacji	521
Urządzenia do redukcji emisji	521
d. Uwarunkowania prawne w ochronie powietrza atmosferycznego	521
e. Wzorcowy układ projektu ochrony powietrza	522
Literatura	522

a. Wstęp

Powłoki galwaniczne stanowią dość powszechny, szczególnie w przemyśle maszynowym, sposób zabezpieczania antykorozyjnego powierzchni.

Ze względu na używanie w procesach galwanicznych substancji toksycznych oraz usytuowywanie wyrzutni wentylacyjnych na niewielkich wysokościach galwanizernie są uciążliwym lokalnym źródłem zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Dlatego też niezbędna jest dokładna analiza wpływu galwanizerni na otoczenie, a pierwszym krokiem w tym kierunku jest określenie rodzaju i ilości emitowanych substancji.

Prowadzonym w galwanizerni procesom technologicznym towarzyszy emisja do atmosfery składników kąpieli będących substancjami toksycznymi. Mechanizm emisji, a więc zasadnicze parametry określające jej wielkość, zależy od wielu czynników, z których do najważniejszych można zaliczyć

1) parametry technologiczne procesu (skład kąpieli, wielkość wsadu, temperatura pracy, natężenie i gęstość prądu);

2) rodzaj i wielkość urządzeń (urządzenia indywidualne i zblokowane, obrotowe i zawieszkowe, powierzchnia lustra kąpieli);

3) sposób i intensywność wentylacji.

Substancje toksyczne z galwanizerni emitowane są w postaci gazów lub aerozoli w wyniku porywania kąpieli przez gwałtownie wydzielające się produkty reakcji procesu galwanicznego.

Aerozol powstaje również wskutek intensywnego odciągania powietrza znad lustra kąpieli w momencie ruchu elementów w wannie. Przy niektórych procesach zachodzi emisja składników kąpieli spowodowana dużym ciśnieniem ich par.

Dla potrzeb wentylacji i ochrony powietrza atmosferycznego przeprowadza się następującą klasyfikację odciąganego powietrza uwzględniając charakter i odczyn substancji w nim zawartych:

1. Powietrze odciągane z urządzeń zawierających kąpiele cyjankowe — urządzenia w których prowadzone są procesy podstawowe elektrochemicznego wydzielania metali z ich soli cyjankowych — *ciąg cyjankowy*.

2. Powietrze odciągane z urządzeń zawierających związki chromu — urządzenia, których prowadzone są procesy chromowania, pasywacji chromowej itp. — *ciąg chromowy*.

3. Powietrze odciągane z urządzeń nie zawierających uprzednio wymienionych związków — *ciąg kwaśno-alkaliczny*.

b. Metody określania ilości emitowanych substancji

Na podstawie przeprowadzonych przez ZUGiL-Łódź badań i pomiarów można stwierdzić, że najbardziej uciążliwe z punktu widzenia ochrony powietrza atmosferycznego są następujące procesy, z których produkty gazowe odprowadzane są na zewnątrz układem wentylacji mechanicznej:

Procesy przygotowawcze — trawienie stali w kwasie solnym — źródło emisji chlorowodoru, trawienie miedzi i jej stopów w kwasie azotowym — źródło emisji tlenków azotu.

Procesy podstawowe — w kąpielach cyjanokowych — źródło emisji cyjanowodoru oraz chromowanie — źródło emisji bardzo toksycznego i agresywnego aerozolu związków chromu.

Z pozostałych procesów emitowane są bardziej lub mniej stężone aerozole pary wodnej o charakterze kwaśnym lub alkalicznym, nie stanowiące zagrożenia dla otoczenia i dające się w prosty sposób wyłapać.

Wartości emisji z procesów galwanicznych można wyznaczać przez analogię do istniejących podobnych źródeł, obliczać na podstawie wskaźników emisji oraz analitycznie.

Najbardziej skuteczną okazała się metoda analogii, tj. określania wartości emisji dla obiektów projektowanych przez porównywanie ich z obiektami lub układami technologicznymi, dla których już wykonano pomiary. Potwierdziły to badania przeprowadzone przez ZUGiL w warunkach przemysłowych. Dlatego też przedstawiono wyniki pomiarów najbardziej charakterystycznych przypadków technologicznych w celu umożliwienia doboru prawidłowej emisji dla nowo projektowanych galwanizerni.

Metoda wskaźnikowa i metoda obliczeń analitycznych ze względu na liczbę zmiennych parametrów technologicznych obarczone są dużym błędem i zastosowanie ich do projektowania obiektów jest dyskusyjne.

W tablicy 27-1 zestawiono wyniki badań emisji HCl przy trawieniu chemicznym stali.

Z przeprowadzonych przez ZUGiL-Łódź pomiarów wynika, że stężenie chlorowodoru w wentylowanym powietrzu w zależności od parametrów procesu waha się w granicach 0,5—4,0 mg/m³, co powodowane jest wpływem takich czynników, jak stężenie kwasu w kąpeli, rodzaj i gabaryty urządzenia technologicznego, sposób prowadzenia procesu technologicznego, sposób i intensywność wentylacji.

Poza wymienionymi parametrami do uzys-

kanego z pomiarów stężenia chlorowodoru w wentylowanym powietrzu należy dodawać co najmniej 2-krotny współczynnik bezpieczeństwa (2-krotny wzrost wartości stężenia), ponieważ w czasie pracy szybko podnosi się temperatura kąpeli trawiącej, szczególnie w urządzeniach zmechanizowanych, a wtedy następuje znaczący skok ciśnienia par.

W tablicy 27-2 podano wyniki badań emisji tlenków azotu przy trawieniu chemicznym miedzi i jej stopów. Podczas trawienia chemicznego miedzi i jej stopów wydziela się mieszanina tlenków azotu na różnym stopniu utleniania (NO, NO₂, N₂O₃, nawet N₂O). Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że maksymalne stężenie tlenków azotu emitowanych z procesu trawienia miedzi i jej stopów w kwasie azotowym dochodzi (w przeliczeniu na Na₂O₅) do wartości 4,5 g/m³.

Poza stężeniem kwasu na emisję tlenków azotu podstawowy wpływ ma temperatura kąpeli, a w mniejszym stopniu skład stopu miedzi, czas kontaktu gazów z tlenem powietrza, wilgotność, temperatura i ciśnienie powietrza.

W tablicy 27-3 podano wyniki badań emisji cyjanowodoru. Powietrze odciągane z powierzchni lustra kąpeli zawiera w swym składzie kropelki aerozolu oraz cyjanowodor powstający podczas procesu elektrolizy.

Ze względu na niski stopień dysocjacji cyjanowodoru może on być wypierany z roztworu swych soli nie tylko pod działaniem rozcieńczonych kwasów mineralnych, lecz także pod działaniem kwasu węglowego zawartego w powietrzu w ilości ok. 0,03% obj. (w przeliczeniu na CO₂).

Dlatego też na wylocie wyrzutni wentylacyjnej zawsze znajdują się stosunkowo duże ilości cyjanowodoru, nawet wówczas, gdy znaczna odległość od źródła emisji gwarantuje osadzenie się aerozolu w kanałach wentylacyjnych, np. przy cynkowaniu cyjanokowym w wannie galwanicznej na zawieszkach (tabl. 27-3).

W tablicy 27-4 podano wyniki badań emisji związków chromu (CrO₃). Kąpiel chromowa jest typowym przykładem emisji aerozolu kwasu chromowego oznaczanego analitycznie jako CrO₃, powstającego w wyniku przebiegających procesów oraz w wyniku porywania kąpeli przez układ wentylacji.

Przy stosunkowo sztywnych granicach składu i stężenia, temperatury kąpeli oraz gęstości prądu wartość emisji zależy będzie głównie od rodzaju urządzenia technologicznego, wielkości wsadu oraz parametrów układu wentylacji. Wpływ geometrii układu wen-

Tablica 27-1. Zestawienie wyników badań emisji chlorowodoru (HCl)

Lp.	Trawienie chemiczne— —rodzaj urządzenia	Parametry procesu technologicznego				Parametry wentylacji		Odległość ssawy		Analiza powietrza na zawartość HCl (średnio) mg/m ³
		skład kąpieli (HCl stęż. tech: H ₂ O)	tempe- ratura kąpieli °C	powie- rzenia swobod- na na lustra m ²	powierz- chnia wsadu dm ²	natęże- nie przepływu powietrza m ³ /(s · m ²)	wskaznik wentyla- cji m ³ /(s · m ²)	od lustra kąpieli m	od prze- kroju po- miarowego m	
1	W kabinie trawialniczej — drobnica sta- łowa obrabiana w koszu	2:1	20,0	0,126	150,0	0,189	0,386	0,40	1,80	2,995
2		1:1	20,0	0,126	150,0	0,189	0,386	0,40	1,80	1,744
3		1:2	20,0	0,126	150,0	0,189	0,386	0,40	1,80	0,740
4	W wannie — drobnica stalowa obrabiana w koszu	1:2	20,0	1,250	150,0	0,670	0,535	1,00	6,50	1,950
5	W wannie — drobnica stalowa obrabiana w bębnie*)	1:1	otoczenia	0,60	brak danych	1,740	brak danych	brak danych	35,00	nie wy- kryto
6		1:1		1,50		1,760			30,00	
7	W wannie — drobnica na zawieszkach	1:1		1,30		0,60			10,00	2,100
8	W wannie z bębem obrotowym	1:1		0,320		2,170			45,0	3,400
9	W wannie — elementy stalowe na za- wieszkach	1:1		0,720		0,33			10,00	3,600
10	W wannie — elementy stalowe na za- wieszkach	1:2		0,800		2,31			10,00	3,300

*) Kolumna wentylacyjna połączona z wanną do odtluszczania.

Tablica 27-2. Zestawienie wyników badań emisji tlenków azotu (N₂O₅)

Proces technologiczny — — rodzaj urządzenia	Parametry procesu technologicznego					Parametry wentylacji				Odległość ssawy		Analiza powietrza na zawartość N ₂ O ₅ (średnio) mg/m ³
	Skład kąpieli g/l	tempe- ratura kąpieli °C	powierz- chnia swo- bodna lus- tra m ²	powierz- chnia wsadu dm ²	natężenie przepływu powietrza m ³ /(s · m ²)	wskaźnik wentylacji m ³ /(s · m ²)	od lustra kąpieli m	od prze- kroju pomiar m				
Trawienie chemiczne szyn miedzia- nych w wannie galwanicznej	HNO ₃ techn. stęż.	20,0	1,20	130,0	0,31	0,26	0,50	3,50			1006,0	
		30,0	1,20	150,0	0,31	0,26	0,50	3,50			1935,0	
Trawienie płytek mostkowych w ka- binie trawilniczej	HNO ₃ — 40-proc.	26,0	0,218	6,0	1,18	0,80	1,00	5,00			570,0	
		30,0	0,218	6,0	1,18	0,80	1,00	5,00			842,0	
Trawienie płytek mostkowych w ka- binie trawilniczej	250,0 H ₂ O ₄ HNO ₃ 200,0 Na ₂ Cr ₂ O ₇ 200,0 HCl techn. 34,0	26,0	0,218	10,0	1,18	0,80	1,00	5,00			899,0	
		30,0	0,218	10,0	1,18	0,80	1,00	5,00			1039,0	
		26,0	0,218	20,0	1,18	0,80	1,00	5,00			1692,0	
		30,0	0,218	20,0	1,18	0,80	1,00	5,00			1841,0	
		26,0	0,218	30,0	1,18	0,80	1,00	5,00			2439,0	
		30,0	0,218	30,0	1,18	0,80	1,00	5,00			3235,0	
		17,0	0,074	8,5	0,247	0,505	1,00	1,50			2,42	
		17,0	0,074	17,0	0,247	0,505	1,00	1,50			3,00	
		18,0	0,074	17,0	0,247	0,505	1,00	1,50			4,35	
		19,0	0,074	17,0	0,247	0,505	1,00	1,50			4,46	
Trawienie chemiczne drobnicy mo- stkowej w kabine trawilniczej ^{*)}	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 180,0 HNO ₃ stęż. 200,0 H ₂ PO ₄ stęż. 70,0 NaF 2,0	17,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			4,80	
		18,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			4,80	
		19,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			6,60	
		20,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			5,25	
		21,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			5,80	
		22,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			6,70	
		23,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			7,60	
		24,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			8,65	
		25,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			9,20	
		26,0	0,074	25,5	0,247	0,505	1,00	1,50			10,20	
Polecowanie chemiczne aluminium w wannie galwanicznej ^{2*)}	H ₂ SO ₄ stęż. 1 cz. H ₂ PO ₄ stęż. 4 cz. HNO ₃ stęż. 1 cz.	30,0	0,113	100,0	0,54	1,10	0,40	1,50			1,60	
		40,0	0,113	100,0	0,54	1,10	0,40	1,50			8,90	
		50,0	0,113	100,0	0,54	1,10	0,40	1,50			17,10	
		130,0	0,173	7,0	0,775	4,48	0,60	6,00			160,0	

) Cr⁶⁺ nie wykryto, na obecność F⁻ nie badano.2) P₂O₅ — 0,007 mg/l.

Tablica 27-3. Zestawienie wybranych wyników badań emisji cyjanowodoru (HCN)

Proces technologiczny — rodzaj urządzenia	Parametry procesu technologicznego						Parametry wentylacji		Odległość ssawy		Analiza powietrza (średnio) mg/m ³
	skład kąpieli g/l	temperatura kąpieli °C	powierzchnia wsadu dm ²	gęstość prądu A/dm ²	powierzchnia swobodna lustra m ²	natężenie przepływu powietrza m ³ /(s · m ²)	wskaznik wentylacji m ³ /(s · m ²)	od lust-ra kąpieli m	od prze-kroju pomiaro-wego m		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Kadmowanie w wannie galwanicznej na zawieszce	Cd(CN) ₂ 57,0 NaCN 95,0 Na ₂ CO ₃ 12,0	21,0	35,0	3,0	1,08	0,695	0,162	0,12	2,0	HCN 0,274 Cd ²⁺ 0,0073	
Kadmowanie w kielichu zanurzeniowym o pojemności 50 dm ³	CdO 41,0 NaCN 66,0 NaOH 22,0	27,0	70,0	3,0	0,63	0,640	1,020	0,14	1,6	HCN 0,766 Cd ²⁺ 0,0414	
Kadmowanie w kielichu wolnostojącym o pojemności 25 dm ³	CdO 20,0 NaCN 110,0 NaOH 7,5	20,0	35,0	3,0	0,20	0,175	0,865	0,40	0,20	HCN brak danych Cd ²⁺ 0,0120	
Cynkowanie cyjankowe w wannie galwanicznej na zawieszce	ZnO 45,0 NaCN 90,0 NaOH 95,0 gliceryna 8,0	20,0	40,0	1,2	0,75	0,214	0,290	0,20	3,0	HCN 0,086 Zn ²⁺ 0,0048 HCN 0,149 Zn ²⁺ 0,0103	
		20,0	80,0	1,2	0,75	0,214	0,290	0,20	3,0	HCN 0,176 Zn ²⁺ 0,0116	
		20,0	40,0	2,0	0,840	1,58	1,88	0,20	21,0	HCN 0,161 Zn ²⁺ nie wykryto	
Cynkowanie drobnicy w kielichu zanurzeniowym	ZnO 54,0 NaCN 103,0 NaOH 88,0	32,0	80,0	3,0	0,63	0,31	0,49	0,10	2,0	HCN 0,930 Zn ²⁺ 0,035	
Aktywacja stali — emisja postojowa	NaCN 75,0	20,0 20,0	40,0 20,0	—	0,75 0,75	0,214 0,214	0,290 0,290	0,20 0,20	3,0 3,0	HCN 0,137 HCN 0,065	
Miedzowanie cyjankowe w wannie na zawieszce					2,40	0,840		0,20	40,0	HCN 0,970	
Mosiądzowanie cyjankowe w wannie na zawieszce					5,40	1,820		0,20	40,0	HCN 1,430	
Cynkowanie cyjankowe w wannie na zawieszce					1,12 1,72 4,50	0,43 0,84 1,72		0,20 0,20 0,20	1,0 1,0 1,0	HCN 0,600 HCN 1,000 HCN 0,170	
Srebrzenie cyjankowe w wannie na zawieszce		brak danych			0,96	0,18	brak danych	0,20	1,0	HCN 2,600	
Miedzowanie cyjankowe w wannie (drobnica w bębnie)					1,80	1,24		0,20	1,0	HCN 3,90	
Cynkowanie cyjankowe w wannie (drobnica w bębnie)					1,80	1,24		0,20	1,0	HCN 3,90	

Tablica 27-4. Zestawienie wybranych wyników badań emisji związków chromu (CrO₃)

Proces technologiczny — rodzaj urządzenia	Parametry procesu technologicznego				Parametry wentylacji		Odlęgłość ssawy		Analiza powietrza — oznaczenie CrO ₃ (średnio)	Uwagi			
	skład kąpieli	temperatura kąpieli	powierzchnia wsadu	gęstość prądu	powierzchnia swobodna na lustro	natężenie przepływu powietrza	wskaznik wentylacji	od lustra kąpieli			od przeko- ju pomiaro- wego		
												g/l	°C
Chromowanie w wannie na zawieszkach techniczne	CrO ₃	250,0	48,0	200,0	30,0	1,44	2,76	1,92	0,15	0,10	2,120	ssawa wentylacyjna	
	H ₂ SO ₄	2,5								1,00	2,950	pionowy przewód w dół przy wannie	
dekoracyjne	CrO ₃	400,0	50,0	22,0	30,0	0,56	3,25	1,4		3,00	3,300	poziomy odcinek przewodu przed kolankiem	
	H ₂ SO ₄	4,0							0,06	6,00	3,130	pionowy odcinek przewodu w górę za kolankiem przed wentylatorem	
Chromowanie techniczne w wannie	CrO ₃	250,0	45,0		30,0	0,72	0,98			20,00	0,710	pionowy odcinek przewodu w górę za kolankiem przed wentylatorem	
	H ₂ SO ₄	2,5	45,0		30,0	0,72	0,12			30,00	0,395	pionowy odcinek przewodu w górę za wentylatorem	
			45,0		30,0	0,72	0,98			15,00	0,1010	pionowy odcinek przewodu w górę za wentylatorem	
			45,0	brak danych								nie wykryto	
			45,0		30,0	0,60	3,20		brak danych		1,00	10,700	
			45,0		30,0	3,70	2,80				32,00		
		45,0		30,0	2,80	8,80				35,00		nie wykryto	
										30,0			

tylacji szczególnie wyraźnie zaznacza się przy chromowaniu w wannie na zawieszkach (tabl. 27-4).

W związku z emisją typowego aerozolu wodnego kąpieli do chromowania należy przywiązywać szczególne znaczenie do instalowania dla tego procesu urządzeń do redukcji emisji.

c. Problem redukcji emisji z urządzeń galwanizerskich

Rozpatrując problem redukcji emisji substancji toksycznych z urządzeń galwanizerskich należy rozpatrzyć trzy czynniki, tj. rodzaj i charakter emitowanych substancji, elementy układu wentylacji, urządzenia do redukcji emisji, które, każde z osobna, przy sprzyjających układach technologicznych mogą w znaczący sposób wpływać na poziom redukcji emitowanych substancji.

Rodzaj i charakter emitowanych substancji

Projektując układ wentylacji technologicznej wywiewnej należy przeprowadzić dokładną analizę charakteru substancji odciąganych z urządzeń galwanicznych i dokonać podziału podłączenia ich do odpowiednich układów wentylacyjnych.

Prawidłowy dobór charakteru wentylowanych urządzeń może prowadzić w kierunku samoneutralizacji odciąganych substancji, dobór zaś wadliwy może powodować wzrost emisji substancji toksycznych.

Przykładem prawidłowego doboru podłączenia urządzeń technologicznych do układów wentylacji wyciągowej jest trawienie chemiczne w wannie (poz. 5 i 6 w tabl. 27-1). Podłączenie do wspólnego kolektora wentylacyjnego równoważnej ilości odciąganego powietrza o charakterze alkalicznym i kwaśnym powoduje proces samoneutralizacji i w efekcie nie stwierdza się emisji chlorowodoru na wylocie wyrzutni.

Powyższy przykład jest dowodem, że problem redukcji emisji zanieczyszczeń z procesów galwanicznych powinien być rozpatrywany już na etapie wytycznych technologicznych dla projektów branżowych.

Elementy układu wentylacji

Jak już wspomniano, z większości procesów galwanicznych odciągany jest aerozol pary wodnej o charakterze kwaśnym lub alkalicznym. Aerozol ten, osiadając na ścianach i dnie kanału wentylacyjnego, wykrapla się. Napotkawszy uszkodzenia w zabezpieczeniach antykorozyjnych kanału powoduje jego ko-

rozożę aż do całkowitego zniszczenia włączone. Z tego też względu należy dążyć do maksymalnego wyeliminowania obecności aerozolu w kanale wentylacyjnym.

Wystarczająco skutecznymi urządzeniami w tym zakresie okazały się mechaniczne wykraplacze aerozolu, których działanie polega na zmianie kierunku przepływu powietrza w kanale. Sprawność powyższego urządzenia wynosi 60—95% i zależy od prędkości liniowej powietrza w kanale.

Ze względu na konieczność zabezpieczania przed korozją urządzeń wentylacyjnych wskazane jest instalowanie wykraplaczy aerozolu przed wentylatorami. Poza przedstawionym rozwiązaniem mogą być stosowane inne rozwiązania dostosowane do układu wentylacji mechanicznej.

Rolę mechanicznego wykraplacza aerozolu spełniają również elementy układu wentylacyjnego do zmiany kierunku przepływu powietrza (kolanka). Przykładem powyższego jest wykraplanie się aerozolu kwasu chromowego w kanale wentylacyjnym, np. w przypadku chromowania w wannie na zawieszkach (tabl. 27-4).

Największe stężenie aerozolu jest w poziomym odcinku przewodu. Dlatego też odcinki układu wentylacyjnego, w których występuje największe wykraplanie aerozolu, powinny być zaopatrzone w przewody odprowadzające ich nadmiar do kolektora ściekowego.

Urządzenia do redukcji emisji

W kraju skonstruowano (w ZUGiL-Łódź) i wdrożono do produkcji typowe urządzenie o nazwie *pochłaniacz mgły kwasu chromowego*, sklasyfikowanego pod numerem SWW-0745-119 w katalogu urządzeń mechanicznych. Sprawdzona w warunkach przemysłowych sprawność pochłaniacza urządzenia wynosi powyżej 98%. Zasada działania urządzenia polega na wytrącaniu aerozolu w warstwie szkła piankowego.

Dla pozostałych substancji brak jest dotychczas zarówno krajowych jak i zagranicznych urządzeń do redukcji emisji.

d. Uwarunkowania prawne w ochronie powietrza atmosferycznego

Obowiązujące akty prawne w ochronie powietrza atmosferycznego (aktualne w chwili druku opracowania)

1. Ustawa z dnia 31 stycznia 1980 r. o ochronie i kształtowaniu środowiska (Dz.U. Nr 3 z

dnia 11.02.1980 r., poz. 6), a w niej w szczególności:

a) Dział II, Rozdział 3 Ochrona powietrza atmosferycznego (art. 25-32),

b) Dział III, Rozdział 2 Ochrona środowiska w działalności inwestycyjnej (art. 68-70),

c) Dział III, Rozdział 4 Maszyny i urządzenia techniczne (art. 74-79).

2. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 września 1980 r. w sprawie ochrony powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniem (Dz.U. Nr 24, poz. 89, z dnia 05.11.1980 r.)

3. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 września 1980 r. w sprawie zasad tworzenia i zagospodarowania stref ochronnych (Dz.U. Nr 24, poz. 92, z dnia 05.11.1980 r.)

4. Ustawa z dnia 24 października 1974 r. Prawo budowlane (Dz.U. Nr 38, poz. 229, z dnia 30.10.1974 r.)

5. Uchwała Nr 75 Rady Ministrów z dnia 10 marca 1972 r. w sprawie projektowania inwestycji (Monitor Polski Nr 23/72, poz. 133).

6. Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 15 lutego 1975 r. w sprawie trybu uzgadniania założeń techniczno-ekonomicznych inwestycji w zakresie wymagań sanitarno-higienicznych (Monitor Polski Nr 6/75, poz. 35).

7. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Terenowej i Ochrony Środowiska z dnia 20 lutego 1975 r. w sprawie nadzoru urbanistyczno-budowlanego (Dz.U. Nr 8, poz. 48 z dnia 19.03.1975 r.)

Dopuszczalne stężenia substancji emitowanych do powietrza atmosferycznego

Wykaz dopuszczalnych stężeń substancji emitowanych do powietrza atmosferycznego zawiera Załącznik Nr 1 do Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 30.09.1980 r. w sprawie ochrony powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniem (Dz.U. Nr 24, poz. 24 z dnia 05.11.1980 r.).

W przypadku braku określonej substancji w wymienionym rozporządzeniu należy posługiwać się wykazem zalecanych dopuszczalnych stężeń wydawanym okresowo przez Departament Inspekcji Sanitarnej Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej przy piśmie mającym znak EN-4433.

Aktualnie obowiązuje wykaz załączony do pisma, znak EN-4433-1/77 z dnia 09.02.1977 r.

e. Wzorcowy układ projektu ochrony powietrza

Zgodnie z § 3 Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 30.09.1980 r. (Dz.U. Nr 24, poz. 89)

inwestor w celu otrzymania *decyzji o dopuszczalnej emisji* powinien przedłożyć w terenowym urzędzie stopnia wojewódzkiego dokumentację ochrony powietrza atmosferycznego.

Na podstawie analizy zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego wykonanej w latach 1973—1979 oraz danych literaturowych w ZUGiL-Łódź opracowano *Wzorcowy układ projektu ochrony powietrza*, którego merytoryczny układ przedstawia się następująco:

1. Wstęp
2. Cel i zakres opracowania
3. Lokalizacja obiektu (zakładu)
4. Warunki klimatyczno-meteorologiczne rejonu lokalizacji obiektu (zakładu)
5. Ogólna charakterystyka obiektu (zakładu)
6. Analiza procesów technologicznych będących źródłem emisji, obliczenie emisji
7. Charakterystyka wentylacji technologicznej
8. Najwyższe dopuszczalne stężenie emitowanych substancji
9. Poziom imisji (tło) w rejonie lokalizacji obiektu
10. Obliczenie stanu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego
11. Wytyczne do projektu instalacji wentylacji mechanicznej, wywiewnej
12. Wnioski

Powyżej przedstawiony układ nie może być traktowany jako sztywny i powinien być dostosowany do warunków wynikających z wielkości i rodzaju analizowanego obiektu.

Literatura

1. Ustalenie wielkości emisji zanieczyszczeń powietrza z urządzeń galwanizerni, hartowni, odlewni na podstawie dotychczas wykonanych pomiarów. Opracowanie ZUGiL-Łódź, PH-6407.
2. Problem jakościowej i ilościowej emisji gazowych substancji toksycznych z procesów galwanicznych i malarskich. Opracowanie ZUGiL-Łódź, PH-11506.
3. Wzorowy układ analizy zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego substancjami emitowanymi z galwanizerni i malarni. Opracowanie ZUGiL-Łódź, PH-15251.
4. Pomlary emisji wykonane w zakładach przemysłowych. Opracowania ZUGiL-Łódź, PH-7441, PH-10546, PH-10688, PH-11350, PH-11571, PH-11647, PH-12086, PH-12088, PH-12390, PH-12702, PH-12973, PH-13017, PH-13592, PH-13852, PH-13915, PH-14402, PH-14414.

Część IV

Badania jakości

Rozdział 28

Badania jakości kąpieli

*doc. dr inż. Teresa Biestek, doc. dr Konrad Szmidt,
doc. dr inż. Jerzy Weber*

a. Współzależność jakości powłok i własności kąpieli	524
b. Metody badania wydajności elektrodowych	525
c. Metody badania naprężeń własnych w powłokach galwanicznych	526
d. Badania własności kąpieli związanych z rozdziałem prądu i metalu	528
Pojęcia podstawowe	528
Metody badań własności kąpieli	531
e. Badanie niektórych własności fizycznych kąpieli	539
Literatura	540

a. Współzależność jakości powłok i własności kąpieli

Przy rozpatrywaniu procesów galwanicznych trzeba pamiętać, że istnieje ścisła współzależność między jakością powłok a składem kąpieli i parametrami jej pracy. Powłoki wysokiej jakości uzyskać można jedynie z kąpieli o konkretnym składzie, przy określonym stężeniu jonów metali i stosowaniu określonych zakresów takich parametrów, jak temperatura, gęstość prądu, mieszanie itp. Wszelkie odstępstwa od ustalonego składu lub wyjście poza zakres dopuszczalnych parametrów powodują złą pracę kąpieli, a więc i uzyskiwanie powłok o złej jakości.

Wpływ parametrów pracy i niektórych składników kąpieli na jakość powłok omówiono w rozdz. 1.

Stosowanie właściwych parametrów pracy kąpieli w galwanizerni musi być bezsprzecznie przestrzegane i jest dość łatwe przy stałym kontrolowaniu procesów za pomocą odpowiednich przyrządów (np. termometrów, amperomierzy). Inaczej jest w przypadku składu kąpieli — szkodliwe dla jakości powłok zmiany składu kąpieli na ogół nie wpływają na zmianę jej wyglądu. Powszechnie stosowane metody analityczne nie zawsze są wystarczające do oznaczania stężeń wszystkich składników kąpieli, szczególnie zanie-

czyszczeń i dodatków organicznych, których nadmiar, niedomiar lub nawet tylko obecność wywierają istotny wpływ na własności kąpieli, a więc i na jakość powłok. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń zmieniają się poszczególne własności powłok. W przypadku małych stężeń substancji szkodliwych w kąpieli pogarszanie jakości powłok nie jest niezauważalne. Dopiero zwiększenie stężenia czynnika szkodliwego powoduje występowanie widocznych defektów powłok.

W instrukcjach obsługi kąpieli uwzględnia się zabiegi mające na celu utrzymywanie odpowiednich stężeń dodatków blaskotwórczych oraz sposoby usuwania szkodliwych związków organicznych powstających wskutek reakcji elektrodowych dodatków blaskotwórczych, jednakże uwzględnienie wszystkich czynników wpływających w konkretnych warunkach na zmianę własności kąpieli wskutek wprowadzania do niej różnego rodzaju zanieczyszczeń, zarówno organicznych jak i nieorganicznych (jony metali), najczęściej jest niemożliwe. Niemniej w praktyce galwanizerskiej utrzymywanie kąpieli w stanie umożliwiającym uzyskiwanie powłok dobrej jakości jest niezbędne. Zagadnienie to wiąże się z koniecznością badań jakości kąpieli zanim wystąpią widoczne defekty powłok. Badanie jakości kąpieli tylko metodami analitycznymi nie zawsze daje wystarczająco szybko dobre wyniki.

Należy więc wykorzystać fakt, że pracę kąpielii ocenić można również na podstawie pomiarów niektórych jej własności lub własności osadzanych w niej powłok. Odstępstwa od składu i zanieczyszczenia kąpielii wpływają na zmiany określonych własności powłok (spadek połysku, duże naprężenia własne, chropowatość, pitting, plamy itp.) i pogorszenie pracy kąpielii (spadek wydajności i głębokości, zawężenie zakresu połysku, spadek zdolności wygładzającej itp.). Badając charakterystyczne własności kąpielii lub powłok można na podstawie uzyskanych wyników wyprowadzać wnioski odnośnie jakości kąpielii. W tym celu najczęściej stosuje się pomiary elektrodowych wydajności prądu, naprężeń własnych, badania własności kąpielii związanych z rozdziałem gęstości prądu i metalu, ocenę głębokości kąpielii, badania zdolności rozpraszania i zdolności krycia, badanie zakresu osadzania, zdolności wygładzania oraz takich własności kąpielii, jak pH, gęstość i klarowność.

b. Metody badania wydajności elektrodowych

Wydajność elektrodowa danego procesu określa, jaka część prądu płynącego przez elektrolit zużywana jest na określony proces. Wydajność tę określa się najczęściej w procentach

$$\eta = \frac{g_{\text{prakt}}}{g_{\text{teoret}}} 100 \quad (1)$$

gdzie: g_{prakt} — masa substancji wydzielona lub rozpuszczona podczas elektrolizy, g_{teoret} — masa substancji, która powinna być wydzielona lub rozpuszczona zgodnie z równaniem Faradaya.

W zależności od rozpatrywanego procesu różni się wydajność anodową i katodową. Pomiary wydajności anodowej procesu rozpuszczania się anody wskutek przepływu prądu są dosyć trudne, gdyż na anodzie obok roztwarzania metalu i wydzielania tlenu zachodzą mogą równocześnie procesy częściowego utleniania składników kąpielii oraz wytwarzania tlenków metalu anody. Elektrochemicznym procesom anodowym towarzyszy dość często działanie elektroerozyjne, w wyniku którego od masy anody odrywają się grudki nie rozтворzonego metalu, które są głównym składnikiem szlamu anodowego.

W praktyce galwanizerskiej częściej zachodzi potrzeba oceny wydajności katodowej. Badanie katodowej wydajności prądowej wykonuje się jedynie w laboratorium. Zgodnie

z równaniem Faradaya masa, która powinna być teoretycznie wydzielona

$$g_{\text{teoret}} = kit \quad (2)$$

Dla praktycznego obliczenia katodowej wydajności prądu niezbędny jest dokładny pomiar masy wydzielonego metalu — równanie (1) — oraz dokładne ustalenie natężenia prądu płynącego przez roztwór w określonym czasie.

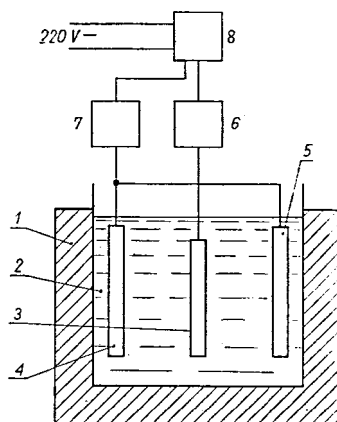
Masę osadzonego metalu określa się z różnicy masy próbki po i przed elektrolizą. W związku z koniecznością dokładnego pomiaru masy metalu ważenie wykonuje się na wadze analitycznej. Pomiar elektryczności przepływającej przez elektrolit wykonuje się za pomocą kulometrów, a w przypadku mniej dokładnych pomiarów wystarczą dobre liczniki amperogodzin lub nawet dobre ampero- i czasomierze w układzie galwanostatycznym.

W laboratoriach stosuje się kilka typów kulometrów, których działanie oparte jest na

- 1) pomiarze zmiany masy elektrody (kulometry srebrne i miedziane),
- 2) pomiarze objętości wydzielonego gazu,
- 3) analitycznym (najczęściej miareczkowym) określeniu ilości produktu (np. ilości, wydzielonego jodu).

Obecnie do pomiaru ilości elektryczności przepływającej przez elektrolit stosuje się specjalne liczniki amperogodzin. Schemat układu do pomiaru wydajności katodowej z zastosowaniem licznika amperogodzin przedstawiono na rys. 28-1.

Elektrolizę prowadzi się w wanienkach o pojemności 2,5—4 l. Katodą są próbki, naj-



Rys. 28-1. Schemat zestawu do badania wydajności katodowej przy zastosowaniu licznika amperogodzin

1 — termostat, 2 — naczynie elektrolityczne, 3 — katoda, 4 i 5 — anody, 6 — licznik amperogodzin, 7 — amperomierz, 8 — źródło prądu stałego

lepiej w kształcie kuli lub walca, o powierzchni 0,3—0,5 dm². Anody wykonuje się z materiału przewidzianego technologią. W przypadku badania kąpeli mieszanych należy zastosować mieszanie. Temperaturę utrzymuje się na poziomie przewidzianym technologią. Gęstość prądu ustala się za pomocą amperomierza. Próbkę przed i po elektrolizie wagi się na wadze analitycznej. Należy pamiętać, aby próbki przed zważeniem były dokładnie oczyszczone i wysuszone. Czas elektrolizy zależy od gęstości prądu. Elektrolizę prowadzi się do uzyskania powłoki o grubości 12—15 μm.

Dla procesu chromowania, ze względu na jego specyfikę, powyższe wskazówki należy uzupełnić. Jak wiadomo, zdolność krycia kąpeli chromowych jest mała, dlatego też przy badaniu wydajności tej kąpeli lepiej jest stosować katody w kształcie kuli o powierzchni ok. 0,5 dm². Jako anody stosuje się 3 pierścienie ołowiane przecinające się pod kątem ok. 120°. Należy zachować 90—120 mm odległości między anodą i katodą. W związku z dużym wpływem temperatury na proces chromowania badania prowadzi się w temperaturze przewidzianej technologią.

c. Metody badania naprężeń własnych w powłokach galwanicznych

Podczas procesów elektrolitycznego osadzania wielu powłok galwanicznych obserwuje się powstawanie w powłoce naprężeń własnych. Przyczyny powstawania tych naprężeń były przedmiotem badań w wielu laboratoriach, lecz dotychczas nie wyciągnięto jednoznacznych wniosków [1—10].

W publikacjach rozróżnia się następujące przyczyny powstawania naprężeń:

1) dużą energię w momencie elektrokryształizacji spowodowaną znacznym nadnapięciem na elektrodzie,

2) stan powierzchni metalu podłoża,

3) różnorodne procesy elektrodowe związane ze współwydzielaniem wodoru w procesie elektrolizy,

4) wpływ różnych czynników związanych z rozrostem kryształów w powłoce podczas osadzania, zgodnie z teorią dyslokacji i tzw. teorią wolnych miejsc,

5) wbudowywanie się związków organicznych i nieorganicznych w powłokę.

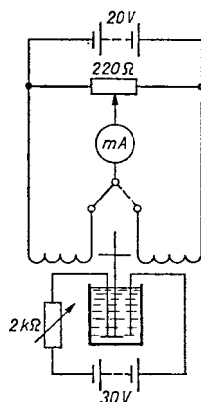
W literaturze opisano znaczną liczbę urządzeń do badania naprężeń własnych w powłokach. Urządzenia te nazwano *kontraktometrami*. Za najbardziej udane rozwiązania należy uważać kontraktometry skonstruowane przez Brennera i Senderoffa [1], przez Ar-

rowsmitha i Hoara [10, 11] oraz modyfikację tych ostatnich przez Stalzera [30].

Przyrząd Brennera i Senderoffa działa w sposób następujący:

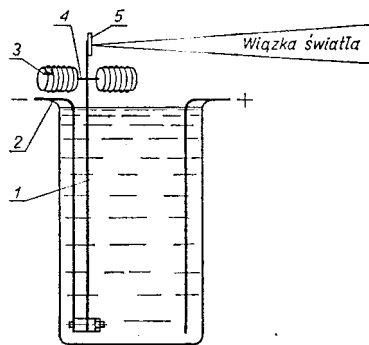
Do jednego z końców trzpienia wykonane z materiału nie przewodzącego prądu i nie reagującego z kąpielami galwanicznymi przymocowana jest taśma ze stali kwasoodpornej. Taśma jest spiralnie skrzyta kilkakrotnie wzdłuż trzpienia. Płaszczyzna taśmy skierowana do trzpienia jest dokładnie izolowana lakierem. Drugi koniec taśmy połączony jest ze specjalnie skonstruowanym mechanizmem zegarowym z ruchomą strzałką. Całość, z wyjątkiem mechanizmu zegarowego i końca taśmy, z którym połączono mechanizm zegarowy, zanurzona jest w badanym elektrolizie. Przed każdym pomiarem zdejmuje się z taśmy poprzednio osadzoną powłokę oraz odtłuszcza powierzchnię taśmy. W procesie elektrolizy taśma jest katodą, na której osadza się powłoki. W przypadku powstawania w powłokach naprężeń taśma ulega odkształceniu, które jest proporcjonalne do przesunięcia wskazówki mechanizmu zegarowego. Wartość naprężeń oblicza się z odpowiedniego wzoru. Opisane urządzenie może być używane jako przyrząd ruchowy. Dokładność pomiaru wykonanego tym kontraktometrem nie jest zbyt duża, gdyż z samej zasady konstrukcji wynika, że powłoka, w której bada się naprężenia, musi wykonać pracę odkształcenia taśmy. Drugą niedogodnością stosowania tego urządzenia jest przygotowywanie powierzchni stali kwasoodpornej przed pomiarem.

Ze względu na powyższe trudności wydaje się, że najdogodniejszym i najdokładniejszym urządzeniem do pomiaru naprężeń jest kontraktometr Hoara i Arrowsmitha [11], na pod-



Rys. 28-2. Schemat połączeń elektrycznych urządzeń do badania naprężeń własnych w powłokach galwanicznych wg Hoara i Arrowsmitha [11]

stawie którego w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej skonstruowano kontraktometr używany obecnie w krajowych zakładach przemysłowych i placówkach badawczych [12]. Schemat połączeń elektrycznych widoczny jest na rys. 28-2, a schemat naczynia elektrolitycznego — na rys. 28-3. W urządzeniu tym do uchwytu przymocowana jest sprężysta taśma

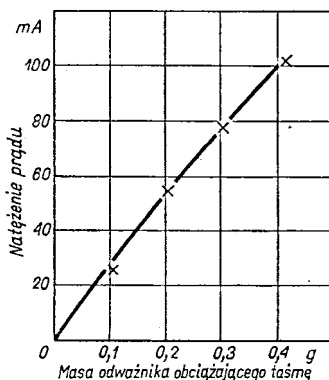


Rys. 28-3. Naczynie elektrolityczne do badania naprężeń własnych w powłokach
1 — próbka, 2 — uchwyt do próbek, 3 — solenoid, 4 — elektromagnes, 5 — zwierciadło

stalowa o długości 145 mm, szerokości 10 mm i grubości ok. 0,1 mm. Na górną, wystającą z kąpeli, część taśmy nałożone jest zwierciadło oraz przymocowane są dwa rdzenie z miękkiego drutu stalowego. Końce rdzeni wprowadzone są do solenoidów, przez które można przepuszczać prąd o regulowanym w sposób ciągły natężeniu. W ten sposób przepuszczając przez solenoidy odpowiedni prąd, można utrzymać w niezmiennym położeniu taśmę stalową wyginaną wskutek powstawania naprężeń w powłoce. Taśma stalowa jednostronnie pokryta jest lakierem nie ulegającym reakcji z kąpielą oraz nie powodującym dodatkowych naprężeń. Na nie pokrytej stronie taśmy osadza się powłokę z badanej kąpeli. Taśma służy tylko do jednorazowego pomiaru. Powierzchnię jej przygotowuje się tak samo, jak powierzchnię stali przed osadzeniem badanej powłoki. W każdym przypadku podlega ona odtłuszczeniu, płukaniu, dotrawianiu itd.

Ostateczny wynik badania naprężeń podaje się w niutonach jako siłę potrzebną do przeciwdziałania sile odkształcającej blaszkę, a powstającej w osadzonej powłoce. W związku z tym przed każdym pomiarem układ musi być wzorcowany. W tym celu do taśmy stalowej, w miejscu zamocowania rdzeni, przyłącza się włos, przeprowadza się go przez bloczek, a na włosie zawieszają szalkę, którą obciąża się odpowiednio odważnikami. Przez

solenoidy przepuszcza się prąd i mierzy natężenie (mA) potrzebne do wytworzenia pola elektrycznego. Pod wpływem działania pola na rdzenie następuje przywrócenie taśmy do pierwotnego położenia. W wyniku pomiarów uzyskuje się wykres zależności między natężeniem prądu w solenoidach a jednostronnym obciążeniem taśmy. Wykres omawianych zależności przedstawiono przykładowo na rys. 28-4. Jak widać na rys. 28-3, taśma stalowa zamocowana na uchwycie jest zanurzona w zlewce z kąpielą. Głębokość zanurzenia taśmy jest stała, a w związku z tym powierzchnia pokrywanej próbki jest też stała i powinna wynosić ok. 7,5 cm²; z drugiej strony



Rys. 28-4. Zależność natężenia prądu od obciążenia taśmy przy wzorcowaniu urządzenia do badania naprężeń własnych (wg Hoara)

zlewki umieszcza się anodę. Pomiar wykonuje się w ten sposób, że lampa przez szczelinę w postaci kreski lub krzyżyka rzuca wiązkę światła na zwierciadło zamocowane na górnej części taśmy. W dobranej doświadczalnie odległości i pod odpowiednim kątem ustawia się podziałkę, na której powstaje jasna kreska lub krzyżyk odbity przez zwierciadło. Po rozpoczęciu elektrolizy plama na podziałce zaczyna się przesuwać wskutek odkształceń taśmy spowodowanych naprężeniami w narastającej powłoce. W związku z tym przez solenoidy przepuszcza się taki prąd elektryczny, który przeciwdziała odkształcaniu, a wartości natężenia prądu notuje się w odstępach 1—10 min. Z porównania otrzymanych wartości z wykresem wzorcowym określa się siłę przeciwdziałającą odkształcaniu taśmy podczas pokrywania; siła ta ma taką samą wartość jak siła naprężeń w powłoce.

Z doświadczeń wynika, że w zależności od rodzaju kąpeli oraz parametrów pracy taśma stalowa kąpeli może wyginać się w kierunku anody lub odwrotnie. Autorzy interpretują to

zjawisko zgodnie z Hoarem [11], tzn. że wyginanie taśmy w kierunku anody spowodowane jest naprężeniami rozciągającymi, przeciwnie zaś wychylenie — naprężeniami ściskającymi.

Wyniki pomiarów interpretuje się graficznie w układzie współrzędnych: czas lub grubość powłoki-siła przeciwdziałająca odkształceniu taśmy; na osi odciętych odkłada się czas pomiarów (min) lub grubość powłoki, a na osi rzędnych — siłę przeciwdziałającą odkształcaniu próbki. Dla uzyskania tej wartości przyrząd powinien być uprzednio wykalibrowany.

Pomiary wykonane w opisany sposób umożliwiają określenie naprężeń własnych w powłokach o określonej grubości wg wzoru

$$S = \frac{2l F}{bt x}$$

gdzie: l — długość powłoki w próbce, b — szerokość powłoki, t — grubość metalu podłoża, F — siła przeciwdziałająca odkształcaniu taśmy; x — grubość powłoki.

Stalzer [30] usprawnił metodę Hoara i Arrowsmitha przez skonstruowanie samokompensującego się i rejestrującego przyrządu, który umożliwia szybszy pomiar naprężeń własnych galwanicznie osadzanych powłok.

d. Badania własności kąpeli związanych z rozdziałem prądu i metalu

Pojęcia podstawowe

W procesie elektrolitycznego osadzania metalu na pokrywanym przedmiocie ustala się zwykle pewien rozdział gęstości prądu, w wyniku czego uzyskuje się powłoki o mniej lub bardziej równomiernej grubości.

Rozdział gęstości prądu i metalu można rozpatrywać w odniesieniu do różnych wielkości nierówności profilu — makronierówności, mikronierówności i submikronierówności.

Jako *makronierówności* określa się zwykle nierówności znacznie większe od grubości warstwy dyfuzyjnej; przyjmuje się zatem, że grubość warstwy dyfuzyjnej na makroprofilu jest jednakowa w każdym jego punkcie.

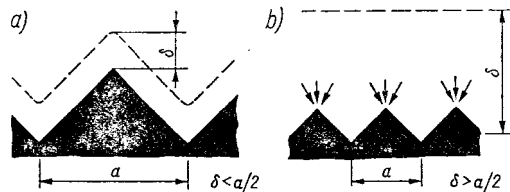
Jako *mikronierówności* określa się nierówności do kilkudziesięciu mikrometrów, tj. takie, których wielkość jest rzędu grubości warstwy dyfuzyjnej. Grubość warstwy dyfuzyjnej w poszczególnych punktach mikroprofilu jest zwykle różna.

Jako *submikronierówności* określa się nierówności 0,2–1 μm , tj. rzędu długości widzialnych fal świetlnych. Wyrównywanie submi-

kronierówności wiąże się z pojawieniem się połysku warstwy.

Przykład. Profil o kształcie przedstawionym na rys. 28-5 rozpatruje się jako makroprofil w przypadku, gdy grubość warstwy dyfuzyjnej δ jest mniejsza od połowy odległości między dwoma zagłębieniami a (rys. 28-5a), a jako mikroprofil w przypadku gdy $\delta > \frac{a}{2}$ (rys. 28-5b).

Przez wiele lat wraz z rozwojem galwanotechniki próbowano sprecyzować i ująć liczbowo pojęcia dotyczące własności kąpeli związane z rozdziałem metalu na makro- i mikroprofilu oraz ustalić warunki uzyskiwania określonego rozdziału gęstości prądu i metalu, przy czym w praktyce galwanotechnicznej najczęściej zachodzi potrzeba oceny



Rys. 28-5. Warstwa dyfuzyjna na mikroprofilu (a) i makroprofilu (b); wymiary dla mikroprofilu 5-krotnie powiększone (wg Ibla)

- 1) rozdziału metalu na makroprofilu (względności kąpeli lub zdolności rozpraszania),
- 2) zdolności krycia,
- 3) zakresu osadzania powłok o określonej jakości,
- 4) zdolności mikrowygładzania — rozdziału metalu na mikroprofilu.

Niektóre pojęcia związane z rozdziałem gęstości prądu i metalu częściowo omówiono w rozdz. I. Definicje innych ważniejszych pojęć podano poniżej.

Pierwotny rozdział gęstości prądu. Pierwotnym rozdziałem gęstości prądu nazywa się rozdział uwarunkowany wyłącznie czynnikami geometrycznymi. Rozdział taki jest możliwy tylko przy nieobecności polaryzacji katodowej lub też przy jednakowej polaryzacji na różnych obszarach katodowych, czy też przy użyciu prądu zmiennego o takiej częstotliwości, aby polaryzacja była minimalna.

Współczynnik określający rozdział gęstości prądu na jednostkach powierzchni katody odległych od anody o l_1 i l_2 cm

$$p = \frac{l_2}{l_1}$$

zwykle przyjmuje się $l_2 > l_1$ i $p > 1$.

Jeżeli rozważa się rozdział gęstości prądu na katodzie o nieregularnym kształcie, podzielonej na k segmentów, wówczas gęstość prądu dla segmentu n można scharakteryzować następująco

$$P_n = \frac{|i_n - i_m|}{i_m} = |a_n - 1| \quad (3)$$

gdzie: i_n — gęstość prądu na segmencie katody n , i_m — średnia gęstość prądu, $a_n = \frac{i_n}{i_m}$ — względna gęstość prądu.

Pierwotny rozdział gęstości prądu w takim przypadku można określić jako sumę względnych odchyłeń gęstości prądu w poszczególnych miejscach katody od średniej gęstości prądu, tj. wyrażeniem

$$P = \sum_{n=1}^k |a_n - 1| \quad (4)$$

Wtórny rozdział gęstości prądu. Wtórny rozdział gęstości prądu jest to rzeczywisty rozdział prądu w elektrolicie uwarunkowany nie tylko czynnikami geometrycznymi, lecz również składem i rodzajem elektrolitu oraz parametrami procesu (gęstością prądu, temperaturą, szybkością mieszania).

Wtórny rozdział gęstości prądu

$$w = \frac{i_1}{i_2} \quad (5)$$

gdzie i_1 i i_2 — gęstość prądu na jednostkach powierzchni katody odległych od anody odpowiednio o l_1 i l_2 .

Wtórny rozdział gęstości prądu jest zawsze bardziej równomierny niż pierwotny. Według Wagramiana wtórny rozdział gęstości prądu, tj. stosunek gęstości prądu i_1 do i_2 , płynącego przez różne części powierzchni makroprofilu

$$\frac{i_1}{i_2} = 1 + \frac{l_2 - l_1}{\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\varphi}{\Delta i} + l_1} \quad (6)$$

gdzie: ρ — opór właściwy roztworu, l_1 — odległość rozpatrywanej części powierzchni katody ΔS_1 od anody, l_2 — odległość rozpatrywanej części powierzchni katody ΔS_2 od anody, $\Delta i = l_2 - l_1$, i_1 — gęstość prądu płynącego przez część powierzchni ΔS_1 , i_2 — gęstość prądu płynącego przez część powierzchni ΔS_2 , $\frac{\Delta\varphi}{\Delta i}$ — zmiana polaryzacji w zakresie gęstości prądu od i_1 do i_2 .

Analizując równanie można łatwo zauważyć, że stosunek gęstości prądów płynących

przez różne części powierzchni będzie zmierzał do 1, gdy prawa część tego równania będzie zmierzała do zera. Nastąpi to wtedy, gdy

- 1) opór właściwy elektrolitu będzie bardzo mały,
- 2) polaryzacja będzie silnie wzrastać ze wzrostem gęstości prądu,
- 3) odległość między anodą i katodą będzie możliwie największa.

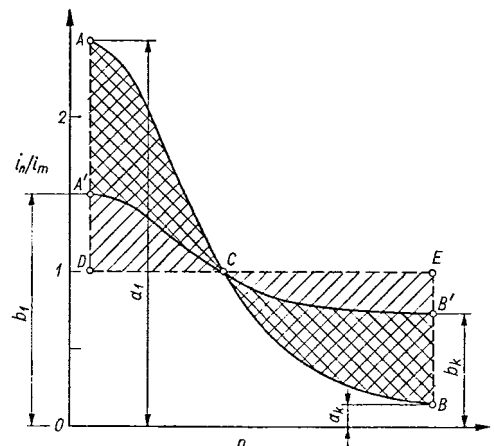
Dla katody o nierównomiernym pierwotnym rozdziale gęstości prądu, podzielonej na k segmentów, wtórny rozdział gęstości prądu można określić wzorem analogicznym do wzoru (4)

$$w = \sum_{n=1}^k |b_n - 1| \quad (7)$$

gdzie b_n — względna gęstość prądu i_n/i_m dla rozdziału wtórnego.

Wzór (7) wyznacza pole (rys. 28-6), ograniczone przez prostą DCE oraz krzywą $A'C'B'$ dla wtórnego rozdziału prądu wzdłuż katody.

Wtórny rozdział gęstości prądu uzależniony jest od rodzaju nadnapięcia występującego podczas procesu elektrokryształizacji. Przy występowaniu samego nadnapięcia przeniesienia ładunku (rozd. 1) rozdział wtórny, określany wtedy jako drugorzędowy rozdział gęstości prądu, niewiele różni się od rozdziału pierwotnego (opór polaryzacyjny przeniesienia ładunku maleje ze wzrostem gęstości prądu). Występowanie nadnapięcia reakcji lub nadnapięcia dyfuzji, lub obydwu razem (nadnapięcia stężeniowego) może być związane z pojawieniem się tak dużych oporów polaryzacyj-



Rys. 28-6. Przykładowy rozdział prądu na katodzie ACB — rozdział pierwotny, $A'C'B'$ — rozdział wtórny względnej gęstości prądu

nych, że wpływ czynników geometrycznych można praktycznie pominąć, a wtórny rozdział gęstości prądu, określane wtedy jako rozdział trzeciorzędowy, będzie znacznie równomierniejszy w stosunku do pierwotnego rozdziału gęstości prądu.

Rozdział metalu. Rozdział metalu zależy od wtórnego rozdziału gęstości prądu oraz od charakteru zmian wydajności prądowej ze zmianą gęstości prądu. Wydajność prądowa w różnych procesach elektrolitycznego osadzania metali wraz ze zmianą gęstości prądu (w pewnym obszarze) może pozostawać stała, maleć lub wzrastać. W pierwszym przypadku rozdział metalu odpowiadałby wtórnemu rozdziałowi gęstości prądu.

Gdy wydajność ze wzrostem gęstości prądu maleje, wówczas rozdział metalu jest lepszy niż wtórny rozdział gęstości prądu. Przypadek taki zachodzi np. w cyjankowej kąpielach do cynkowania.

Gdy wydajność ze wzrostem gęstości prądu wzrasta, rozdział metalu jest mniej równomierny niż wtórny rozdział gęstości prądu. Taki przypadek występuje w kwaśnych kąpielach, np. do chromowania, oraz w niektórych kąpielach do niklowania, gdzie w czasie procesu wydziela się wodór.

Zależność rozdziału metalu i wtórnego rozdziału gęstości prądu wyraża równanie

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{i_1}{i_2} \cdot \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad (8)$$

gdzie: m_1 i m_2 — ilość wydzielonego metalu na częściach powierzchni katody, odległych o l_1 i l_2 ; η_1 i η_2 — wydajności prądowe przy gęstościach prądu i_1 i i_2 .

Tak więc kąpiele, w których przy wzroście gęstości prądu spada znacznie wydajność katodowa, a polaryzacja silnie się zwiększa, charakteryzują się najbardziej równomiernym rozdziałem metalu. Są to z reguły kąpiele zawierające jony kompleksowe.

Wgłębność kąpeli. Pojęcie to w polskim słownictwie stosowane jest do określania o-mówionego rozdziału metalu, zdolności rozpraszania oraz do ilościowego określania zdolności kąpeli do osadzania powłok o mniej lub bardziej równomiernej grubości.

Zdolność rozpraszania. Jest to zdolność kąpeli do równomiernego rozdziału metalu. Określa ona wartość względną rozdziału metalu w stosunku do pierwotnego rozdziału gęstości prądu. Dla określenia tej własności kąpeli stosowane bywa niekiedy pojęcie makrowyrównywania, jako pojęcie oznaczające

zdolność kąpeli do wyrównywania różnic grubości na makroprofilu.

Zdolność rozpraszania R wyrażana jest stosunkiem różnicy pierwotnego rozdziału gęstości prądu i rozdziału metalu do pierwotnego rozdziału gęstości prądu ($\%$)

$$R = \frac{\frac{l_2}{l_1} - \frac{m_1}{m_2}}{\frac{l_2}{l_1}} 100 \quad (9)$$

lub

$$R = \frac{p - \frac{m_1}{m_2}}{p} 100 \quad (10)$$

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

Zdolność rozpraszania określa również wzór Fielda

$$R = \frac{p - \frac{m_1}{m_2}}{p + \frac{m_1}{m_2} - 2} 100 \quad (11)$$

według którego optymalna zdolność rozpraszania wynosi 100% niezależnie od stosunku l_1/l_2 . W pewnych przypadkach dogodnie jest stosować tzw. logarytmiczny wskaźnik wgłębności (zdolności rozpraszania)

$$A = \frac{\lg p}{\lg \frac{m_1}{m_2}} \quad (12)$$

ze względu na liniową zależność $\lg m_1/m_2$ od $\lg p$.

Wzory te wykorzystuje się w przypadku, gdy katody umieszczone są równolegle w różnych odległościach od anody, tak że na każdej z nich ustala się określona gęstość prądu. W przypadku gdy zdolność rozpraszania (wgłębność) należy ustalić na jednej katodzie podzielonej na k segmentów, stosuje się wzór

$$M = \frac{\sum_{n=1}^k |b_n - a_n|}{\sum_{n=1}^k |a_n - 1|} \quad (13)$$

gdzie: $b_n = m_n/m_m$ — względna masa wydzielonego metalu; m_n — masa metalu wydzielonego na segmencie katody n ; m_m — średnia masa wydzielonego metalu.

Licznik we wzorze (13) określa różnicę między rozdziałem metalu a pierwotnym rozdziałem gęstości prądu, co na rys. 28-6 wyznacza pole zakratkowane, ograniczone krzywymi ACB (pierwotny rozdział prądu) i $A'CB'$ (rozdział metalu). Mianownik, odpowiadający wyrażeniu (4), jest charakterystyczny i stały dla danego rodzaju komórki elektrolitycznej.

Mikrowygładzanie i mikrowgłębność. Mikrowygładzanie określa zdolność kąpiel do wyrównywania mikronierówności, tj. taki rozdział metalu na mikroprofilu, przy którym osadzona powłoka jest grubsza w mikrowgłębieniach niż na wystających wierzchołkach chropowatości. W ten sposób zmienia się struktura geometryczna powierzchni wyrobu w kierunku zmniejszenia chropowatości.

Mikrowgłębność określa zdolność kąpiel do równomiernego rozdzielania metalu na mikroprofilu.

Pojęcia mikrowygładzanie i mikrowgłębność nie są więc równoznaczne; bardzo dobra mikrowgłębność odpowiada niewielkiemu mikrowygładzaniu.

Analogicznie, omówione poprzednio pojęcie wgłębności, nazywane niekiedy makrowyrównywaniem, określa zdolność kąpiel do równomiernego rozdzielania metalu na makroprofilu. Termin zaś makrowyrównywanie nie określa wyrównywania wgłębień profilu, lecz dokładne jego odtworzenie (bardzo dobra makrowgłębność, równa 100% według wzoru (10), oznacza, że grubości powłok na makrowzniesieniu i wgłębieniu są jednakowe).

Dobrą mikrowgłębność wykazują zwykle kąpiele o dużych stężeniach jonów wydzielanego metalu. Mikrowygładzanie uwarunkowane jest głównie adsorpcją substancji dodatkowych.

Dobrą makrowgłębność wykazują na ogół kąpiele o małych stężeniach jonów wydzielanego metalu (lub jonów kompleksowych). W przypadku tych kąpiel proces katodowy przebiega przy dużej polaryzacji i ze wzrostem gęstości prądu maleje wydajność prądu.

Zdolność krycia. Własność ta charakteryzuje również zdolność kąpiel do rozdziału metalu, jednak podczas gdy zdolność rozpraszania dotyczy ilościowego rozmieszczenia metalu, to zdolność krycia wskazuje obecność lub brak miejsc nie pokrytych. Jest to więc zdolność pokrywania wgłębień.

Zdolność krycia jest uwarunkowana nie tylko charakterem rozdzielania się linii sił w kąpiel, lecz również minimalną gęstością prądu, przy której osiąga się potencjał wydzielania metalu.

Im wyższe jest przyłożone napięcie i im większa jest różnica początkowego potencjału katody równowagi danego metalu, tym lepsza jest zdolność krycia kąpiel.

Zdolność krycia liczbowo określa się jako minimalną gęstość prądu, przy której zachodzi wydzielanie metalu w danej kąpiel, albo najczęściej — jako wielkość nie pokrytego obszaru w wgłębieniach mierzoną w ściśle określonych warunkach.

Niekiedy pojęcie zdolności krycia rozszerza się do określenia zdolności pokrywania wgłębień warstwą o określonej jakości. W tych przypadkach zdolność krycia określa się na podstawie obszaru nie pokrytego warstwą o określonej jakości.

Przeważnie większej zdolności rozpraszania odpowiada również lepsza zdolność krycia w danych warunkach. Bywa jednak (przypadek taki zachodzi np. przy chromowaniu), że podwyższenie temperatury i zwiększenie gęstości prądu (w pewnym zakresie ich wielkości) wpływa równocześnie na pogorszenie się zdolności rozpraszania i poprawę zdolności krycia.

Metody badań własności kąpiel

Metody stosowane do pomiarów rozdziału metalu polegają na użyciu komórek elektrolitycznych różniących się między sobą przede wszystkim wzajemnym rozmieszczeniem elektrod, warunkującym uzyskanie określonego pierwotnego rozdziału gęstości prądu.

W tym celu elektrody umieszczone są równoległe, prostopadle, skośnie lub też nierównomierny pierwotny rozdział gęstości prądu uzyskuje się przez zastosowanie przesłon nie przewodzących lub szczelin.

Ocena rozdziału metalu polega na osadzeniu powłoki w określonych warunkach i zmierzeniu jej grubości lub na oznaczeniu masy metalu osadzonego w różnych miejscach katody lub na różnych katodach znanymi powszechnie metodami.

Niektóre spośród wymienionych metod (głównie z zastosowaniem elektrod o ustawieniu skośnym) mogą służyć również do badania obszaru roboczego. Badanie obszaru roboczego wymaga uprzedniego wycechowania komórki, tj. pomiaru rozdziału gęstości prądu.

Do pomiaru zdolności krycia najczęściej używa się komórek, w których katody są zgięte pod różnymi kątami.

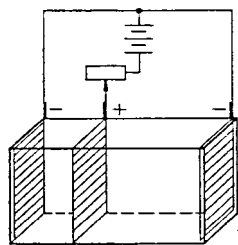
Metody pomiaru mikrowygładzania różnią się od poprzednio omówionych metod wielkością różnic kształtu — imitujących wgłębienia i wzniesienia — stosowanych katod. W metodach tych stosuje się katody ustawione równoległe do anod i mające określony kształt wgłębienia.

W zależności od celu, wymaganej dokładności, a głównie od rodzaju wymaganych danych o poszczególnych własnościach kąpeli, stosowane być mogą różne metody pomiarów.

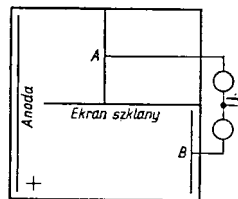
Metody pomiaru wgłębności

Metody z zastosowaniem elektrod umieszczonych równoległe. Do grupy tej należą najbardziej rozpowszechnione metody Harringa-Bluma [13] i Fielda [14]. Przy stosowaniu tych metod używa się dwóch katod umieszczonych w specjalnych komórkach, w różnych odległościach od anody i całkowicie przecinających kąpiel. W metodzie Harringa katody umieszczone są po dwóch stronach anody (rys. 28-7), w metodzie Fielda — po jednej stronie (rys. 28-8).

Metody te są jedynymi, przy stosowaniu których sposób umieszczenia elektrod ma na celu zapewnienie uzyskiwania na każdej z katod powłoki o równomiernej grubości i które



Rys. 28-7. Schemat komórki do oznaczania rozkładu metalu i pomiaru zdolności rozpraszania (wg Harringa i Bluma)



Rys. 28-8. Schemat komórki do oznaczania rozkładu metalu i pomiaru zdolności rozpraszania (wg Fielda)
A i B — katody

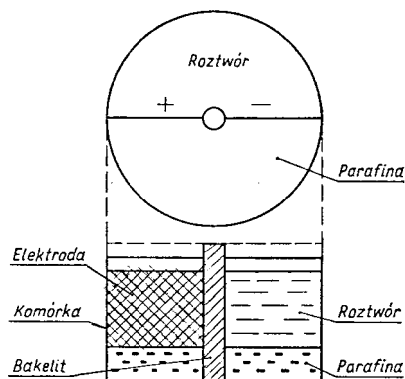
umożliwiają obliczenie zdolności rozpraszania kąpeli, a więc nieco dokładniejsze sprezyzowanie własności kąpeli niż samo określenie rozdziału metalu.

Ze względu na łatwość ustalenia odległości katod od anody oraz natężeń prądu lub grubości osadzonych powłok (z przyrostów masy katod) metody te nadają się bardzo dobrze do porównywania własności różnych kąpeli.

Stosunek odległości elektrod może być dowolny, jednak porównywalne są wyłącznie wyniki uzyskiwane w identycznych warunkach. Przy różnych odległościach lub różnych stosunkach odległości wyniki będą różne.

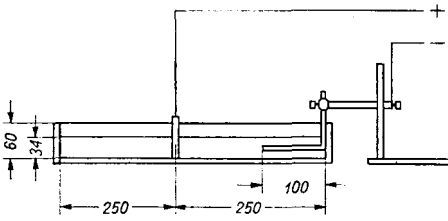
W innych metodach z zastosowaniem elektrod umieszczonych równoległe celowo uzyskuje się nierównomierny rozkład grubości powłoki, np. przez umieszczenie katody w górnej części cylindra anody, lub przez takie ułożenie elektrod, aby nie przecinały one całkowicie kąpeli, co powoduje zwiększenie gęstości prądu (grubości powłoki) na brzegach katody.

Metodą stosującą równoległe ustawienie elektrod jest metoda Ishizaka [15]. Do przeprowadzenia pomiaru tą metodą stosuje się komórkę półcylindryczną (rys. 28-9). Po elektrolizie oznacza się grubość powłoki (względnie ilości wydzielonego metalu) w różnych odległościach od anody.

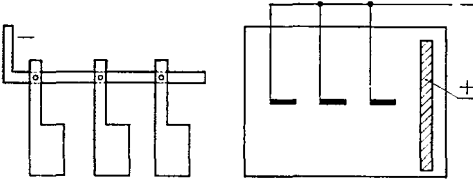


Rys. 28-9. Schemat komórki półcylindrycznej do badania rozdziału metalu

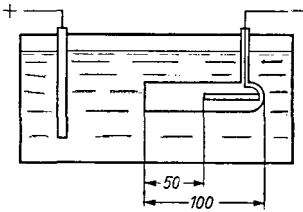
Metody z zastosowaniem elektrod umieszczonych prostopadle. Najprostszy układ elektrod w tej grupie przedstawiono na rys. 28-10; katodą jest twardy drut zgięty pod kątem prostym. Na poziomej części drutu robi się znaki co 10 mm i po kilkugodzinnej elektrolizie mierzy się mikromierzem grubość osadzonej warstwy.



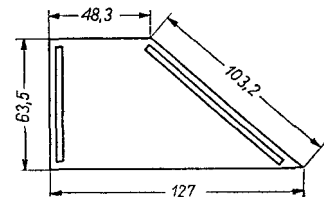
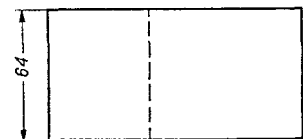
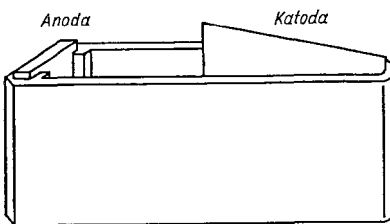
Rys. 28-10. Schemat urządzenia do pomiaru rozdziału metalu na katodzie drucianej zgiętej pod kątem prostym



Rys. 28-11. Schemat urządzenia do rozdziału metalu na katodzie trójdzielnej (wg Horsch'a i Fuw'ę)



Rys. 28-12. Schemat urządzenia do oznaczania rozdziału metalu (wg Olenina)



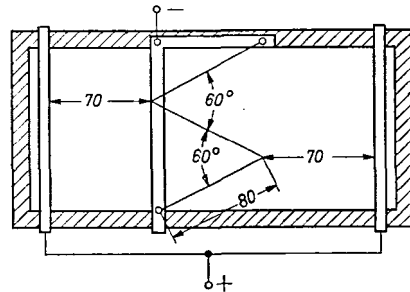
Rys. 28-13. Schemat komórki Hulla

Pewnym usprawnieniem w stosunku do omówionej metody jest stosowanie urządzenia zaproponowanego przez Horsch'a i Fuw'ę [16], przedstawionego na rys. 28-11.

W metodzie tej stosuje się katodę złożoną z szeregu płytek położonych pod kątem prostym w stosunku do płaszczyzny anody, w różnych od niej odległościach. Tak położone elektrody mogą wyobrażać różne obszary jakości przedmiotu. Rozdział gęstości prądu oblicza się z przyrostów masy katod i podaje w procentach. Im więcej jest katod, tym lepszy można uzyskać obraz rozdziału metalu przez daną kąpiel.

Według metody Olenina [17] katoda w kształcie pręta o przekroju prostokątnym umieszczona jest wewnątrz cylindra zamkniętego z jednej strony (rys. 28-12). Dzięki temu rozdział prądu zależy tylko w małym stopniu od wymiarów anod i ich odległości od otwartego końca cylindra.

Metody z zastosowaniem elektrod umieszczonych skośnie. Do metod tych należy przede wszystkim metoda pomiaru w komórce Hulla [18] — rys. 28-13. Przekrój komórki jest trapezem, przy czym katoda jest umieszczona pod kątem 39° w stosunku do anody. Katodą jest wypolerowana blaszka o długości 100 mm. Do komórki wlewa się zawsze jednakową ilość kąpeli, np. 250 ml.



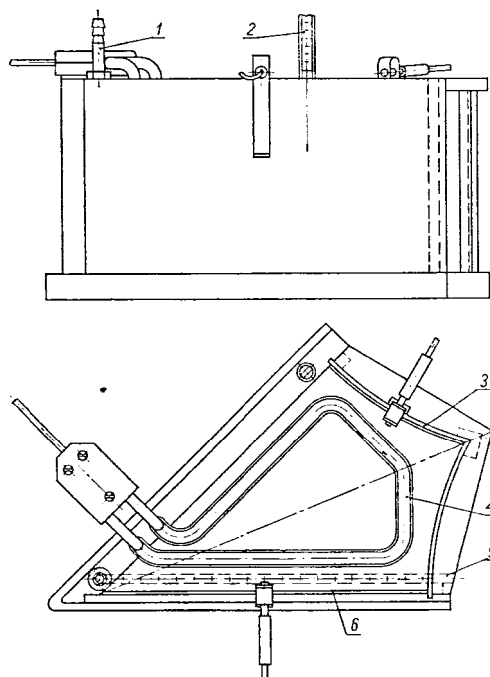
Rys. 28-14. Schemat urządzenia dla porównawczej oceny rozdziału metalu wg Kudriawcewa i Nikiforowej

W innych metodach w prostokątnych komórkach elektrody ustawiane są pod kątem 30° i 60° .

Kudriawcew i Nikiforowa [19] stosują układ przedstawiony na rys. 28-14, w którym katoda jest zgięta dwukrotnie pod kątem 60° .

Wagramian [20] stosował segmentowe rozbieżne katody ustawione pod kątem 30° i 60° . Przy stosowaniu katod rozbieżnych łatwiejszy i dokładniejszy jest pomiar ilości osadzonego metalu ze względu na możliwość zważenia poszczególnych ich segmentów.

W tej grupie metod można wymienić również metodę pomiaru w komórce Kennwerta (str. 596), oraz w komórce hiperbolicznej Gilmonta [21] — rys. 28-15. Kształt komórki warunkuje prostoliniowy rozdział gęstości prądu na katodzie.



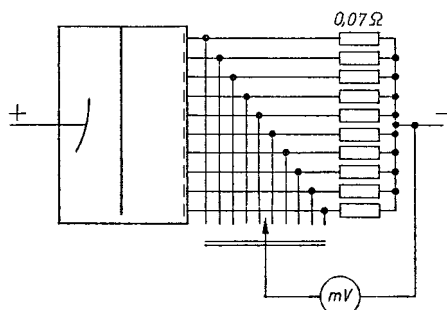
Rys. 28-15. Komórka hiperboliczna Gilmonta
1 — przewód doprowadzający powietrze, 2 — termometr, 3 — anoda, 4 — grzałka, 5 — mieszanie powietrzem, 6 — katoda

We wszystkich opisanych przypadkach wyniki pomiarów rozdziału gęstości prądu lub metalu przedstawia się w postaci wykresów, podając grubości powłok (lub przyrosty masy) w poszczególnych obszarach katody jako funkcję ich odległości od anody.

Metody z zastosowaniem szczelin. Przykładem takich metod jest komórka szczelinowa wg Mohlera (rys. 28-16) stosowana również do oceny obszaru roboczego. Wgłębność kąpeli przy użyciu tej komórki wyznacza się ze wzoru (13).

Należy podkreślić, że wyniki uzyskiwane różnymi metodami są zupełnie ze sobą nieporównywalne, oraz że do przeprowadzenia pomiaru wgłębności nie jest konieczne ściśle stosowanie którejkolwiek z opisanych metod wraz z zachowaniem podanych wymiarów urządzeń, natomiast dla uzyskania wyników powtarzalnych konieczne jest jak najściślejsze zachowywanie raz przyjętych warunków.

Bardziej zalecane, jako dające ogólniejszą ocenę zdolności kąpeli do równomiernego rozdziału metalu, są metody umożliwiające obliczenie zdolności rozpraszającej oraz wyrażanie rozdziału metalu jako funkcję odległości od anody.



Rys. 28-16. Schemat komórki szczelinowej wg Mohlera wraz z podłączeniem do obwodu elektrycznego

Metody, w których określa się rozdział metalu przy użyciu jednej katody, dokładniej modelują warunki rzeczywistego rozdziału metalu na profilowanym wyrobie, niż metody w których stosuje się katody ustawione równolegle do anody w różnych od niej odległościach.

Wszystkie metody z zastosowaniem katod rozbieganych są dogodniejsze ze względu na dokładny i prosty sposób pomiaru grubości powłoki na podstawie przyrostu masy lub równie prosty i bezpośredni pomiar rozkładu gęstości prądu.

Metody oceny zakresu osadzania powłok o określonej jakości (obszaru roboczego)

Badanie zakresu osadzania polega na uzyskaniu na katodzie zwykle przy użyciu odpowiednich komórek elektrolitycznych określonego rozdziału gęstości prądu i obserwacji wyglądu powłoki osadzonej w różnych miejscach katody, a więc przy różnych gęstościach prądu. Rozdział metalu zależy często w znacznie mniejszym stopniu od niewielkich zmian składu kąpeli i zawartości w niej zanieczyszczeń niż sam wygląd powłoki. Dotyczy to zwłaszcza powłok błyszczących osadzanych z nowoczesnych kąpeli galwanicznych.

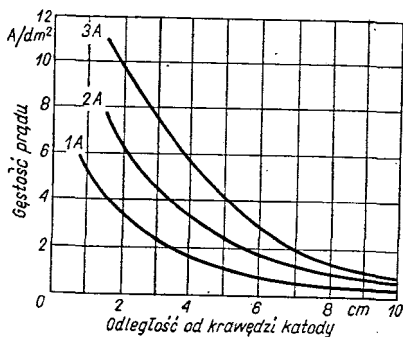
Komórki stosowane w tym celu charakteryzują się dużym kątem ustawienia katody w stosunku do anody (z wyjątkiem komórek szczelinowych) i dość dużą długością katody.

Najbardziej rozpowszechnionymi urządzeniami do badania zakresu osadzania się powłok są przede wszystkim komórki Hulla [18], komórka hiperboliczna Gilmonta [21] następ-

nie komórka trójkątna [22] oraz komórki szczelinowe [23]. W niektórych przypadkach przydatna jest również komórka Kennwerta (p. str. 596).

Szczegółowo omówiono tylko pomiary w komórce Hulla, bowiem sposób przeprowadzania pomiarów, cechowanie komórki, notowanie i interpretacja wyników oraz czynności przygotowawcze i wszelkie uwagi dotyczą również innych komórek.

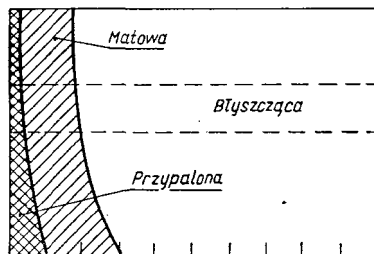
Dla większości zastosowań niezbędne jest cechowanie komórki, tj. pomiar rozdziału gęstości prądu, który można przeprowadzić bezpośrednio amperomierzem (gdy używa się kilku izolowanych od siebie katod) lub też przy użyciu małej katody pomocniczej. Katoda pomocnicza (wąski pasek metaliczny, sonda) przesuwana jest wzdłuż właściwej katody w ten sposób, aby zasłaniała kolejno poszczególne jej części. Sonda jest jednostronnie izolowana, co umożliwi stykanie jej z katodą podczas pomiaru bez kontaktu elektrycznego. Sonda jest połączona z katodą dodatkowym obwodem zawierającym źródło SEM, opornik suwakowy oraz przyrządy do pomiaru natężenia i napięcia. Wartość natężenia prądu płynącego przez sondę odczytuje się na amperomierzu wmontowanym w dodatkowym obwodzie wówczas, gdy woltomierz nie wykazuje żadnej różnicy potencjałów. Wartość ta odpowiada natężeniu prądu płynącego przez zasłoniętą powierzchnię katody. Ponieważ podobne kąpiele często wykazują zbliżony rozdział gęstości prądu, dla kąpeli takich można wykreślić jedną średnią krzywą rozdziału gęstości prądu.



Rys. 28-17. Zależność gęstości prądu od odległości od krawędzi katody

Na rysunku 28-17 przedstawiono przykłady możliwych rozdziałów gęstości prądu w komórce Hulla przy różnych natężeniach prądu, stosowanych w poszczególnych pomiarach, a na rys. 28-18 (również przykładowo) —

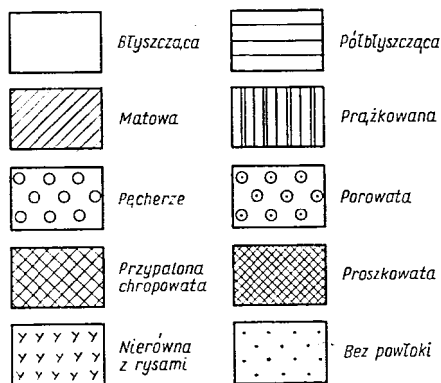
schemat wyglądu powierzchni katody po próbie. Przy odczytywaniu, jakie wartości gęstości prądu odpowiadają poszczególnym obszarom (np. powłok błyszczących lub matowych), bierze się pod uwagę pasmo zaznaczone na rysunku linią przerywaną. Jeżeli katoda, przedstawiona na rys. 28-18, była pokrywana w kąpieli przy natężeniu 3 A, to z rys. 28-27 odczytuje się, że obszar powłok błyszczących odpowiada gęstościom prądu 0,8—11 A/dm², oczywiście z pewnym, dość zresztą dużym, błędem.



Rys. 28-18. Schemat wyglądu powierzchni katody pokrywanej w komórce Hulla

Przy pobieraniu próbek kąpeli do oznaczeń i wykonywaniu innych czynności przygotowawczych obowiązują te same zasady co przy prowadzeniu prób galwanotechnicznych w ogóle. Kąpiel musi być dobrze wymieszana i dokładnie odmierzona, a komórka idealnie czysta, spłukana wodą destylowaną. Zaleca się stosowanie dla różnych kąpeli oddzielnych komórek. Elektrody również powinny być czyste. W niektórych przypadkach anody muszą być umieszczone w specjalnych worczech z chemoodpornej tkaniny, aby uniknąć szybkiego zanieczyszczenia kąpeli. Stosunek powierzchni elektrod może być w pewnych granicach regulowany przez użycie specjalnych anod o dużej powierzchni, np. siatkowych. Liczba prób, która może być przeprowadzana z jednej porcji kąpeli w komórce Hulla, zależy od rodzaju kąpeli, rozpuszczalności elektrod i czasu prowadzenia jednej elektrolizy (może się on wahać w granicach 3—20 min). Przy stosowaniu anod nierozpuszczalnych liczba prób jest oczywiście mniejsza niż przy użyciu anod rozpuszczalnych, ze względu na szybkie wyczerpywanie się kąpeli. Czasem więc w komórce Hulla można przeprowadzić tylko jedną próbę. Maksymalna liczba prób w najkorzystniejszych warunkach nie powinna przekroczyć 8.

Pewną trudność przy wykonywaniu omawianych pomiarów stanowi może notowanie wyników. Często zachodzi konieczność zachowania katody lub wykonania jej zdjęcia.

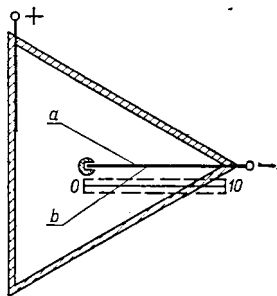


Rys. 28-19. Oznaczanie różnych rodzajów powierzchni powłok

Dla uproszczenia sposobu notowania wyników Hoch [24] zaproponował symbolikę rysunkową, którą rozwinął Nohse [25] — rys. 28-19.

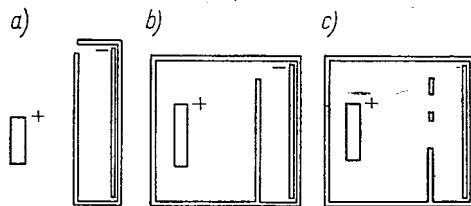
Ostatnio coraz większą popularność przy badaniach wielkości obszaru roboczego uzyskuje przedstawiona na rys. 28-15 komórka hiperboliczna Gilmonta.

Stosowana również do badania zakresu osadzania komórka trójkątna (rys. 28-20) ma postać wanienki o podstawie w kształcie równobocznego trójkąta. Sposób umieszczenia elektrod widoczny jest na rysunku. Najbardziej istotną różnicą między tą komórką i poprzednio omówioną komórką Hulla polega przede wszystkim na tym, że w komórce trójkątnej istnieje możliwość obserwacji katody z obu stron (a i b), na których rozkład gęstości prądu jest różny. Umożliwia to przy jednorazowej elektrolizie otrzymywanie jednocześnie dwóch wyników pomiarów. Poza tym komórki te różnią się kątem ustawienia elektrod.



Rys. 28-20. Schemat komórki trójkątnej

Inną jeszcze odmianą komórek stosowanych do pomiaru zakresu osadzania są komórki szczelinowe. Trzy najbardziej znane ich typy przedstawiono na rys. 28-21 (por. również rys. 28-16).



Rys. 28-21. Schematy komórek szczelinowych do badania zakresów osadzania: a) komórka zanurzona w kąpeli galwanicznej; b) mała komórka typu skrzynkowego do badania zakresów osadzania dla małych ilości roztworu; c) komórka typu skrzynkowego z wielokrotnymi szczelinami

Pomiar zakresu osadzania ma zastosowanie zarówno do celów badawczych, gdy chodzi o znalezienie najwłaściwszych parametrów pracy kąpeli, jak również przemysłowych — do systematycznej kontroli pracy niektórych kąpeli galwanicznych lub w celu określenia przyczyn uzyskiwania powłok o niepożądanym jakości. Do celów badawczych stosowanie omawianej próby zalecane jest szczególnie w przypadkach, gdy proces ma dużą liczbę parametrów zmiennych. Takie zastosowanie pomiaru umożliwi znacznie szybsze prześledzenie wpływu zmian parametrów na jakość powłoki, gdyż jednokrotne przeprowadzenie elektrolizy w odpowiednio skalibrowanej komórce zastępuje wiele pomiarów, które trzeba by wykonywać kolejno przy różnych gęstościach prądu.

Główne jednak zastosowanie próba ta znajduje jako próba pomocnicza przy systematycznej kontroli kąpeli oraz dla znalezienia przyczyn rozmaitych wad powłok we wszystkich tych przypadkach, w których chemiczna analiza kąpeli jest zbyt długotrwała, zbyt skomplikowana lub też niemożliwa do wykonania w warunkach zakładowych.

Podkreślić należy, że badanie zakresu osadzania w celu kontroli pracy kąpeli znajduje najwłaściwsze zastosowanie jako próba pomocnicza nie wykluczająca zwykłych oznaczeń chemicznych zasadniczych składników kąpeli. Schemat przebiegu tak pomyślanej kontroli przedstawia się następująco:

Przeprowadza się pomiar kąpeli pracującej bez zarzutu o prawidłowym składzie. Następnie wykonuje się kolejno pomiary ze zmienną ilością każdego ze składników i zanieczyszczeń, oznaczenie analityczne których przysparza trudności. Po każdej próbie trzeba zachować odpowiednio zabezpieczoną, np. lakierem bezbarwnym, katodę lub jej zdjęcie fotograficzne. Należy pamiętać o tym, że czułość próby zmienia się w zależności od warunków jej prowadzenia. Często zachodzi ko-

nieczność przygotowania dużej liczby katod lub też sporządzenia wykresów ilustrujących wpływ poszczególnych składników. Po tych przygotowaniach przystępuje się do właściwej kontroli pracy kąpeli. Najpierw uzupełnia się zawartości jej zasadniczych składników według ustalonej receptury, po czym wykonuje oznaczenie obszaru roboczego. Wynik porównuje się ze wzorcem uzyskanym w prawidłowo pracującej kąpeli.

W przypadku stwierdzenia przesunięcia obszaru roboczego lub jego zwężenia należy znaleźć podobną katodę wśród pozostałych płytek wzorcowych.

Przez porównanie próbnej katody z odpowiednimi wzorcami ustala się zmiany stężenia substancji dodatkowych w celu dokonania korekty.

Nohse w kilku artykułach [25] podaje i omawia fotografie katod uzyskanych w komórce Hulla przy badaniu obszaru roboczego w różnych kąpielach, wykazując wpływ zmian stężeń poszczególnych składników i zanieczyszczeń na wygląd uzyskiwanych katod. W niektórych przypadkach możliwe jest wyko-

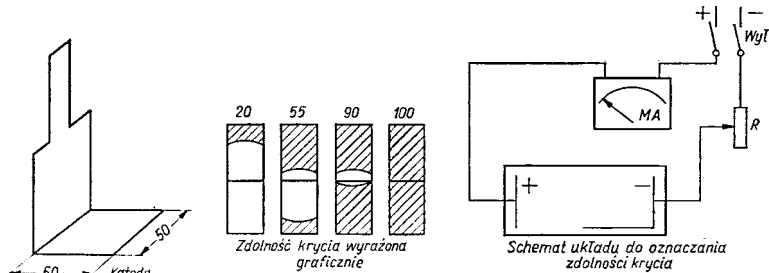
rzystanie gotowych zdjęć katod wzorcowych i uniknięcie przygotowywania ich we własnym zakresie.

Metody pomiaru zdolności krycia

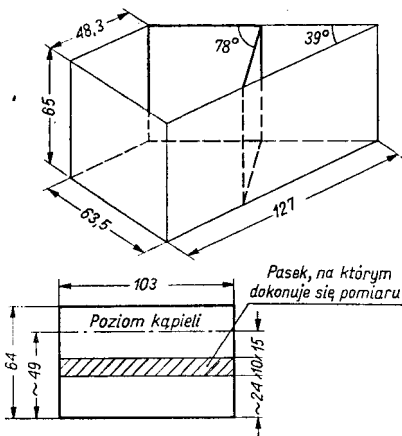
Pomiary zdolności krycia mają na celu wykazanie, w jakim stopniu w danej kąpeli pokrywane są wgłębenia, tj. wykazanie obecności i wielkości miejsc nie pokrytych. Wyniki pomiarów, wg metod proponowanych przez różnych autorów, najczęściej podaje się jako stosunek obszaru powierzchni pokrytej powłoką w pewnych umownie ustalonych warunkach do całej powierzchni blaszki wyrażony w procentach.

Wyniki uzyskane różnymi metodami są podobnie jak wyniki pomiarów rozkładu metalu zupełnie ze sobą nieporównywalne.

Najbardziej rozpowszechniona, a więc stosunkowo najbardziej znana, jest metoda pomiaru w komórce prostokątnej przy układzie i kształcie elektrod przedstawionych na rys. 28-22. Katodą jest w tym przypadku blaszka zgięta pod kątem prostym. Po prze-



Rys. 28-22. Schemat urządzenia do pomiaru zdolności krycia ze zgiętą katodą (wg Pinnera i Bakera)



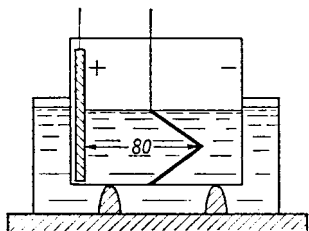
Rys. 28-23. Schemat komórki Hulla (270 ml) ze zgiętą katodą

prowadzeniu elektrolizy wyprostowuje się i ocenia (np. przez nałożenie kalki lub płytki szklanej z odpowiednimi podziałkami) obszar powierzchni pokrytej lub nie pokrytej (wyniki podaje się w procentach).

Inną metodę, dość zbliżoną do opisanej, proponuje Rousselot [26]. Umieszcza on w komórce Hulla katodę zgiętą pod kątem 78° (rys. 28-23). Po przeprowadzeniu elektrolizy wyprostowuje się katodę i mierzy w jej środku długość odcinka nie pokrytego. Jako wynik podaje się w procentach stosunek długości płaszczyzny pokrytej do długości całej blaszki.

Według trzeciej z kolei metody zdolność krycia mierzy się na katodzie zgiętej pod kątem 60°, umieszczonej w sposób przedstawiony na rys. 28-24.

Istotną różnicę między opisanymi metodami stanowi kąt zgięcia stosowanych elektrod i



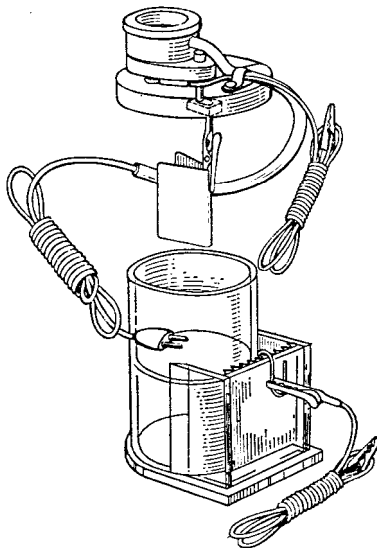
Rys. 28-24. Schemat przyrządu do oznaczania zdolności krycia kąpeli

sposób ich umieszczenia. Dla kąpeli o dużej zdolności krycia kąt 90° jest zbyt duży. Zmniejszenie kąta utrudnia osadzanie się metalu w narożu i zwiększa czułość metody. Przy wyborze jednej z opisanych metod należy się kierować głównie zdolnością krycia kąpeli oraz warunkami geometrycznymi przedmiotów, które będą następnie pokrywane w badanej kąpeli.

Według niektórych autorów jeżeli zdolność krycia definiuje się jako zdolność pokrywania wgłębień warstwą o jednakowym wyglądzie (specjalnie ważne przy chromowaniu, gdzie zakresy parametrów, przy których uzyskuje się powłoki o wymaganej jakości, są wąskie), to stosując którąkolwiek z podanych wyżej metod należy zwrócić uwagę na stosowanie przy pomiarze odpowiedniego natężenia prądu. Natężenie prądu powinno być tak dobrane, aby na narożach katody ustaliła się maksymalna gęstość prądu, przy której uzyskuje się jeszcze warstwę wymaganej jakości.

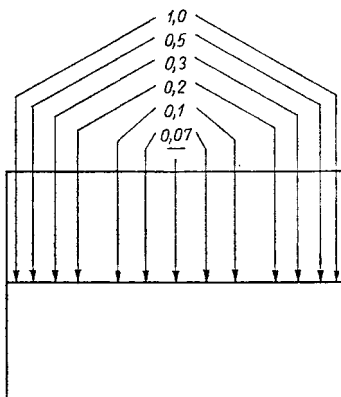
Zupełnie odmienną jest metoda Pana [27]. Przy stosowaniu tej metody używa się katody, w której wykonano 10 wgłębień zwiększających się stopniowo. Jako miarę zdolności krycia w tym przypadku przyjęto liczbę wgłębień pokrytych osadzaną powłoką. Jeżeli np. czwarte wgłębienie pokryte jest całkowicie, a piąte częściowo, to zdolność krycia ocenia się umownie na 40%. Metoda ta jest dość prosta i stosowana przez wielu praktyków w takiej lub nieco zmodyfikowanej postaci.

Do wyznaczania zdolności krycia kąpeli pracujących w urządzeniach obrotowych oraz ich zakresu połysku (obszaru roboczego) i wgłębności bywa stosowana komórka Kennwerta [31]. Komórka ta umożliwia symulację procesu galwanicznego w urządzeniach obrotowych. Katoda wirująca w cylindrze (rys. 28-25) wykonana jest z płytki metalowej o wymiarach $5,1 \times 7,6$ cm i zgiętej pod kątem 30° . Rozdział gęstości prądu na wewnętrznej powierzchni katody przedstawiono na rys. 28-26. Anoda umieszczona jest na ze-



Rys. 28-25. Komórka z wirującą elektrodą kątową wg Chapdelaina [31]

wnątrz cylindra i oddzielona od przestrzeni katodowej perforowaną płytką z tworzywa sztucznego. Stały prąd elektryczny przepływający przez komórkę jest przerywany na krótki okres, na $1/8$ czasu pełnego obrotu katody. Liczba obrotów katody jest regulowana.



Rys. 28-26. Rozdział gęstości prądu (A/dm^2) na wewnętrznej powierzchni wirującej elektrody katodowej przy natężeniu prądu 1 A [31]

Metody pomiaru zdolności mikrowygładzania

Spośród metod pomiarów mikrowygładzania najczęściej stosowana jest metoda polegająca na pomiarze rozkładu grubości osadzanych powłok na płytkach z określonymi mikrowgłębieniami. Ze względów

praktycznych stosuje się w tym celu wycinki matryce płyt mikrorowkowych specjalnie naciętych.

Zaleca się stosowanie płyt w rowkach, których kąt wynosi $90 \pm 1^\circ$, a głębokość 10 i 20 μm .

Badanie mikrowygładzności wykonuje się przez pokrycie odpowiednich próbek w badanej kąpielii i zmierzenie grubości warstwy pod mikroskopem po wykonaniu szlifów poprzecznego lub przez odtworzenie na odpowiednim profilografie profilu próbki przed i po pokryciu powłoką.

Przy takim pomiarze zdolność wygładzania (mikrowygładzania) określa się jako stosunek grubości powłoki w zagłębieniu rowka i jej grubości na brzegu do głębokości rowka, wyrażony w procentach, przy czym podaje się średnią obliczoną co najmniej dla 5 mikrorowków

$$Z = \frac{d_2 - d_1}{h} 100$$

gdzie: d_1 — grubość powłoki na brzegu rowka, d_2 — grubość powłoki na dnie rowka, h — głębokość rowka.

Należy również wspomnieć o zalecanej przez niektórych autorów [29] metodzie określania różnic grubości powłoki na mikroprofilu uzyskanym przez nawinięcie na pręt (lub rurkę) o średnicy 1 cm drutu o średnicy 100 i 10 μm .

Poprawę struktury geometrycznej wyrobu, tj. zmniejszenie jego chropowatości w wyniku osadzania powłoki można określić również przez porównanie profilu próbki szlifowanej (przed i po osadzeniu powłoki), odtworzonego np. za pomocą profilografu. W tym przypadku jednak ocena wyników jest trudniejsza. Najwłaściwszym kryterium oceny wydaje się porównanie iloczynów liczby wierzchołków chropowatości i ich wysokości na danym odcinku mierniczym przed i po osadzeniu powłok [28].

Opisane metody pomiarów zdolności mikrowygładzania (wygładzania) mają charakter metod porównawczych, których wyniki są powtarzalne i porównywalne tylko w przypadkach ścisłego przestrzegania wszystkich warunków prowadzenia pomiarów.

e. Badanie niektórych własności fizycznych kąpielii

Jak już niejednokrotnie stwierdzono, z różnych własności kąpielii można wyciągnąć wnioski odnośnie ich składu oraz pracy. Do

najczęściej badanych własności roztworów należy gęstość i pH. Poza tym w niektórych przypadkach jakość kąpielii można określić na podstawie jej klarowności.

Gęstość kąpielii jest własnością charakterystyczną dla kąpielii o określonym składzie i dlatego pomiar gęstości w warunkach ruchomych dostarcza orientacyjnych danych o stężeniu składników podstawowych.

Skład kąpielii analitycznie oznacza się z częstotliwością wskazaną przez technologię lub w przypadkach, gdy aktualna gęstość kąpielii różni się od gęstości kąpielii o właściwym składzie.

Do celów galwanotechnicznych wystarczające jest oznaczanie gęstości kąpielii areometrem. Do dokładnego oznaczania gęstości kąpielii należy stosować areometry o zakresach zbliżonych możliwie do charakterystycznej gęstości konkretnych kąpielii. W wielu przypadkach wystarcza użycie areometru uniwersalnego o zakresie 0—1,5.

Pomiar wykonuje się w ten sposób, że kąpiel badaną przelewa się do cylindra o takiej głębokości i średnicy, aby areometr nie opierał się o dno naczynia i aby nie stykał się z jego ściankami. Podczas pomiaru należy zwrócić uwagę, aby temperatura badanego roztworu wynosiła $18\text{--}25^\circ\text{C}$, gdyż gęstość konkretnego roztworu zależy od jego temperatury. Z tych też względów nie jest wskazane mierzenie gęstości wprost w wannach i to szczególnie w przypadkach, gdy kąpiele pracują w podwyższonej temperaturze.

Zakres pH, przy którym pracują określone kąpiele, jest dla wielu z nich własnością charakterystyczną, warunkującą działanie popoprawne. Warunek ten dotyczy przede wszystkim kąpielii pracujących w zakresie pH 2,5—8. Na ogół kąpiele pracujące przy bardzo małych lub przy bardzo dużych pH nie są tak wrażliwe na zmiany stężenia jonów wodorowych, jak kąpiele pracujące przy średnim zakresie pH. Rozpiętość wartości pH, warunkujących poprawną pracę kąpielii, jest różna dla różnych kąpielii, ale na ogół nie przekracza granic jednej jednostki pH.

W związku z tym, że pH kąpielii galwanicznych zmienia się podczas pracy, niezbędna jest systematyczna kontrola jego wartości oraz korekta kwasowości roztworów zgodnie ze wskazaniami pomiaru.

pH mierzy się bądź pehametrami, bądź też przy użyciu papierków wskaźnikowych o kontrastowej zmianie barwy w odpowiednim przedziale, w sposób ciągły (rejestrowane w postaci wykresu) lub okresowo; to samo dotyczy korygowania pH. Papierki do badania pH

mogą służyć jako wskaźnik ruchowy. Dokładne ustalanie wartości pH musi być wykonywane za pomocą pehametrów. Na ogół pH mierzy się w próbce kąpeli pehametrami znajdującymi się w laboratorium. Najszybciej wartości pH otrzymuje się przy zastosowaniu pehametrów elektronicznych zasilanych z sieci lub baterii i zaopatrzonych w odpowiednie elektrody. Stosowanie pehametrów kompensacyjnych dla celów ruchowych nie jest dogodnie. Najczęściej jako elektrodę odniesienia o stałym potencjale stosuje się elektrodę kalomelową, a jako elektrodę, na której ustala się potencjał utleniająco-redukujący zależny od aktualnego stężenia jonów wodorowych, elektrodę szklaną. Pehametry tego rodzaju są zaopatrzone w podziałkę lub odczyt cyfrowy, co umożliwia odczytywanie różnicy potencjałów między elektrodami bezpośrednio w wartościach pH.

Dla galwanizerni produkowane są specjalne przenośne pehametry, których część z elektrodami może być zanurzona w roztworze, a wartość pH odczytuje się bezpośrednio na skali.

Sposób użytkowania pehametru podany jest zwykle w instrukcji obsługi przyrządu. Należy jedynie przypomnieć, że przy korzystaniu z pehametrów należy zwrócić uwagę na ich cechowanie przy użyciu roztworów buforowych o znanym pH. Zbyt rzadkie cechowanie przyrządów lub też korzystanie z roztworów buforowych o wątpliwej wartości pH może być przyczyną złej konserwacji kąpeli.

Należy również pamiętać, że szklane elektrody ulegają starzeniu, a ich czułość na zmiany pH maleje. Poza tym niezbędne jest okresowe sprawdzanie potencjału elektrody odniesienia, którą najczęściej jest elektroda kalomelowa. Potencjał ten może ulec zmianie wskutek zanieczyszczenia roztworu chloru potasowego, znajdującego się w elektrodzie.

Klarowność kąpeli jest własnością, którą sprawdza się w zasadzie codziennie, chociaż nieraz nieświadomie, np. przy pobieraniu próbek do innych badań. Natomiast badania, mające na celu samą ocenę klarowności kąpeli przeprowadza się tylko sporadycznie w uzasadnionych przypadkach. Najczęściej kąpeli galwaniczne pracujące zarówno dobrze jak i źle są klarowne. Powstawanie osadu w kąpeli i spadek klarowności są przejawem bądź nagromadzenia się zanieczyszczeń, bądź wytrącania się składników kąpeli wskutek niewłaściwego pH, zbyt niskiej temperatury, zbyt dużego stężenia składników lub niewłaściwych stosunków stężeń poszczególnych skład-

ników, czy też złej pracy anod. Spadek klarowności, a więc obecność zanieczyszczeń stałych w kąpeli są głównym powodem chropowatości osadzanych powłok.

W warunkach ruchowych badanie klarowności kąpeli przeprowadza się jedynie wizualnie. Najlepiej obecność osadu w postaci zawiesiny zaobserwować można, oglądając kąpiel umieszczoną w przezroczystym, bezbarwnym cylindrze o średnicy 40—100 mm, w świetle przechodzącym. Stosowanie przyrządów do pomiaru zmętnienia kąpeli galwanicznych jest niecelowe.

Literatura

1. Brenner A., Senderoff S.: *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, 1943, 35, 53.
2. Soderberg K. J., Graham A. K.: *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, 1947, 34, 74.
3. Evans D. J.: *Trans. Faraday Soc.* 1958, 54, 1086.
4. Barton R. J.: *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, 1960, 47, 116.
5. Raub E.: *Metalloberfläche* 1955, 9, 88.
6. Weiner R.: *Metalloberfläche* 1959, 13, 269.
7. Serota L.: *Metal Finishing* 1960, 58, 63.
8. Wagramian A. T., Pietrow I. S.: *Galvanotechnik* 1962, 53, 620.
9. Knödler R.: *Oberfläche* 1970, 10, 390.
10. Norris P. J.: *Electroplating* 1968, 21, 85.
11. Arrowsmith H., Hoar T. P.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1957, 34 (8).
12. Biestkowa T., Szmidt K., Zak T.: Błyszczące powłoki galwaniczne miedź-nikiel-chrom. Warszawa. WNT 1963.
13. Harring H., Blum W.: *Trans. Electrochem. Soc.* 1923, 44, 313.
14. Field S.: *J. Electrodep. Tech. Soc.* 1932, 9, 7; 1934, 11, 144.
15. Ishizaka S.: *J. Electrochem. Soc. (Japan)* 1951, 79, 55, 1951, 19, 89.
16. Horsch G. W., Fuwa T.: *Trans. Electrochem. Soc.* 1922, 41, 363.
17. Łajner W. I., Kudriawcew N. T.: Podstawy galwanostegii. T. 1, (tł. z ros.). Warszawa. PWT 1955.
18. Hull R. O.: *Proc. Am. Electroplat. Soc.* 1939, 52.
19. Кудрявцев Н. Т., Никифорова А. А.; *Ж. Прикл. Хим.* 1949, 22, 367.
20. Ваграмян А. Т., Илина-Еальниева Г. В.: Распределение тока на поверхность электродов при электроосаждении металлов. Москва. Металлургиядат 1955.
21. Gilmont R., Walton F. F.: *J. Electrochem. Soc.* 1956, 249.
22. Bartorelle E.: *Metalloberfläche* 1954, 8, B2.
23. Mohler I. B.: *Plating* 1952, 39, 475.
24. Hoch A.: *Jahrbuch Oberflächentechnik* 1955, 738.
25. Nohse W.: *Galvanotechnik* 1955, 46, 258, 362, 519.
26. Rousellot R. H.: *Metal Finishing* 1955, 5, 50.
27. Pan L. G.: *Metal. Ind.* 1930, 28, 271.
28. Chocianowicz-Biestkowa T.: *Prace IMP* 1958, 7 (27) 35.
29. Bertorelle R., Bellobono I., Scarati A., Bernasconi C.: *Proc. Am. Electroplat. Soc.* 1959, 46, 64.
30. Stalzer M.: *Metalloberfläche* 1964, 18, 263.
31. Chapdelaine E. G.: *Plating* 1966, 53, 471.

Rozdział 29

Badanie jakości powłok galwanicznych

prof. dr hab. inż. Tadeusz Żak,

*doc. dr hab. Jan Socha, prof. dr inż. Tadeusz Biestek,
dr inż. Sławomir Safarzyński,
mgr Stefan Sękowski*

a. Kontrola statystyczna	542
Uwagi ogólne	542
Podstawy teoretyczne kontroli statystycznej	542
Zastosowanie kontroli statystycznej w galvanotechnice	546
Literatura	548
b. Wady powłok galwanicznych i metody ich oceny	548
Cel stosowania oceny wyglądu zewnętrznego	548
Czynniki brane pod uwagę przy ocenie wzrokowej	549
Wzorce jakości powierzchni	549
Sposób przeprowadzania oględzin powierzchni	549
Typowe rodzaje wad i kwalifikacja wyrobów	550
Literatura	552
c. Badanie grubości powłok	552
Uwagi ogólne	552
Metody niszczące	555
Metody nieniszczące	562
Literatura	570
d. Badanie szczelności powłok	570
Definicja, klasyfikacja i przyczyny powstawania nieszczelności w powłokach	570
Zakres stosowania i przydatność badań szczelności	571
Klasyfikacja metod badań szczelności powłok	571
Metody chemiczne	571
Metody elektrochemiczne	574
Metody fizyczne	576
Literatura	576
e. Badanie przyczepności powłok	576
Uwagi ogólne	576
Metody jakościowe	577
Metody ilościowe	578
Metody ilościowe	578
Wyznaczanie przyczepności powłok galwanicznych do tworzyw sztucznych	579
Literatura	579
f. Badanie własności fizycznych powłok	579
Badanie połysku	579
Badanie chropowatości	581
Badanie twardości	582
Badanie plastyczności	585
Badanie ścieralności	586
Badanie własności elektrycznych	587
Badanie lutowności	588
Literatura	588

a. Kontrola statystyczna

Uwagi ogólne

Ciągły pościg za maksymalnym efektem ekonomicznym naszego działania skłania pracowników przemysłu, inżynierów, naukowców i ekonomistów do ciągłego modernizowania zaplecza technicznego, wprowadzania nowych rozwiązań technologicznych i organizacyjnych.

Powstające braki w produkcji galwanotechnicznej podwyższają koszty produkcji oraz prowadzą do niewykonania planu.

W celu zmniejszenia liczby braków stosowane są zasadniczo dwie metody postępowania. Pierwsza z nich polega na usprawnieniu technologii lub zastąpieniu jej nową, lepszą, co wymaga jednak żmudnych, długotrwałych i dokładnych badań laboratoryjnych i półtechnicznych. Pomimo że wprowadzanie nowej technologii do produkcji napotyka poważnie na duże trudności, unowocześnienie technologii jest warunkiem niezbędnym dla postępu technicznego i obniżki kosztów produkcji.

W rozdziale omówiono metodę drugą tzw. kontrolę statystyczną. Polega ona na zastosowaniu i adaptacji metodyki z innych działów produkcji — pozornie nie związanych z galwanotechniką. Kontrola statystyczna w przemyśle metalowym jest prowadzona od przeszło 30 lat i przynosi tam bardzo duże oszczędności.

Stosując kontrolę statystyczną, poszczególne zmienne parametry podlegające kontroli, jak pH, stężenie kationów, kwasu borowego, chlorków, wolnych cyjanków, kwasu chromowego, siarczanów itd., ustala się matematycznie w pewnym obszarze, a większe niż dopuszczalne zmiany ich wartości są notowane i analizowane.

Kontrola statystyczna polega zatem na notowaniu liczby braków w zależności np. od wahań składu kąpieli i warunków pracy.

Podstawy teoretyczne kontroli statystycznej

Podając w przystępnym skrócie zasadę kontroli statystycznej z nawiązaniem do problematyki galwanotechniki opuszczono rozważania wymagające zastosowania rachunku wariacyjnego, co jednak nie utrudnia zrozumienia zagadnienia, gdyż z opisu funkcji (przy pominięciu samego wyrazu) wynika oczywiście sposób obliczeń [2].

Mniej więcej przed 30 laty matematyk Shewart odkrył, że prawa prawdopodobieństwa stosują się do procesu produkcji, a więc zastosowano rachunek prawdopodobieństwa w

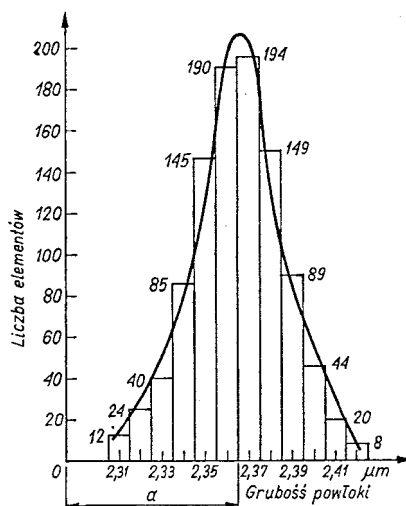
przemysle. W galwanotechnice jednak, gdzie liczba zmiennych parametrów jest bardzo duża, metod tych nie brano pod uwagę. Stosunkowo niedawno przeprowadzono próbę adaptacji tej metody do procesów galwanotechnicznych, a uzyskane doskonałe wyniki zachęciły do kontynuowania prób na coraz szerszą skalę.

Dla wprowadzenia Czytelnika w zagadnienie podano prosty przykład technologiczny.

Z partii składającej się z 5000 szt mikroelementów elektronicznych pokrytych powłoką pobrano do analizy 1000 szt. Zmierzono grubość powłoki dla każdego z elementów i wyniki zestawiono w tabl. 29-1, klasyfikując je w grupach o zakresie grubości 0,1 μm . Wykres na rys. 29-1 ilustruje zależność liczby ele-

Tablica 29-1. Wyniki pomiarów grubości powłoki na elementach elektronicznych

Przedział grubości powłoki μm	Liczba elementów w przedziale
2,305—2,315	12
2,315—2,325	24
2,325—2,335	40
2,335—2,345	85
2,345—2,355	145
2,355—2,365	190
2,365—2,375	194
2,375—2,385	149
2,385—2,395	89
2,395—2,405	44
2,405—2,415	20
2,415—2,425	8



Rys. 29-1. Wykres rozkładu grubości powłoki na mikroelementach elektronicznych
 α — wartość wielkości mierzonej

mentów w poszczególnych grupach pomiarowych od numeru grupy. Na rysunku linią ciągłą ograniczono pola prostokątów wykresu. Krzywa powstała w ten sposób nosi nazwę *krzywej rozkładu normalnego* lub *krzywej Gaussa*.

Krzywa ta ilustruje prawo opierające się na trzech następujących pewnikach:

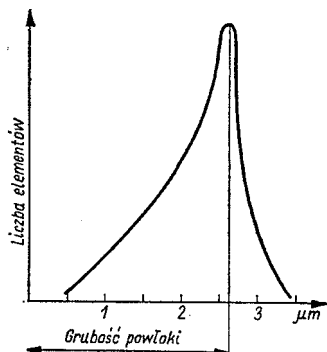
1. Jeżeli w procesie zachodzą tylko przypadkowe błędy, to prawdopodobieństwo błędu dodatniego jest takie samo jak prawdopodobieństwo błędu ujemnego.

2. Prawdopodobieństwo powstania większego błędu jest mniejsze od prawdopodobieństwa powstawania błędu mniejszego.

3. Nie powstają bardzo duże błędy przypadkowe.

Trzeci warunek stanowi istotę metody kontroli statystycznej. Zakładając, że w procesie technologicznym występują niewłaściwe warunki produkcyjne, należy się spodziewać dużych zmian w rozkładzie wielkości fizycznych rejestrowanych podczas procesu.

Jako przykład może posłużyć proces prowadzony w aparacie obrotowym, w którym pokrywa się wsad składający się z drobnych stosunkowo płaskich elementów. Z powodu złej obróbki mechanicznej przygotowany wsad nie odpowiadał wymaganiom technologicznym. Zachodzi duże prawdopodobieństwo szepienia się elementów, a tym samym duża liczba elementów nie ma minimalnej dopuszczalnej grubości powłoki. Wykres na rys. 26-2 obrazuje krzywą rozkładu grubości powłoki na tak przygotowanych elementach, widoczne jest, że lewa gałąź krzywej jest bardziej rozciągnięta. Oznacza to, że występuje dużo elementów o znacznie mniejszych grubościach. Należało tego oczekiwać, ponieważ istniała szansa szepienia się elementów obrabianych; przy analizie rozkładu można stwier-

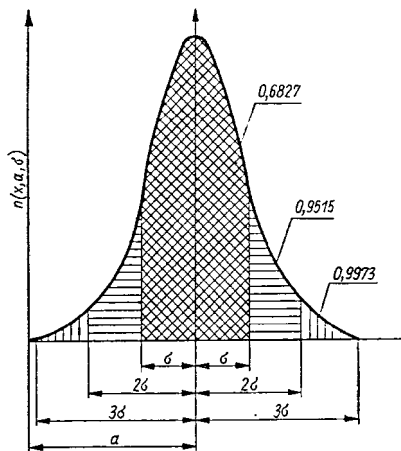


Rys. 29-2. Rozkład grubości powłoki na elementach elektronicznych
a — jak na rys. 29-1

dzić, że nie przypadek spowodował błąd. Wniosek ten stanowi podstawę statystycznej kontroli jakości. Znajomość procesu umożliwia zlokalizowanie zakłócenia w jego przebiegu — stwierdzenie, że następuje np. szepianie się elementów.

Jeżeli zatem jakiś proces bada się codziennie z punktu widzenia zwykłych błędów przypadkowych, można stwierdzić, że każda anomalia wywołująca deformację krzywej Gaussa musi być spowodowana czynnikiem nieprzypadkowym. Na podstawie tych obserwacji można znaleźć przyczynę powstawania tej anomalii oraz ustalić sposób jej usunięcia.

Zarówno w badaniach naukowych jak i w produkcji masowej wyniki tych samych procesów prowadzonych wielokrotnie w jednakowo niezmiennych warunkach różnią się między sobą, podlegając rozproszeniu przypadkowemu. Pomimo że wyników tych pomiarów nie można z góry przewidzieć, stosuje się bardzo często ich opis matematyczny przy pomocy przedstawionej uprzednio krzywej rozkładu normalnego. Z rys. 29-3 widać, że

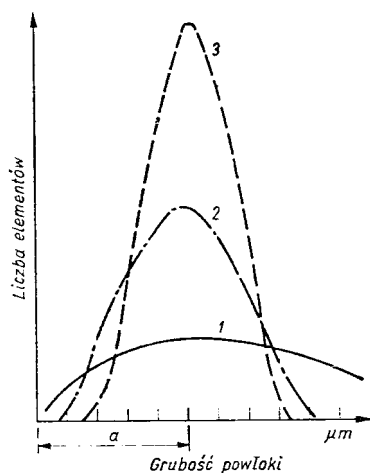


Rys. 29-3. Krzywa rozkładu normalnego pola pod krzywą — prawdopodobieństwa otrzymania błędów pomiarów; σ — wielkość stała dla danych warunków, charakteryzująca dokładność pomiarów, a — jak na rys. 29-1

podstawowa masa otrzymywanych wyników pomiarów będzie się grupowała dokoła pewnej wartości centralnej, oznaczonej na rysunku literą a , której odpowiada nieznana rzeczywista wartość mierzonego obrotu. Odchylenie w jedną i drugą stronę od wartości średniej będzie zachodzić tym rzadziej, im większa będzie wartość bezwzględna tych odchyżeń [6]. Dla przedziału od $a - \sigma$ do $a + \sigma$ część wyników pomiarów znajdujących się w tym przedziale wynosi 68,27% całej masy przeprowa-

dzonych pomiarów, gdy tymczasem w przedziale od $a-3\sigma$ do $a+3\sigma$ mieści się już 99,73% wszystkich pomiarów. Wielkości a mają swoje znaczenie praktyczne. Jeśli w tych samych warunkach, tym samym przyrządem i z tą samą dokładnością będzie się mierzyć wielokrotnie inny obiekt o wielkości mierzonej wynoszącej w rzeczywistości a_1 , gdzie a_1 jest większe od a , to środek zgrupowania wyników tych pomiarów przeniesie się na prawo do punktu o odciętej a_1 , przy czym kształt krzywej poza tym się nie zmienia, gdyż przy zachowaniu tych samych warunków wykonywania pomiarów parametr σ nie ulegnie zmianie. Zmiana metody mierzenia interesującej nas wielkości a powoduje, że rozproszenie wyników pomiarów będzie występowało dokoła tego samego środka zgrupowania o odciętej a , ale kształt krzywej się zmienia, gdyż odchylenie średniej wartości σ , zależnie od dokładności metody pomiaru, będzie miało teraz inną wartość. Jeśli nowa metoda pomiaru będzie dokładniejsza, to nowe odchylenie średniej wartości σ będzie mniejsze od wartości poprzedniej. Na rys. 29-4 przedstawiono trzy krzywe rozkładu normalnego o tym samym środku zgrupowania określonym odciętą a , ale o różnych wartościach parametru σ .

Jeżeli w każdym poszczególnym przypadku rozporządzałoby się dużą liczbą (kilkuset) wyników pomiarów, to zarówno rzeczywiste wartości mierzonego parametru jak i zakres całkowitego rozproszenia, charakteryzujące stosowaną metodę pomiaru, można by stosunkowo łatwo wyznaczyć, budując empiryczną



Rys. 29-4. Rozkłady grubości powłoki dla różnych warunków prowadzenia procesu technologicznego
1 - $\sigma = 2,5$, 2 - $\sigma = 1,0$, 3 - $\sigma = 0,5$

krzywą rozkładu wyników pomiarów. Na podstawie tej krzywej można by z wystarczającą dokładnością sądzić o położeniu zgrupowania i podać przedział zawierający 68,27% wszystkich wyników pomiarów, połowa zaś tego przedziału odpowiadałaby wartości parametru σ . Jednak otrzymanie tak dużej liczby wyników pomiarów każdej wielkości wymaga wiele pracy, czasu oraz środków materialnych, dlatego też stosuje się je tylko w wyjątkowych przypadkach. W praktyce liczba wyników pomiarów jest niewielka i chcąc wyciągnąć wnioski dotyczące całej serii trzeba wyznaczyć na podstawie tych wyników parametry możliwie jak najbardziej zbliżone do parametrów rozkładu normalnego. Takimi parametrami są odpowiednio dla średniej \bar{x} , — średnia arytmetyczna, bądź rzadziej stosowana mediana, a dla rozproszenia — odchylenie standardowe s , czy rozstęp. Parametry te wyznacza się ze wzorów, w których wykorzystano informacje zawarte o poszczególnych pomiarach.

I tak średnią \bar{x} wyznacza się z równania

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

a mediana jest wartością *środka* danego rozkładu. Na przykład z pięciu elementów o grubości powłoki niklowej 10,5; 10; 9; 8; 10,2, 10,1 μm medianę znajduje się w ten sposób, że najpierw uporządkować trzeba dane liczbowe w kolejności ich wzrastania, a następnie bierze się środkową wartość w tym szeregu (w naszym przypadku trzecią — element o grubości powłoki niklowej 10,1 μm).

Odchylenie standardowe

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

Dla rozkładu normalnego jako ocenę charakterystyki rozproszenia można użyć rozstęp z próbki

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (3)$$

Dla niewielkich wartości n ($n < 10$) ten estymator parametru ma dość dużą efektywność, ale dla dużej liczebności próbki (duża wartość n) jest mało efektywny w porównaniu z s .

Istota empirycznych metod statystycznej kontroli polega na tym, aby na podstawie próbki — poprzez wyznaczenie wymienionych powyżej empirycznych parametrów — można było wnioskować o całej populacji kontrolowanych obiektów, nie przeprowadzając cał-

kowitego ich badania. Ogólną ideę statystycznej kontroli można wykorzystać nie tylko do bezpośredniego badania jakości gotowych już partii produkcji, ale również do badań takiej partii jeszcze w toku jej produkcji. Pobiera się wtedy niewielkie próbki i systematycznie kontroluje bieg procesu w sensie badania takich jego wskaźników, które ostrzegają o naruszeniu przy obróbce wymaganej jakości towaru. Taka kontrola statystyczna znalazła zastosowanie w galwanotechnice. Najczęściej kontroluje się wskaźniki procesu na podstawie mediany i rozstępu oraz na podstawie średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego.

Wymienione odmiany kontroli statystycznej realizowane są zwykle w praktyce w postaci tzw. statystycznych kart kontroli zawierających wykresy kontrolne, których wspólną cechą jest to, że na osi odciętych zaznacza się numery poszczególnych próbek pobieranych w określonych odstępach czasu. Są to próbki niedużej liczebności (3—10 szt.).

Zwykle ten sam proces kontroluje się ze względu na położenie środka nastawy i wielkości rozproszenia wymiarów, przy czym przeprowadza się to przy pomocy dwóch wykresów, albo jednego wykresu z uwzględnieniem obu potrzebnych wskaźników. W niektórych przypadkach, gdy wahania wielkości rozproszenia z biegiem czasu są nieznaczne, przeprowadza się zwykle kontrolę położenia środka rozproszenia, opierając się przy tym na jednym wskaźniku. Należy pamiętać, że wartości s i \bar{x} są wystarczające do określenia rozkładu normalnego i dąży się do ich ciągłej rejestracji w procesie produkcyjnym. Dlatego pobiera się próbki i na ich podstawie wyznacza wartość średnią i odchylenie.

Prowadząc rozważania matematyczne, nie cytowane w niniejszym opracowaniu, można wyprowadzić zależność umożliwiającą wyznaczenie minimalnej liczebności próbki reprezentatywnej dla całego wsadu (populacji)

$$n = \left(\frac{3s}{R} \right)^2 \quad (4)$$

gdzie: s — odchylenie, R — maksymalna dopuszczalna różnica między wynikiem badania średniej próbki i wynikiem badania całego wsadu.

Pobieranie próbek i ustalanie dopuszczalnego procentu braków podają następujące normy: PN/N-03010 Statystyczna kontrola jakości. Losowy wybór sztuk do próbek; PN-79/N-03021 — Kontrola odbiorcza wg oceny alternatywnej. Plany badania: PN-79/

/N-03022 — Ciągła kontrola odbiorcza wg oceny alternatywnej; PN-77/N-03031 — Kontrola odbiorcza wg oceny liczbowej właściwości o rozkładzie normalnym. Plany badania.

Wyjaśnienia wymaga jedynie metodyka weryfikacji danych otrzymanych z kontroli statystycznej, czyli ocena dopuszczalnego procentu braków. Do tego służą testy statystyczne. Zalecany jest test oparty na wyrażeniu

$$\frac{\bar{x} - T_D}{s} > r \quad (5)$$

gdzie: \bar{x} — wartość średnia, T_D — dolna granica tolerancji, s — odchylenie standardowe, r — liczba z tabl. 29-2.

Tablica 29-2. Liczby r decydujące o odrzuceniu partii wyrobów, przy założonym niedopuszczalnym % braków P_i , przy danej granicy tolerancji ryzyka 5%

Liczba próbek n	Maksymalnie dopuszczalny % braków				
	2	5	10	15	20
5	5,1285	4,2109	3,4130	2,8895	2,4851
6	4,5198	3,7098	3,0078	2,5475	2,1911
7	4,1415	3,4024	2,7560	2,3331	2,0062
8	3,8860	3,1883	2,5818	2,1833	1,8750
9	3,6963	3,0318	2,4538	2,0736	1,7785
10	3,5502	2,9109	2,3547	1,9879	1,7033

Przykład jednego z zakładów może bliżej wyjaśnić sposób postępowania. Z partii wykonanej podczas jednej zmiany pobierano próbkę co godzinę, a więc $n = 7$ szt. Zmierzono grubość powłoki każdej z tych próbek i otrzymano następujące wartości (μm):

2,3, 2,5, 3,0, 2,0, 2,1, 2,2, 2,5

Obliczono średnią arytmetyczną

$$\bar{x} = \frac{2,3 + 2,5 + 3,0 + 2,0 + 2,1 + 2,2 + 2,5}{7} = 2,37 \mu\text{m}$$

Odchylenie standardowe [2]

$$s = 0,325 \mu\text{m}$$

Według warunków technicznych najmniejsza grubość T_D powinna wynosić 2,2 μm , stąd

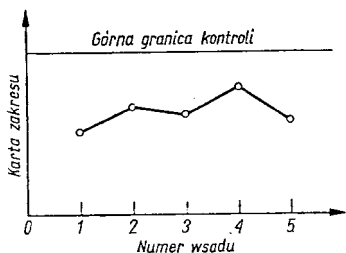
$$\frac{\bar{x} - T_D}{s} = \frac{2,37 - 2,20}{0,32} = 0,52$$

Dla oceny partii z punktu widzenia niedopuszczalności procentu braków, np. $P = 2\%$, odczytuje się z tabl. 29-2 dla $n = 7$ liczbę $r = 4,1415$ i porównuje z liczbą obliczoną 0,52 $0,52 < r = 4,1415$

Stąd wynika, że obliczona wartość jest rzeczywiście mniejsza od odczytanej z tabl. 29-2 odpowiadającej wybranemu % braków mniejszemu od 2, a więc partię należy odrzucić.

Zastosowanie kontroli statystycznej w galvanotechnice

Opisana metoda umożliwiająca dokładne określenie wartości s , jest jednak pracochłonna ze względu na obliczanie pierwiastków. W pewnych przypadkach można pozwolić sobie na uproszczenie polegające na wprowadzeniu tzw. *karty zakresu* (rys. 29-5), która jest również miarą rozproszenia wyników, lecz

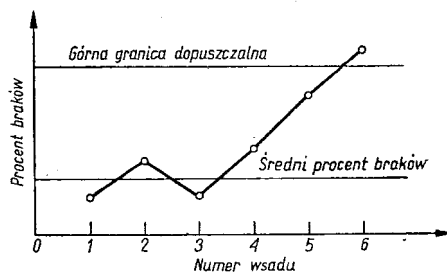


Rys. 29-5. Karta zakresu

nie tak dokładną. *Zakresem* jest różnica między największą i najmniejszą wartością w serii. Na przykład po przeprowadzeniu 4 pomiarów znaleziono wartości 12, 16, 16, 20, zatem zakres stanowi $20 - 12 = 8$, wartość średnia dla tych pomiarów wynosi $(12 + 16 + 16 + 20) : 4 = 16$. Inny przypadek pomiarów może być przykładem, gdy wielkości mierzone wyniosą np. 14, 16, 16, 18. Średnią w tym przypadku jest również 16, ale zakres jest dużo mniejszy i równa się $18 - 14 = 4$. Oczywiście przypadek drugi jest bardziej pożądany, ponieważ wyniki procesu są częściej w celu.

Czasami stosuje się również zapis na kartach podających udział braków. Karty te zwane są często *Kartami p* (karta procentu braków). Na karty nanosi się liczbę (część) wybrakowanych przedmiotów z próbki danej partii produkcyjnej. W przypadku gdy normalny rozdział wykazuje, że z próbki liczącej np. 20 przedmiotów najwyżej 3 sztuki można zaliczyć do braków, a 4 lub 5 sztuk nie odpowiada stawianym im wymaganiom, proces poddaje się badaniu. Ten typ karty przedstawiono na rys. 29-6.

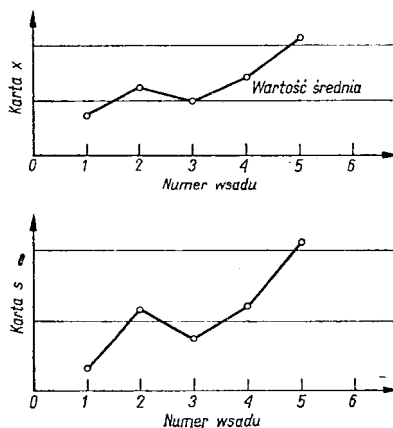
Kilka przykładów zaczerpniętych z praktyki wielkich zakładów produkcyjnych umożliwi lepsze zorientowanie się co do praktycznej strony zagadnienia.



Rys. 29-6. Karta procentu braków

Przykład I. Przy galvanicznym pokrywaniu reflektorów określa się, że grubość powłoki na dnie paraboloidy powinna wynosić $12,5 \mu\text{m}$ z tolerancją $2,5 \mu\text{m}$. Pobrano próbkę według zaleceń tablic [5] dla danego wsadu w liczbie 10 sztuk; s obliczone z pomiarów badanych reflektorów wyniosło 2,5. Oznacza to, że z każdego wsadu liczącego 100 reflektorów (w tych samych warunkach osadzania) tylko 68,3% reflektorów będzie odpowiadało wymaganiom (przy tolerancji $2,5 \mu\text{m}$). Przekonstruowano następnie uchwyty i przy różnym ich montowaniu w wannie określono wartość s aż do chwili, gdy wynosiła ona połowę wartości znalezionej poprzednio. A więc zaistniał stan, w którym wszystkie reflektory leżące w obszarze $\pm 2s$ znajdowały się w granicach tolerancji, a więc można było stwierdzić, że 95—96% reflektorów (wartość odpowiadająca $2s$) odpowiadało wymaganiom technicznym.

W celach kontrolowania procesu po ustaleniu poprawnej metody i określenia granic, w których powinny się mieścić odchylenia (aby 95—96% produkcji odpowiadało warunkom technicznym), można prowadzić kontro-

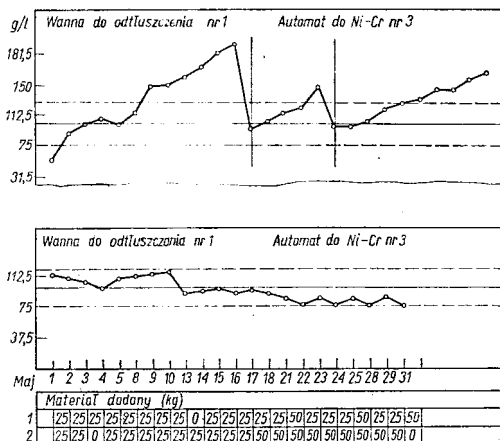


Rys. 29-7. Karty X i s

łę, pobierając mniejszą próbkę, np. 5 sztuk z każdego wsadu. Pomiar grubości powłoki wykonuje się metodami nieniszczącymi, a wyniki nanosi na kartę kontroli jakości (rys. 29-7).

Z chwilą gdy krzywa na karcie (rys. 29-7) przecina linię 3s lub wykazuje ostrą tendencję spadku lub wzrostu, produkcję zatrzymuje się i bada przyczynę błędu, a po jej wykryciu koryguje proces. W przypadku ilustrowanym kartami na rys. 25-7 występuje to dla wsadu nr 5. Przyczyną błędu było rozregulowanie się mechanizmu wyłącznika czasowego, który powodował dłuższe przetrzymywanie reflektorów w kąpeli.

Przykład II. Na rys. 29-8 przedstawiono, w jakim stopniu codzienne wykonywanie analiz kąpeli i systematyczne jej uzupełnianie może zmniejszyć koszty materiałowe.



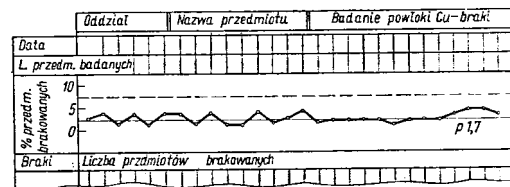
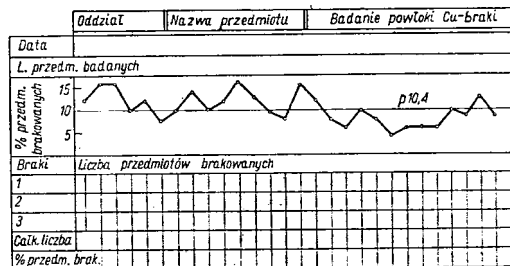
Rys. 29-8. Karta kontroli statystycznej przy odfuszczeniu

Na wykresie liniami przerywanymi oznaczono górną i dolną granicę stężenia alkaliów, a punktami — wyniki codziennej analizy po uzupełnieniu. Górny wykres ilustruje wahania stężenia przed wprowadzeniem kontroli 91,5 g/dziennie, a po wprowadzeniu kontroli — 62,5 kg. Jak więc widać, uzyskano 31% oszczędności materiałów.

Przykład III. Do opisu następnych kart kontroli trzeba dodać pewne wyjaśnienie. Badanie tysięcy drobnych części produkowanych w ciągu godziny jest oczywiście niemożliwe. Pobiera się więc średnią próbkę, co można wyjaśnić na przykładzie badania pierścieni tłokowych [6] chromowanych w wannach stacjonarnych przy regulacji dopływu prądu do każdego uchwytu.

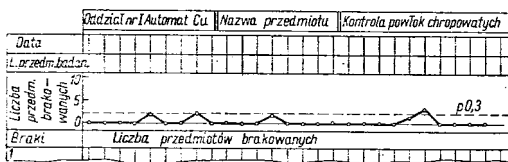
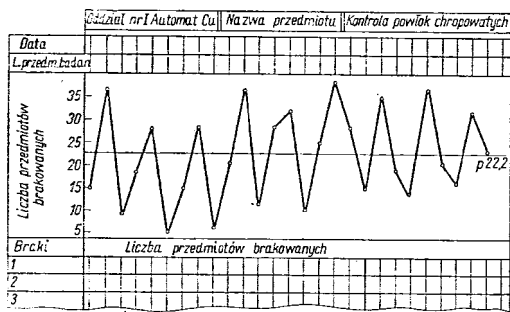
Jako partię, z której pobiera się próbkę do kontroli, określa się tu wszystkie pierścienie z jednego uchwytu, a bada się jeden pierścień wzięty ze środka partii na uchwycie. Badanie polega na podzieleniu pierścienia na 3 obszary i badaniu na każdym z nich całkowitej grubości powłoki oraz porowatości, charakteru siatki spękań i przyczepności chromu. W przypadku gdy badanie wykazuje zgodność z wymaganiami, partię używa się za przyjętą. Jeżeli jednak występuje niezgodność, to bada się każdą sztukę i określa procent braków w partii, a następnie procent braków w całodziennej produkcji. Wartość tę nanosi się na wykres karty kontroli, na osi rzędnych której znajdują się procenty.

Przykład IV. Na rys. 29-9 przedstawiono wpływ kontroli statystycznej na procent braków przy miedziowaniu. Wykres górny dotyczy procesu przed wprowadzeniem, a dolny po wprowadzeniu kontroli (w okresie 3 tygodni). Jak widać, procent braków spadł z 10,4 do 1,7. Dokonano tego przez przeprowadzenie dokładnej kontroli i regulacji procesu miedziowania.

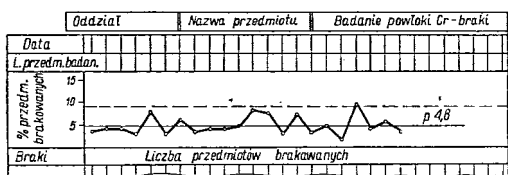
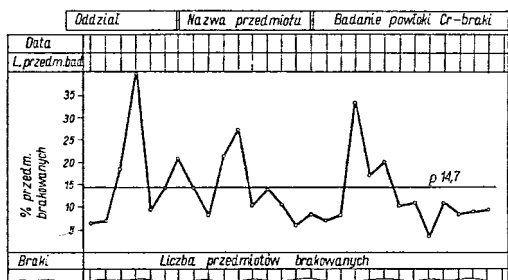


Rys. 29-9. Karta kontroli statystycznej przy miedziowaniu

Na rysunku 29-10 przedstawiono podobnie wpływ kontroli statystycznej na usunięcie chropowatości powłoki z miedzi, która była główną przyczyną powstawania opisanych powyżej braków. Z wykresu wynika, że średnio 22,2% części odrzucono z powodu chropowatości powłoki, a po wprowadzeniu kontroli statystycznej (przy dokładnym kontrolowaniu kąpeli) udział ten spadł do 0,3% (wykres dolny).



Rys. 29-10. Karta kontroli statystycznej przy miedziowaniu; wpływ chropowatości



Rys. 29-11. Karta kontroli statystycznej przy chromowaniu

Procent braków przy chromowaniu przed wprowadzeniem i po wprowadzeniu kontroli statystycznej przedstawiono na rys. 29-11. Jak widać, średnie zmniejszenie procentu braków charakteryzuje się tu spadkiem z 14,7 do 4,6%. Osiągnięto to przez lepsze ustawienie procesu oraz dokładną kontrolę i korektę kąpieli.

Wymienione powyżej przykłady ilustrują znaczenie metody, kontroli statystycznej, jednak należy podkreślić, że stosowanie jej po-

ciąga za sobą konieczność stałego informowania nadzoru technicznego o stanie różnych operacji. Wszyscy pracownicy zakładu galwanotechnicznego muszą tu zgodnie współpracować i karty kontroli muszą być wystawiane na widocznym miejscu w celu wywołania zainteresowania całej załogi. Powodzenie tej metody, jak wynika z praktyki, musi być związane z programem szkoleniowym, a dobre wyniki osiągnięte się przy ścisłej współpracy działu kontroli z działem produkcji.

Ze względu na ogromne korzyści wynikające z zastosowania tej metody warto zadać sobie nieco trudu w celu jej wprowadzenia, co niewątpliwie wpłynie na obniżkę kosztów własnych i podniesienie jakości produktu.

Literatura

- Geissman L., Garison A.: 39th Ann. Conf. Am. Electroplat. Soc. 1952; *Metal Finishing* 1955, 87 (1) 7.
- Obalski J.: Statystyczna kontrola jakości podczas produkcji, Warszawa. PWT 1955.
- Гинзберг А. М.: Инженерная Гальванотехника в Приборостроении. Москва. Машиностроение 1977.
- Kushner J. B.: *Metal Finishing* 1954, 62 (9) 64.
- Schrock F. M.: ASTM Manual on Quality Control. New York. Reinhold Publishing 1950.
- Вахватов Г. Т., Врикган Л. Н., Лябутин В. П.: Справочник Гальваностегия. Москва. Металлургия 1954.
- Nobel F. I., Ostrow B. O., Kessler R. B., Thomson D. W.: *Plating* 1966, 53 (9) 1099.
- Jaroš F., *Z. Wirtschaft Fertig.* 1969, 64, 3, 143—148.

b. Wady powłok galwanicznych i metody ich oceny

Cel stosowania oceny wyglądu zewnętrznego

Wygląd zewnętrzny powierzchni pokrytej powłoką galwaniczną można stosunkowo najłatwiej ocenić i w związku z tym jest to, zwłaszcza dla użytkownika, jedno z podstawowych i zawsze stosowanych kryteriów oceny jakości wykończenia powierzchni.

Ostatecznej ocenie jakości powierzchni mogą być poddawane zarówno pojedyncze części, jak też i całkowicie złożone wyroby. W obu przypadkach korzystne jest uprzednie ustalenie przez producenta i odbiorcę pewnych określeń i wymagań, jak np. określenie powierzchni istotnie ważnych, barwy powłoki, stopnia połysku, rodzaju i liczby dopuszczalnych wad itp.

Pod pojęciem *powierzchni istotnie ważnej* zgodnie z PN-72/H-01015 [1] należy rozumieć

widoczne powierzchnie wyrobów narażone na działanie korozji oraz te części powierzchni, na których obecność powłoki jest konieczna ze względów użytkowych pokrywanego wyrobu.

Powierzchnie istotnie ważne — po ich uzgodnieniu między producentem i odbiorcą lub po ich ustaleniu przez konstruktora — należy wyraźnie zaznaczyć na rysunkach konstrukcyjnych.

Ocenę wyglądu zewnętrznego przeprowadza się w celu

- 1) stwierdzenia czy wyroby odpowiadają wymaganiom technicznym, warunkom ustalonym między producentem i odbiorcą lub ustalonym wcześniej wzorcom;
- 2) uzyskania danych stanowiących podstawę do wprowadzania zmian technologicznych w samym procesie lub w operacjach dodatkowych, albo do analizy kosztów produkcji.

Czynniki brane pod uwagę przy ocenie wzrokowej

Ocena wzrokowa ma największe znaczenie w odniesieniu do wyrobów, których powierzchnie mają charakter dekoracyjny. W przypadku powłok ochronnych oraz technicznych wygląd zewnętrzny powierzchni odgrywa zazwyczaj mniejszą rolę.

Najważniejszymi cechami powłoki, które należy brać pod uwagę przy ocenie wzrokowej powłok dekoracyjnych, są

- 1) połysk i gładkość powłoki,
- 2) barwa powłoki,
- 3) struktura powłoki.

Wzorce jakości powierzchni

Do przybliżonej oceny jakości powierzchni, a w szczególności połysku, stosuje się w praktyce próbki wzorcowe, które mogą być stosowane w postaci

- 1) płaskich płytek pokrytych powłoką o wymaganej jakości,
- 2) zdjęć fotograficznych powierzchni o wymaganej jakości,
- 3) części wyrobów lub wyrobów pokrytych powłoką o wymaganej jakości.

Najważniejsze jest wykonanie wzorców, które są wyrobami pokrytymi powłokami. W tym przypadku najczęściej wykonuje się je w dwóch egzemplarzach, przy czym jeden z nich otrzymuje dział kontroli producenta, a drugi dział kontroli odbiorcy. Również korzystne może się okazać wykonanie czterech wzorców, z których dwa przedstawiają powierzchnię wymaganej jakości, uznaną za całkowicie zadowalającą, a dwa pozostałe powierzchnię możliwą jeszcze do przyjęcia.

Sposób przeprowadzania oględzin powierzchni

Oględziny powierzchni wyrobów przed pokrywaniem i po pokrywaniu (warstwami pośrednimi lub zewnętrznymi) przeprowadza się na wszystkich sztukach partii wyrobów przeznaczonych do odbioru.

Wyroby ogląda się z odległości stosowanej normalnie przy czytaniu okiem nieuzbrojonym z odległości nie mniejszej niż 25 cm.

Powierzchnię należy oglądać dokładnie, bez pośpiechu, przy różnych kątach jej pochylecia lub padania światła.

Pomieszczenia, w których przeprowadza się oględziny, powinny być przede wszystkim odpowiednio oświetlone i wyposażone w prawidłowo rozmieszczone urządzenia do przeprowadzania oceny wzrokowej wyglądu zewnętrznego. Oględziny zwykle przeprowadza się przy oświetleniu żarówką 100 W umieszczoną w odległości do ok. 1 m lub przy świetle dziennym. Światłówki muszą być zaopatrzone u góry w reflektor, a od dołu w ekran rozpraszający lub w szkło mleczne. Korzystne jest również użycie czarno-białych powierzchni o wzorze szachownicy, umieszczonych wysoko nad miejscem, w którym znajdują się wyroby poddawane oględzinom, a jednocześnie w pobliżu źródła światła silnie oświetlającego oglądane powierzchnie. Obecność tła umożliwia lepszą obserwację usterek o charakterze mechanicznych uszkodzeń powierzchni, takich jak ślady po polerowaniu, zmarszczenia, pęcherze podpowłokowe itp., oraz stwierdzenie własności odbijania światła przez powierzchnię.

W zasięgu ręki osoby przeprowadzającej przegląd powinien się znajdować mały stół lub pulpit do sporządzania zapisów i notatek.

Wyroby przekazywane do działu kontroli technicznej w celu dokonania przeglądu mogą być dostarczane w koszach, skrzyniach, na tacach lub na ruchomej taśmie.

Wyniki oględzin powierzchni oraz wady i usterki zaobserwowane na poszczególnych wyrobach odnotowuje się na specjalnie do tego celu przeznaczonych kartach.

Najważniejsze dane, jakie powinny być uwzględnione w kartach, są następujące:

- 1) data, godzina i zmiana,
- 2) rodzaj części pokrywanych poddawanych przeglądowi, ich oznaczenie lub numer,
- 3) liczba sztuk w partii otrzymanej do przeglądu,
- 4) numer kontrolującego lub stanowiska kontrolnego,
- 5) liczba części odrzuconych z powodu poszczególnych wad i usterek (dla każdego rodzaju osobno),

6) liczba części przekazanych do wykonania poprawek (dopolerowanie, zdjęcie i powtórne nałożenie powłoki itp.),

7) liczba części przyjętych warunkowo (z usterkami dopuszczalnymi przez warunki techniczne dla danego wyrobu),

8) procentowy udział braków przekazanych do wykonania poprawek, przyjętych warunkowo oraz przyjętych bez zastrzeżeń (w stosunku do całkowitej liczby wyrobów) w partii przeznaczonej do kontroli,

9) oddział lub stanowisko pracy odpowiedzialne za powstałe usterki i braki,

10) sposób usunięcia usterek z podaniem zalety szczegółowych.

Typowe rodzaje wad i kwalifikacja wyrobów

Rodzaje najczęściej występujących wad powierzchni powłok galwanicznych, ich opis

oraz przyczyny powstawania podano w tabl. 29-3.

W wyniku przeprowadzonych wzrokowo obserwacji powierzchni przedstawione do odbioru wyroby kwalifikuje się na trzy grupy

1) wyroby uznane za przyjęte bez zastrzeżeń lub przyjęte z dopuszczalnymi usterkami,

2) wyroby wykonane wadliwie i przewidziane do dokonania odpowiednich poprawek,

3) wyroby zabrakowane — nie przyjęte przez odbiór, nie nadające się do dokonania na nich poprawek.

Sposoby kwalifikowania powierzchni w zależności od osadzonej powłoki podano w tabl. 29-4.

Bardziej szczegółowe informacje dotyczące oceny wyglądu zewnętrznego powłok można znaleźć w literaturze [4—7].

Tablica 29-3. Wady powierzchni występujące najczęściej na powierzchniach pokrywanych galwanicznie [2]

Rodzaj wady	Opis i przyczyna powstawania wad
Przypalenia	chropowate lub matowe powierzchnie powłoki powstałe wskutek zlokalizowania dużej gęstości prądu
Pasma, smugi	miejscowe zmatowienia powierzchni w postaci wąskich równoległych linii lub podłużnych plam
Prążki	wypukłe linie, układające się we wzory, pochodzące ze zmiennej grubości powłok
Wżery (pitting)	widoczne gołym okiem na powierzchni drobne otwory w powłoce, stanowiące w przekroju poprzecznym powłoki wąskie kanaliki sięgające do metalu podłoża lub do pewnej grubości powłoki
Zgrubienie powłoki	powierzchnie o grubszej powłoce otoczone powierzchniami o cieńszej powłoce
Zamglenia	bardzo drobne, niewidoczne gołym okiem narosty powodujące bardzo lekkie zmatowienia błyszczących powierzchni
Chropowatość	większe narosty lub powierzchniowa inkluzja zanieczyszczeń
Plamy i zacieki	obecność obcych rozтворów wyciekających z miejsc niecałkowicie pokrytych lub z powierzchni pokrytych porami lub pittingiem; niedokładne opłukanie oraz niewłaściwe suszenie
Pęknięcia powłoki lub siatka drobnych spękań	powstała siatka spękań może być widoczna gołym okiem lub pod mikroskopem (mikrospękania); najczęstszą przyczyną powstawania spękań powłok jest występowanie naprężeń własnych powłok i naprężeń zewnętrznych
Odwarstwienie lub łuszczenie	odrywanie się całej powłoki lub poszczególnych jej warstw, występujące miejscowo lub na całej powierzchni wyrobów, spowodowane najczęściej niewłaściwym przygotowaniem powierzchni przed pokrywaniem
Powłoki mleczone i nadmiernie matowe	brak pełnego połysku uwidaczniający się ponadto zamgleniem powierzchni o barwie niebieskawej
Niedokrycia	niecałkowite pokrywanie powierzchni (np. przy chromowaniu)
Odbarwienia	zmiany barwy powierzchni powłoki, np. w przypadku powłok cynkowych chromianowanych
Odbliski po polerowaniu	kierunkowa mglistość spowodowana bardzo małymi rysami pochodzącymi z tarczy polerskiej
Widoczne zgrubienia powłoki na krawędziach	duża grubość lub narosty na ostrych krawędziach
Pęcherze	wzniesienia powłoki zazwyczaj w kształcie półkuli, powodujące odwarstwienia i łuszczenie się powłok

Tablica 29-4. Sposób kwalifikowania powierzchni (wyroby przyjęte z dopuszczalnymi wadami, wyroby pokryte wadliwie do poprawek oraz braki — wady niedopuszczalne) w zależności od rodzaju powłok [3]

Rodzaj powłoki	Wyroby przyjęte (dopuszczalne wady)	Wyroby pokryte wadliwie (do poprawek)	Braki (wady niedopuszczalne)
Wyroby przed pokrywaniem	na odlewach: małe powierzchnie z drobną chropowatością i niewielkimi wżerami w zakresie dopuszczalnym normą, warunkami technicznymi lub ustalonymi wzorcami		<ol style="list-style-type: none"> 1) uszkodzenia mechaniczne powierzchni powodujące zmianę kształtów i wymiarów wyrobu 2) duża porowatość powierzchni, głębokie pory i wżery 3) ogniska korozji 4) produkty korozji na powierzchni 5) powierzchnie przetrawione
Powierzchnie polerowane mechanicznie przed pokrywaniem powłokami	na odlewach: małe powierzchnie z drobną chropowatością i niewielkimi wżerami w zakresie dopuszczalnym normą, warunkami technicznymi lub ustalonymi wzorcami		<ol style="list-style-type: none"> 1) pozostałość past polerskich i substancji stałych na powierzchni 2) zmiana kształtów i wymiarów wyrobów (zaokrąglenie krawędzi i kątów, zmiany wymiarów otworów, uszkodzenie powierzchni gwintowanych)
Powłoki ochronne cynkowe i kadmowe	<ol style="list-style-type: none"> 1) słabe ślady zacieków wodnych 2) lekka nierównomierność odcienia barwy powłoki 3) nieznaczna chropowatość na krawędziach 4) nieznaczne ślady zetknięcia powierzchni wyrobów z wieszakami w czasie pokrywania 	<ol style="list-style-type: none"> 1) mocne ślady zacieków wodnych oraz zacieki powstałe na skutek niewłaściwego płukania 2) chropowatość połączona z grubokryształiczną strukturą powłoki 3) ciemna barwa powłoki 4) powłoki gąbczaste lub dendrytyczne 5) nie pokryte części powierzchni 6) odwarstwienia i złuszczenia 7) pęcherze 8) pitting 	
Powłoki dekoracyjno-ochronne, niklowe, osadzone z kąpeli konwencjonalnej, przed polerowaniem mechanicznym		<ol style="list-style-type: none"> 1) chropowatość 2) pitting 3) barwa brudna lub ciemna 4) pory, prąжки, plamy 4) pęcherze 6) pęknięcia 7) łuszczenie 8) kruchość powłoki 9) nie pokryte części powierzchni (miejsce zawieszenia) 	
Powłoki dekoracyjno-ochronne niklowe, niklochromowe nakładane bezpośrednio na stal lub na podwarstwie miedzi, po polerowaniu mechanicznym		drobne zadrapania i rysy, których obecność nie wpływa na obniżenie własności dekoracyjno-ochronnych powłoki i wymagające jedynie lekkiego dopolerowania	<ol style="list-style-type: none"> 1) powierzchnie o powłoce przepolerowanej 2) głębokie zadrapania i inne uszkodzenia mechaniczne powłoki, których obecność obniża własności ochronne i dekoracyjne powłoki 3) wady powłok uwidocznione po polerowaniu: drobne pęknięcia, pęcherze, pitting, odpryski, kruchość powłoki

Rodzaj powłoki	Wyroby przyjęte (dopuszczalne wady)	Wyroby pokryte wadliwie (do poprawek)	Braki (wady niedopuszczalne)
Powłoki miedziane stosowane jako ochrona powierzchni w procesach cementacji		1) uszkodzenia krawędzi powłoki miedzianej 2) gruby chropowaty osad 3) obecność rdzy na miejscach pokrytych powłoką 4) pęcherze i łuszczenie się powłoki 5) kruchość powłoki	
Powłoki tlenkowe na stali (czernienie)	równomierna czarna barwa powłoki z odcieniem sinawym lub żółtym	1) nierównomierny odcień powłoki 2) brunatny nalot na powłoce, nawet w przypadku gdy daje się łatwo ścierać	1) brunatne plamy lub brunatny nalot 2) szarzielony lub brązowy kolor powłoki 3) niecałkowite pokrycie powłoką

Literatura

- PN-72/H-01015 Ochrona przed korozją. Galwanotechnika. Nazwy i określenia.
- Morse L. M.: *W Electroplating engineering handbook*. Ed. K. E. Graham. 3rd Ed. New York. Reinhold Publishing 1971.
- Бахвалов Г. Т., Виркан А. Н., Лабутин Б. X.: *Справочник Гальваностера*, Москва 1954.
- Biestek T.: *Blul. IMP* 1969, 8 (84) 1.
- Biestek T., Sękowski S.: *Metody badań powłok metalowych*. Wyd. 2. Warszawa. WNT 1967.
- Paatsch W.: *Galvanotechnik* 1979, 70, 412.
- Mohler J. B.: *Metal Finishing* 1979, 77, 58.

c. Badanie grubości powłok

Uwagi ogólne

Przy badaniach jakości powłok grubość jest podstawowym i decydującym czynnikiem ich oceny. Prawidłowo przeprowadzony pomiar grubości powłok umożliwia wykrycie wad technologii procesu osadzania, ustalenie najodpowiedniejszych parametrów pracy, obliczenie wydajności procesów oraz sporządzenie bilansu materiałowego i energetycznego.

Do chwili obecnej opracowano wiele metod pomiaru grubości powłok galwanicznych. Większość z nich jednak ma bardzo wąskie, specyficzne zastosowanie. Brak jest jednak ogólnej, prostej i uniwersalnej metody dla wszystkich rodzajów powłok metalowych i dla danego typu wyrobu trzeba dobierać najodpowiedniejszą metodę pomiarową¹⁾.

Przyrządy i metody do badań jakości powłok w kraju są zgodne z międzynarodowymi zaleceniami ISO oraz zaleceniami normalizacyjnymi RWPG.

¹⁾ W dziedzinie badań jakości powłok Polska reprezentowana przez Instytut Mechaniki Precyzyjnej jest jednostką wiodącą w ramach RWPG.

Pojęcia podstawowe

Powierzchnia pomiaru jest to powierzchnia zajęta przez jednorazowy pomiar grubości. Wielkość powierzchni pomiaru zależy od metody pomiaru, a przy metodzie mikroskopowej staje się ona linią pomiaru o długości określonej na szlifie metalograficznym.

Grubość miejscowa powłoki jest to grubość zmierzona w określonym miejscu na powierzchni przedmiotu. Przyjmuje się następujące umowne określenia grubości miejscowej:

- 1) pomiar pojedynczy, jeśli średnica pola pomiaru jest równa lub większa niż 5 mm,
- 2) średnią z 10 pomiarów przeprowadzonych w regularnych odstępach na długości 10—20 mm w przypadku metody mikroskopowej.

Grubość minimalna powłoki — grubość miejscowa na powierzchni pomiaru w miejscu, gdzie spodziewana jest najmniejsza grubość powłoki na przedmiotach. Grubość ta nie może być mniejsza od grubości minimalnej określonej w odpowiednich normach.

Powierzchnie pomiaru powinny być uzgodnione między wytwórcą i odbiorcą. Miejsca do pomiaru grubości miejscowej wybiera się w granicach powierzchni istotnie ważnych. Dopuszczalne jest istnienie miejsc poza powierzchnią istotnie ważną, gdzie grubość powłoki może być mniejsza od wymaganej.

Grubość średnia powłoki — grubość wynikająca z podzielenia całkowitej objętości metalu nałożonego na badaną powierzchnię przez wielkość tej powierzchni.

Gramatura — masa określonej powierzchni powłoki wyrażana zwykle w g/m². W większości krajów grubość powłok metalowych podawana jest w mikrometrach. W niektó-

Tablica 29-7. Dobór metod pomiarów grubości w zależności od rodzaju układów powłoka-podłoże

Powłoki	Materiał podłoża stal i żeliwo	Materiał podłoża niemagnetyczny		Nr	Nazwa metody	Błąd pomiaru, %
		prąd przewodzący aluminium, cynk, miedź, stopy tych metali	prąd nie przewodzący szkło, ceramika tworzywa sztuczne			
Aluminium	1, 17, 18, 19, 21, 24, 25, 30, 31, 37, 38	—	32, 38		Metody niszczące Wagowa	
Chrom (Cr—Ni), patrz poz. wielowarstwowe	(5) 16, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 30, 31, 37	(3), (5) 16, 19, 21, 22, 23, 32, 37	32, 38	1	chemiczne rozpuszczanie powłoki	8—12
				2	elektrochemiczne rozpuszczanie powłoki	10
				3	specjalne odmiany Chemiczna	6
Cyna	1, 2, 4, 7, 8, 12, 13, 14, 15, 19, 20, 21, 24, 30, 31, 37, 38	7, 8 (15) 19, 21, 24, 32, 38	7, 8, 12 (15) 32, 38	4	z okresowym nanoszeniem kropli	20
				5	z pomiarem czasu działania kropli	20
Cynk	1, 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 17, 18, 19, 21, 24, 25, 30, 31, 32, 38	—	4, 7, 8, 9, 10, 11, 32, 38	6	z ciągłym wpływem kropli	20
				7	strumieniowo-czasowa	20
				8	strumieniowo-objętościowa	20
				9	objętość wydzielonego wodoru	20
Kadm	1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 17, 18, 19, 21, 24, 30, 31, 32, 38	3, 6, 19, 32, 37, 38	4, 7, 8, 9, 10, 11, 32, 38	10	czas wydzielania się wodoru	20
				11	liczba zanurzeń	20
				12	miareczkowe oznaczanie cyny	10
Miedź	1, 2, 4, 7, 8, 17, 18, 19, 21, 24, 25, 30, 31, 32, 37	4, 7, 8, 21, 32, 38	4, 7, 8, 32, 38	13	wg DIN 50594	8
				14	Bendix	10
				15	oznaczanie cyny z błękitem metylenowym	8
				16	oznaczanie chromu	8
Nikiel	1, 2, 4, 7, 8, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 30, 36, 37	4, 7, 8, 19, 21, 22, 25, 36, 38	4, 7, 8, 37, 38	17	zmodyfikowana optometryczna	6 6
				18	z czujnikiem zegarowym	5
				19	Francisa, kulometryczna	6
Ołów	1, 2, 7, 19, 21, 24, 30, 31, 37, 38	(7) 19, 21, 24, 32, 38	7, 32, 38	20	Kunze-Willeya	8
				21	Mikroskopowa szlif poprzeczny	3
Srebro	7, 8, 19, 21, 24, 30, 31, 32, 37, 38	1, 2, 7, 8, 19, 21, 24, 25, 32, 37, 38	7, 8, 32, 38	22	szlif ukośny	4
				23	zeszlifowanie	4
Złoto	(19) 21, 24, 25, 31, 32, 37, 38	3 (19) 21, 24, 32, 37, 38	3, 32, 38		Metody nieniszczące	
Stopy: Sn—Cu, Sn—Ni Sn—Pb, Zn—Cu	17 (19) 21, 22, 25, 30, 31 (38)	17 (19) 21, 22, 25, 32, 38	32, 37 (38)	24	Wagowa	10
				25	Optometryczna	5
				26	Sprawdzianów	5
				27	Przekroju świetlnego	4
Wielowarstwowe: Cu—Ni Cu—Ni—Cr Mosiądz—Ni—Cr	4, 5, 7, 8, 19, 21, 22, 32, 36, 38	4, 5, 7, 8, 19, 21, 32, 36, 38	4, 5, 7, 8, 19, 38	28	Mikroskopowa różnicowa	4
				29	Interferencyjna	6—10
				30	Magnetyczna	10—15

tabl. 29-7. cd.

Wielokrotne: binikiel trinikiel	21, 22, 23, 25, 36, 38	21, 22, 25, 36, 37	—	31	Elektromagnetyczna	3—6
				32	Prądów wirowych	3—6
				33	Pomiar oporu	15
				34	Pomiar pojemności konden- satora	20
Tlenkowe fosforanowe	21, 30, 31, 32	3, 18, 21, 27, 28, 29, 32, 33, 34, 35 (38)	—	35	Pomiar napięcia przebicia	15
				36	Termoelektryczna	10
Mieszane fosforowo-lakierowe Zn-lakier	30, 31, 32 (38)	32 (38)	—	37	Rentgenowska	3
				38	Radiometryczna	5—15

Liczby w nawiasach oznaczają metody o ograniczonym zastosowaniu.

Metody niszczące

Do najważniejszych i najczęściej w praktyce stosowanych niszczących metod pomiarów grubości powłok metalowych zalicza się następujące metody: mikroskopową, wagową (całkowitego rozpuszczenia), kropłowe, strumieniową, kulometryczną oraz profilometryczną.

Metoda mikroskopowa stosowana jest do badania grubości powłok zarówno miejscowej, jak i średniej, *metoda wagowa* — tylko do badania grubości średniej, pozostałymi zaś metodami określa się jedynie grubość miejscową (PN-80/H-04605).

Oprócz wymienionych metod stosowane są jeszcze niszczące metody chemiczno-analityczne oraz chemiczno-mechaniczne, mające specjalistyczny zakres zastosowań; szersze omówienie tych metod można znaleźć w literaturze tematycznej.

Pobieranie i przygotowanie próbek do badań

Pobieranie próbek. Próbkę pobiera się z powierzchni istotnie ważnych w miejscach ustalonych w normach przedmiotowych lub w warunkach technicznych dla danego wyrobu. W przypadkach technicznie uzasadnionych po uzgodnieniu między zamawiającym i wytwórcą dopuszcza się badanie powłok na próbkach nie pochodzących z wyrobu, lecz wykonanych z identycznego materiału i nakładanych tą samą technologią.

Usuwanie konwersyjnych powłok chromianowych. Przed przystąpieniem do wyznaczania grubości powłok cynkowych i kadmowych z konwersyjnymi warstwami chromianowymi metodami kropłową, strumieniową i całkowitego rozpuszczenia warstwy chromianowe należy usunąć.

Konwersyjne warstwy chromianowe wytworzone na cynku i kadmie usuwa się przez

pocieranie wata nasyoną 5-proc. roztworem kwasu octowego lub przez pocieranie powierzchni pastą składającą się z tlenku magnezowego i wody.

Usuwanie zewnętrznej powłoki chromu. Przed przystąpieniem do wyznaczania grubości powłok wielowarstwowych z zewnętrzną warstwą chromu metodami całkowitego rozpuszczenia, kropłową i strumieniową, warstwę chromu należy usunąć.

Zewnętrzną powłokę chromu usuwa się przez zanurzenie próbki w roztworze kwasu solnego ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$) z 2% dodatkiem trójtlenku antymonu. Rozpuszczaniu się powłoki chromowej towarzyszy obfite wydzielanie się pęcherzyków wodoru. Natychmiast po rozpuszczeniu się powłoki chromowej (ustaje wydzielanie się wodoru) próbkę należy wyjąć z roztworu, dokładnie spłukać i wysuszyć.

Aktywacja powierzchni powłok niklowych. Powierzchnia powłok niklowych wskutek długotrwałego działania czynników atmosferycznych ulega pasywacji, czego objawem jest znaczne zmniejszenie jej rozpuszczalności.

Przed przystąpieniem do oznaczania grubości spasywowanych powłok niklowych metodami kropłową, strumieniową i kulometryczną należy przeprowadzić aktywację powierzchni tych powłok. W tym celu próbkę po odtłuszczeniu należy zanurzyć na 3—4 s w roztworze zawierającym kwas solny ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$) rozcieńczony wodą w stosunku 1:1, po czym spłukać wodą i wysuszyć.

Metoda mikroskopowa

Zakres stosowania. Metodę mikroskopową stosuje się do wyznaczania miejscowej i średniej grubości powłok grubszych od $2 \mu\text{m}$ z błędem $\pm 2\%$. Zalecany zakres stosowania tej metody podano w tabl. 29-8.

Metodą tą można badać wszystkie powłoki bez względu na rodzaj kąpieli, w której je

Tablica 29-8. Zalecany zakres zastosowania metody mikroskopowej

Materiał podłoża	Rodzaj powłok	
	jednowarstwowe	wielowarstwowe
Stal	chromowa cynkowa kadmowa niklowa ołowiana cynowa złota żelazna miedziana mosiężna	niklowo-miedziano-niklowo-chromowe niklowo-chromowe miedziano-niklowe miedziano-niklowo-chromowe miedziano-srebrne
Aluminium	tlenkowa	
Miedź i stopy miedzi	niklowa srebrna cynowa złota	niklowo-chromowe
Cynk i stopy cynku	miedziana	miedziano-niklowo-chromowe
Nikiel i stopy niklu		
Stopy chromowo-miedziane	złota	miedziano-złote
Srebro		

osadzono i na rodzaj podłoża. Również wielkość i kształt przeznaczonego do badania przedmiotu nie odgrywa roli.

Metoda mikroskopowa jest dokładna i wszechstronna, ale nie może być stosowana jako metoda powszechnego badania w kontroli przemysłowej ze względu na dużą pracochłonność, jak i koszty. Należy ją stosować tylko w następujących przypadkach:

- 1) przy badaniach rozjemczych,
- 2) do kontrolowania wyników pomiarów wykonanych innymi metodami lub badania rozkładu grubości powłok na wyrobach,
- 3) na wyraźne żądanie zamawiającego,
- 4) gdy nie można stosować innych metod.

Zasada metody. Metoda ta polega na wykonaniu szlifu metalograficznego w płaszczyźnie prostopadłej do powłoki (szlif poprzeczny), a następnie na mikroskopowym pomiarze odpowiednich parametrów.

Przygotowanie próbek do pomiarów mikroskopowych jest skomplikowane i pracochłonne. Na wstępie należy badać powierzchnię zabezpieczyć przed uszkodzeniem w czasie szlifowania i polerowania przez elektrolityczne osadzenie innej powłoki metalowej (najlepiej o barwie kontrastującej z barwą powłoki badanej) i o grubości co najmniej 10 μm . Następnie próbki inkluduje się w polistyrenie, polimetakrylanie, niskotopliwych stopach lub żywicy epoksydowej. W następnym eta-

pie próbki szlifuje się papierami ściernymi o coraz drobniejszym ziarnie, a potem na polerce do szlifów metalograficznych.

Próbki do badań mikroskopowych. Aby pomiary były prawidłowe, próbki muszą spełniać następujące warunki:

1. Wymiary próbek powinny być takie, aby można było uzyskać na szlifie długość pomiarową powłoki nie mniejszą niż 20 mm. W przypadku mniejszych wyrobów do badań pobiera się tyle próbek, aby łączna ich długość nie była mniejsza od 20 mm.

2. Inkludowanie próbek powinno odbywać się w sposób nie naruszający całości powłoki i zapewniający wykonanie szlifów prostopadłych do powierzchni powłoki. Należy zachować możliwie ściśle prostopadłość szlifu (odchylenie o 10° daje na przekroju grubość powłoki o ok. 2% większą od rzeczywistej).

3. Przy badaniu grubości powłok miękkich należy je pokryć dodatkową powłoką ochronną twardą o grubości nie mniejszej niż 10 μm .

4. Zaleca się wykonywanie szlifów w ten sposób, aby rysy szlifowania były nachylone pod kątem 45° do krawędzi próbki, przy czym kierunek szlifowania powinien być skierowany od metalu twardego do miękkiego.

5. W celu zwiększenia kontrastu między powłoką i podłożem zaleca się przeprowadzenie pomiarów na próbkach trawionych. Odczynniki do trawienia podano w tabl. 29-9.

Tablica 29-9. Składy roztworów do trawienia szlifów

Materiał powłoki	Materiał podłoża	Wytrawiany materiał	Skład roztworu ml	
Chrom Nikiel	stal		kw. azotowy (1,41)	5
			alkohol etylowy (95-proc.)*)	95
Miedź Nikiel Ołów Srebro Złoto	stal miedź stopy miedzi		chl. żelazowy	10 g
			kw. solny (1,19)	2
			alkohol etylowy (95-proc.)	98
Nikiel (poszczególne warstwy w powłokach wielowarstwowych)	stal stopy miedzi	nikiel	kw. azotowy (1,42)	50
			kw. octowy lodowaty ^{2*)}	50
Cyna Stopy cyny	miedź stopy miedzi		nadsiarczan amonowy	10 g
			roztwór amoniaku (0,88)	2
			woda destylowana ^{3*)}	90
Nikiel Miedź	aluminium stopy aluminium		kw. azotowy (1,42)	5
			kw. fluorowodorowy (1,14)	2
			woda destylowana	93
Cynk Kadm	stopy cynku stal	cynk stopy cynku kadm	bezwodnik chromowy	20 g
			siarczan sodowy	1,5 g
			woda destylowana	100
Powłoki tlenkowe	aluminium stopy aluminium		kw. fluorowodorowy (1,14)	2
			woda destylowana	98

*1) Należy przygotować roztwór świeży; roztwór podgrzany ma własności wybuchowe.

*2) Ujawnia się struktura poszczególnych warstw.

*3) Należy przygotować roztwór świeży.

Sposób pomiaru. Pomiar grubości powłoki wykonuje się na mikroskopie metalograficznym bezpośrednio za pomocą wyskalowanego okularu z podziałką lub na obrazie rzuconym na matówkę mikroskopu i podzielenie wyniku przez wielkość powiększenia.

Zaleca się stosowanie następujących powiększeń obrazu: dla powłok o grubości do 20 μm włącznie — co najmniej 500-krotnie, a dla powłok o grubości większej niż 21 μm — co najmniej 200-krotnie.

Metoda wagowa

Zakres stosowania. Metodę wagową (metodę całkowitego rozpuszczania) stosuje się do wyznaczania średniej grubości powłok metalowych na próbkach, których masę można określić na wadze analitycznej z dokładnością nie mniejszą niż 0,001 g i których powierzchnia jest prosta, a więc łatwa do określenia z dokładnością do 5%. Powierzchnia próbek nie może być mniejsza niż 20 cm^2 . Błąd metody wynosi $\pm 10\%$.

Zasada metody. Metoda polega na chemicznym lub elektrochemicznym rozpuszczeniu

powłoki na badanej próbce bez naruszenia metalu podłoża i obliczeniu z różnicy mas średniej grubości powłoki.

Grubość powłoki

$$X = \frac{(m_1 - m_2)1000}{dA}, \quad \mu\text{m}$$

gdzie: m_1 — masa próbki przed rozpuszczeniem powłoki, g; m_2 — masa próbki po rozpuszczeniu powłoki, g; d — gęstość metalu powłoki (tabl. 29-10); A — powierzchnia próbki, cm^2 .

Tablica 29-10. Gęstość powłok różnych metali nakładanych galwanicznie

Metal	Gęstość, g/cm^3
Chrom	7,00
Cyna	7,31
Cynk	7,14
Kadm	8,65
Miedź	8,93
Nikiel	8,90
Ołów	11,35
Srebro	10,50

Roztwory. Do chemicznego rozpuszczania powłok metalowych na stali należy stosować następujące roztwory:

Powłoki cynkowe

20 g trójtlenku antymonu rozpuszcza się w 800 ml kwasu solnego (1,19), po czym roztwór przelewa do kolby miarowej o pojemności 1 l i dopełnia wodą destylowaną do kreski.

Powłoki cynowe i kadmowe

20 g trójtlenku antymonu rozpuszcza się w ok. 200 ml kwasu solnego (1,19), po czym roztwór przelewa do kolby miarowej o pojemności 1 l i dopełnia tym samym kwasem do kreski.

Powłoki chromowe

20 g trójtlenku antymonu rozpuszcza się w 300 ml kwasu solnego (1,19), po czym roz-

Tablica 29-11. Roztwory i parametry pracy zalecane do elektrochemicznego rozpuszczania powłok

Metal powłoki	Metal podłoża	Skład roztworów	Zawartości poszczególnych składników	Temperatura °C	Gęstość prądu A/dm ²	Napięcie V	Materiał katody
Chrom	aluminium	H ₂ SO ₄ stężony H ₂ O gliceryna	650 ml 30 ml 5 ml	20	4—6	6	ołów
	miedź	NaOH	50 ml			2—4	stal
	mosiądz	H ₂ SO ₄ H ₂ O gliceryna	500 ml 70 ml 5 ml		2—6	6	ołów
	nikiel	NaOH	5 g 95 ml		0,5—1	2—5	żelazo
	stal		10 g 90 ml	30	4—8	4—6	stal
Cyna	mosiądz			20	0,3—0,5	6	
	stal		5 g 95 ml	30		> 1	
Cynk		KCN H ₂ O	10 g 90 ml		0,5—1	1	
Kadm							
Miedź	aluminium	HNO ₃ stężony H ₂ O	5 ml 95 ml	20	1—3	6	platyna
	cynk	Na ₂ S H ₂ O	60 g 500 ml		2	> 2	stal
	stal	KCN H ₂ O	10 g 90 ml		0,5—1	> 1	
Nikiel	miedź	HCl stężony H ₂ O			2	> 2	platyna
		H ₂ SO ₄ H ₂ O			5—10	6—12	ołów
Ołów	stal	NaOH H ₂ O		80	1—2		miedź
Srebro		NaCN H ₂ O	5 g 95 ml	20	0,5—1,5	> 2	żelazo
Złoto		miedź	H ₂ SO ₄ stężony H ₂ O	85 ml 15 ml	40	0,5—1	

twór przelewa do kolby miarowej o pojemności 1 l i dopełnia roztwór wodą destylowaną do kreski; temperatura roztworu przed zanurzeniem próbki wynosi 50°C.

Powłoki miedziane

500 g bezwodnika chromowego rozpuszcza się, ogrzewając do temperatury ok. 80°C, w ok. 300 ml wody destylowanej, dodaje 50 g kwasu siarkowego (1,84), a następnie po ochłodzeniu do temperatury otoczenia roztwór przelewa do kolby miarowej o pojemności 1 l i dopełnia wodą destylowaną do kreski.

Powłoki niklowe (jedynie galwaniczne)

kwas azotowy (1,51).

Powłoki ołowiane

100 g cyjanku sodowego rozpuszcza się w 500 ml wody destylowanej oraz oddzielnie 20 g nadsiarczanu amonowego w 300 ml wody destylowanej i oba roztwory miesza razem.

Powłoki srebrne na mosiądzu 19 cz. obj. kwasu siarkowego (1,84) miesza się z 1 cz. obj. kwasu azotowego (1,42).

Roztwory i parametry stosowane przy elektrochemicznym rozpuszczaniu powłok metalowych podano w tabl. 29-11.

Metoda kroplowa stosowana do wyznaczania grubości zewnętrznej powłoki chromowej

Zakres stosowania. Metodę stosuje się wyłącznie do wyznaczania miejscowej grubości warstw chromu o grubości poniżej 1,2 μm,

np. w powłokach wielowarstwowych nikiel-chrom lub miedź-nikiel-chrom. Błąd metody wynosi ±20%.

Zasada metody. Zasada oznaczania polega na pomiarze czasu (s) potrzebnego do rozpuszczenia warstwy chromowej przy użyciu 1 kropli roztworu kwasu solnego o gęstości 1,19.

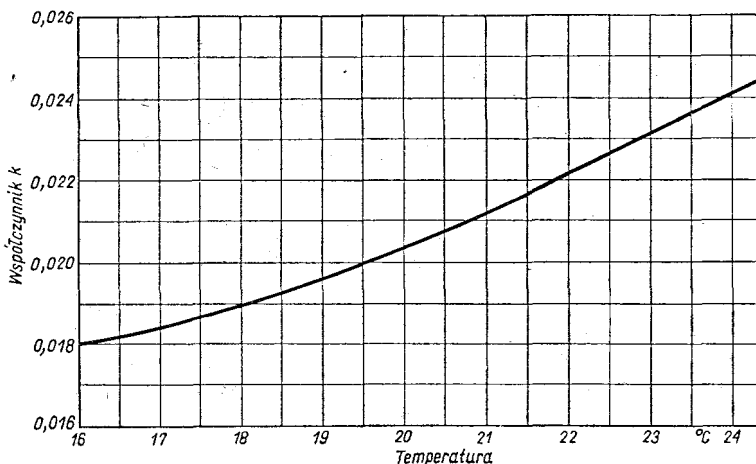
Sposób oznaczania. Na odtłuszczonej powierzchni badanej próbki nakłada się pipetą 1 kroplę kwasu solnego i stoperem mierzy z dokładnością do 1 s czas od chwili rozpoczęcia wydzielania się pęcherzyków gazu do chwili ukazania się warstwy niklowej. Jeśli wydzielanie pęcherzyków gazu nie nastąpi w ciągu kilku sekund, należy uaktywnić powierzchnię próbki przez dotknięcie cienkim drutem niklowym. Nie można nakładać na powierzchnię badaną kilku kropli odczynnika jednocześnie.

Grubość warstwy chromu

$$X = tk, \quad \mu\text{m}$$

gdzie: t — czas mierzony od chwili rozpoczęcia wydzielania się pęcherzyków gazu do chwili ukazania się metalu podwarstwy; k — współczynnik przeliczeniowy dla danej temperatury odczytany z wykresu na rys. 29-12.

Uwaga. W czasie oznaczania temperatura pomieszczenia w granicach 16—25°C musi być stała. Pomiar temperatury należy prowadzić w pobliżu próbki z dokładnością do 0,2°C. Próbka, odczynnik i pipeta powinny mieć temperaturę otoczenia i w tym celu powinny być umieszczone na dłuższy czas (kilka godzin) w pomieszczeniu, w którym przeprowadza się oznaczanie.



Rys. 29-12. Wykres współczynnika k dla kroplowej metody oznaczania grubości powłok chromowych (do 1,2 μm)

Metoda kropłowa właściwa

Zakres stosowania. Metodę stosuje się do badania miejscowej grubości pojedynczych oraz wielowarstwowych powłok elektrolitycznych na powierzchniach płaskich i profilowych, jeżeli promień krzywizny zapewnia utrzymanie się kropli. Metody tej nie zaleca się stosować do powłok o grubości powyżej 20 μm ze względu na zbyt długi czas pomiaru. Do powłok błyszczących i półbłyszczących, otrzymywanych bezpośrednio z kąpieli, metoda ta może być stosowana wyłącznie po doświadczalnym ustaleniu wartości współczynnika k . Metody tej nie można stosować do oznaczania grubości powłok chromowych. Błąd metody wynosi $\pm 20\%$.

Zasada metody. Metoda polega na rozpuszczaniu powłoki próbki roztworem nano-

W przypadku powierzchni mniejszej niż 0,25 cm^2 badaną próbkę umieszcza się na płytce szklanej i nanosi kroplę roztworu. Po upływie czasu podanego dla poszczególnych powłok kroplę się ściera. Czynność należy powtarzać aż do pojawienia się metalu podłoża. Temperatura roztworu powinna być zbliżona do temperatury otoczenia. Czas przetrzymywania kropli na badanej powierzchni mierzy się sekundomierzem (PN-80/H-04605).

Grubość powłoki

$$X = (n-1)k, \quad \mu\text{m}$$

gdzie: n — liczba kropli roztworu użytego do rozpuszczania powłoki; k — współczynnik podający grubość powłoki rozpuszczanej przez 1 kroplę roztworu w określonej temperaturze roztworu i w ciągu podanego czasu w tabl. 29-12.

Tablica 29-12. Wartości współczynnika k w metodzie kropłowej

Metal powłoki	Czas przetrzymania 1 kropli min	Rozpoznanie punktu końcowego	Współczynnik k dla temperatury $^{\circ}\text{C}$			
			10	15	20	25
Cyna	0,5	utworzenie się jednolitej plamy miedzi kontaktowej	1,39	1,54	1,75	1,90
Cynk	1	kontrast między metalem podłoża i metalem powłoki	0,78	1,01	1,24	1,45
Kadm			1,15	1,9	2,3	2,70
Miedź		utworzenie się jednolitej plamy srebra metalicznego	0,79	0,89	1,08	1,20
Nikiel konwencjonalny		utworzenie się jednolitej plamy miedzi kontaktowej	0,26	0,28	0,32	0,34
Nikiel z kąpieli KG-67	0,36		0,40	0,44	0,48	
Srebro	1 0,5	kontrast między metalem podłoża i metalem powłoki	1,1 w zakresie temp. 18—25 $^{\circ}\text{C}$			

szonym po jednej kropli w to samo miejsce z każdorazowym pozostawieniem kropli na ten sam czas. Następnie kroplę ściera się wata lub ligniną i powtarza tę czynność aż do ukazania się odsłoniętej powierzchni metalu podłoża.

Miejscową grubość powłoki określa się w mikrometrach jako grubość odnoszącą się do badanej fragmentu powierzchni. Grubość powłoki oblicza się na podstawie liczby kropli odczynnika zużytego do rozpuszczania powłoki.

Sposób oznaczania. Na odtłuszczonej i wysuszonej próbce o powierzchni powyżej 0,25 cm^2 pipetką nanosi się kroplę roztworu.

Metoda strumieniowa

Zakres stosowania. Metodę tę stosuje się do oznaczania grubości miejscowej pojedynczych oraz wielowarstwowych powłok elektrolitycznych na płaskich powierzchniach wyrobów metalowych, nie mniejszych niż 0,5 cm^2 . Metody tej nie można stosować do oznaczania grubości powłok chromowych.

Zastosowanie metody strumieniowej do oznaczania grubości powłok osadzanych z kąpieli zawierających dodatki blaskotwórcze, z wyjątkiem kąpieli do niklowania KG-67, wymaga wyznaczenia wartości współczynnika k_t . Wartości współczynnika k_t podane w tabl. 29-9 odnoszą się do elektrolitycznych

powłok osadzanych z kąpeli konwencjonalnych nie zawierających dodatków blaskotwórczych. Wyjątek stanowi kąpiel KG-67. Błąd metody wynosi $\pm 20\%$.

Zasada metody. Metoda polega na miejscowym chemicznym rozpuszczeniu powłoki strumieniem roztworu o odpowiednio dobranym składzie, wypływającym ze specjalnego przyrządu i na obliczeniu grubości powłoki na podstawie czasu działania strumienia. Po zakończeniu rozpuszczania powłoki występuje zmiana barwy wskutek ukazania się metalu podłoża (PN-80/H-04605). Miejscową grubość powłoki

$$X = tk_t, \quad \mu\text{m}$$

gdzie: t — całkowity czas działania strumienia do chwili odsłonięcia metalu podłoża, s ; k_t — współczynnik podający szybkość rozpuszczania powłoki, $\mu\text{m}/s$; wartość współczynnika zależy od temperatury roztworu oraz od temperatury, w której prowadzone są badania.

Z tablicy 29-13 odczytuje się wartości współczynnika k_t dla poszczególnych rodzajów powłok i roztworów oraz dla danej temperatury.

Tablica 29-13. Wartości współczynnika k_t w metodzie strumieniowej, odpowiadające grubości powłoki (μm) zdejmowanej w czasie 1 s

Temperatura °C	Powłoki						
	niklowe z ką- peli konwencjo- nalnej	niklowe z ką- peli KG-67	miedziane	cynkowe	kadmowe	cynowe	srebrne
12,0	0,236	—	0,538	0,515	0,190	—	—
13,0	0,262	—	0,568	0,530	0,195	—	—
14,0	0,294	—	0,602	0,542	0,201	0,34	0,326
15,0	0,333	0,316	0,641	0,560	0,207	0,35	0,344
16,0	0,376	0,320	0,685	0,571	0,211	0,37	0,360
17,0	0,424	0,323	0,735	0,589	0,217	0,39	0,372
18,0	0,467	0,326	0,794	0,610	0,223	0,41	0,386
19,0	0,493	0,328	0,862	0,630	0,229	0,43	0,397
20,0	0,521	0,331	0,926	0,645	0,235	0,45	0,408
21,0	0,546	0,334	0,980	0,670	0,241	0,47	0,414
22,0	0,575	0,337	1,042	0,690	0,247	0,49	0,426
23,0	0,606	0,340	1,099	0,715	0,255	0,51	0,435
24,0	0,641	0,344	1,163	0,740	0,260	0,53	0,443
25,0	0,671	0,348	1,220	0,752	0,265	0,55	—
26,0	0,709	—	1,266	0,775	0,272	0,57	—
27,0	0,741	—	1,333	0,790	0,279	0,59	—
28,0	0,769	—	1,389	0,808	0,286	0,61	—
29,0	0,800	—	1,429	0,824	0,294	0,63	—
30,0	0,833	—	1,471	0,833	0,302	0,66	—
31,0	0,862	—	1,515	0,850	0,310	0,68	—
32,0	0,893	—	1,587	0,870	0,318	0,71	—
33,0	0,923	—	1,658	0,883	0,326	0,73	—
34,0	0,953	—	1,729	0,900	0,334	0,75	—
35,0	0,983	—	1,800	0,917	0,343	0,78	—

Metoda kulometryczna

Zakres stosowania. Metodę kulometryczną stosuje się do wyznaczenia średniej lub miejscowej grubości pojedynczych oraz wielowarstwowych powłok galwanicznych z chromu, cynku, cyny, miedzi, kadmu, niklu, srebra i niklu chemicznego, osadzanych z kąpeli konwencjonalnych oraz kąpeli zawierających dodatki blaskotwórcze.

Metodą kulometryczną nie można bezpośrednio oznaczać grubości powłok dyfuzyjnych, z metali szlachetnych i platynowców oraz powłok stopowych i porowatych.

W przeciwieństwie do większości innych metod na wynik oznaczania grubości powłok niklowych metodą kulometryczną nie wywiera wpływu skład kąpeli ani parametry osadzania. Zakres pomiaru wynosi 0,1—50 μm , a błąd metody $\pm 6\%$.

Zasada metody. Metoda oparta jest na prawie Faradaya i polega na pomiarze liczby kulombów potrzebnych do elektrolitycznego rozpuszczania powłoki. Na rozpuszczenie 1 równoważnika substancji w czasie elektrolizy potrzeba 96 540 C, albo 26,7 A·h.

Sposób oznaczania. W praktyce oznaczanie grubości powłoki metodą kulometryczną sprowadza się do pomiaru natężenia prądu i czasu, w którym następuje całkowite rozpuszczenie powłoki. Koniec procesu sygnalizowany jest skokiem potencjału. W układzie pomiarowym próbka z badaną powłoką jest anodą, katodą zaś naczynko metalowe, w którym znajduje się roztwór rozpuszczający powłokę.

W przypadku gdy przedmiot z badaną powłoką jest cały zanurzony w roztworze, oznacza się grubość średnią, natomiast gdy naczynko z elektrolitem jest ustawione na badanej powłoce — oznaczana jest grubość miejscowa (PN-80/H-04605).

Aparatura. Do szybkich seryjnych laboratoryjnych pomiarów grubości powłok metodą kulometryczną zaleca się następujące przyrządy:

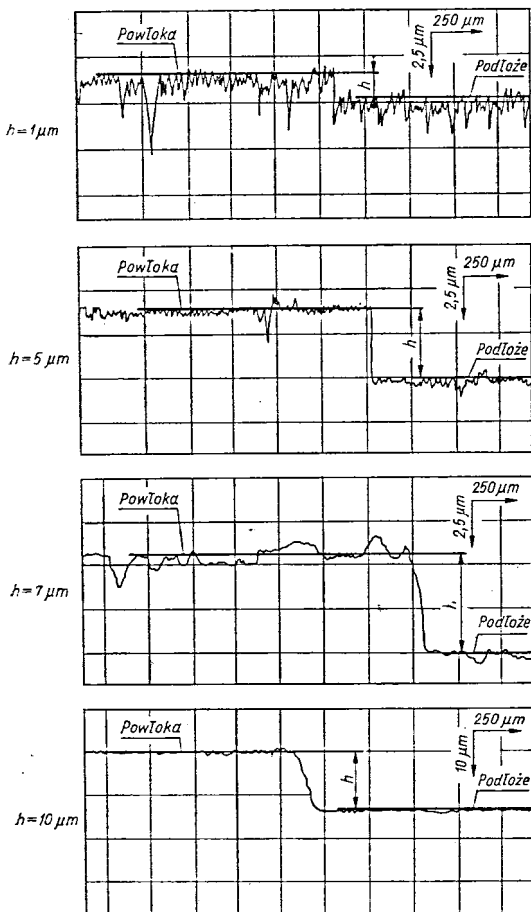
- 1) Warstwowierz Ultramet C-1, Warszawa ZZG INCO.
- 2) Warstwowierz Kocour model GS-77 — Kocour Chicago, USA.
- 3) Warstwowierz Mimet-SVUOM Praha, CSRS.

Metoda profilometryczna

Zakres stosowania. Metodę stosuje się do wyznaczenia grubości miejscowej powłok elektrolitycznych i chemicznych w zakresie 0,05—100 μm . Metoda nadaje się specjalnie do pomiarów powłok bardzo cienkich.

Zastosowanie metody profilometrycznej ogranicza chropowatość powierzchni R_a , która nie może przekraczać $0,05 \mu\text{m}$. Metody profilometrycznej nie można stosować bezpośrednio do pomiarów grubości powłok miękkich — cynowych, ołowianych, i ich stopów. W przypadku takich powłok trzeba wstępnie ich powierzchnie termicznie napylić warstwą chromu o grubości ok. $0,5 \mu\text{m}$.

Zasada metody. Pomiar grubości powłok metodą profilometryczną polega na wyznaczeniu za pomocą profilografu różnicy w wysokości dwóch poziomów profilogramu, odpowiadającym powierzchni podłoża i powierzchni powłoki. Aby uzyskać taką różnicę poziomów, należy z części powierzchni próbki usunąć powłokę bez naruszenia podłoża.



Rys. 29-13. Profilogramy uzyskane przy wyznaczaniu grubości powłok metodą profilometryczną
h — grubość mierzonej powłoki

Sposób oznaczania. Powłokę usuwa się elektrochemicznie (kulometrycznie) z powierzchni nie mniejszej niż $0,5 \text{ cm}^2$. Następnie wykonuje się profilogram. Linia profilogramu przechodzi po powierzchni powłoki, dalej po wierzchu odsłoniętego podłoża i ponownie po powierzchni powłoki (PN-80/H-04605). Promień końcówki mierniczej powinien wynosić co najmniej $15 \mu\text{m}$.

Na rysunku 29-13 przedstawiono profilogramy uzyskane przy wyznaczaniu różnych grubości powłok metodą profilometryczną.

Metody nieniszczące

Systematyka i klasyfikacja powłok

W chwili obecnej w Polsce produkuje się pięć rodzajów warstwomierzy zalecanych przez normy do stosowania w krajach członkowskich RWPG. Są to warstwomierze magnetyczne, elektromagnetyczne, na prądy wirujące terfoelektryczne i radioizotopowe.

Zasady działania tych warstwomierzy, tj. przyrządów do nieniszczących pomiarów grubości powłok, opierają się na wykorzystaniu różnych własności magnetycznych, różnego przewodnictwa elektrycznego lub cieplnego, lub pochłaniania promieniowania jonizującego osadzonej powłoki ochronnej oraz podłoża. Ze względu na dużą różnorodność osadzonych obecnie powłok dekoracyjnych i ochronnych na różnych rodzajach podłoża pomiar grubości powłok wymaga stosowania różnych metod, a więc i różnych przyrządów. Wybór warstwomierza podyktowany jest przede wszystkim własnościami fizycznymi powłoki i materiału podłoża. Trzeba bowiem pamiętać, że nie ma i być nie może uniwersalnego warstwomierza, który by umożliwił dokonywanie pomiarów grubości wszystkich rodzajów powłok na każdym rodzaju podłoża. W związku z tym w zależności od własności fizykochemicznych powłoki ochronne dzieli się na siedem grup głównych oraz trzy grupy specjalne

1. Powłoki niemagnetyczne przewodzące prąd na podłożu ferromagnetycznym, powłoki z miedzi i jej stopów, cynku, kadmu, cyny, ołowiu, glinu, chromu oraz metali szlachetnych na stali lub kowarze.

2. Powłoki niemagnetyczne nie przewodzące prądu na podłożu ferromagnetycznym — powłoki tlenkowe, fosforanowe, ceramiczne oraz powłoki z farb, lakierów i tworzyw sztucznych na stali lub żeliwie.

3. Powłoki niemagnetyczne przewodzące prąd na podłożu metalicznym niemagnetycznym — powłoki z chromu, srebra, złota, palladu, platyny, rodu, głównie na miedzi i jej stopach.

4. Powłoki niemagnetyczne przewodzące prąd na podłożu niemagnetycznym nie przewodzącym prądu — powłoki z miedzi i jej stopów, cynku, kadmu, glinu, chromu, cyny, ołowiu oraz metali szlachetnych na szkło, ceramice, drewnie i tworzywach sztucznych.

5. Powłoki niemagnetyczne nie przewodzące prądu na podłożu metalicznym niemagnetycznym — powłoki tlenkowe, fosforanowe, siarczkowe, selenowe, ceramiczne oraz powłoki z nie przewodzących prądu farb i lakierów na miedzi lub aluminium, na cynku, kadmie, chromie, ołowiu i cynie. Z punktu widzenia technicznego największe znaczenie w tej grupie mają pomiary grubości powłok tlenkowych (eloksowanych) na aluminium, powłok selenowych na aluminium (kserografia) oraz powłok izolacyjnych na miedzi.

6. Powłoki magnetyczne na podłożu magnetycznym — powłoki niklowe oraz kobaltowe osadzane bezpośrednio na stali lub żelazie.

7. Powłoki magnetyczne na podłożu niemagnetycznym metalicznym — powłoki niklowe osadzane na miedzi, mosiądku, brązie, aluminium, cynku i stopach tych metali.

Podany powyżej podział nie obejmuje oczywiście wszystkich możliwych układów powłok i podłoży. Dlatego też poza wymienionymi grupami głównymi są jeszcze trzy grupy specjalne. W grupach specjalnych czynnikiem kwalifikującym jest z zasady nie układ własności powłoka-podłoże, lecz stosowana technologia osadzania.

Do grup powłok specjalnych zalicza się

1. Powłoki wielowarstwowe i wielokrotne. Pojęcie powłok wielowarstwowych obejmuje wszystkie powszechnie dziś stosowane złożone powłoki galwaniczne, a więc miedź-nikiel-chrom, miedź-srebro, na stali lub żelazie.

Powłokami wielokrotnymi nazywa się również stosowane dziś powszechnie w przemyśle motoryzacyjnym krajów zachodnich podwójne lub nawet potrójne powłoki niklowe, tzw. bi- i triniel. Należy pamiętać, że własności poszczególnych warstw niklu w powłokach wielokrotnych są różne.

2. Powłoki stopowe — powłoki mosiężne, tombakowe, brązowe, cyna-cynk, cyna-ółów, cyna-nikiel osadzane na stali i żelazie.

3. Powłoki mieszane — powłoki galwaniczno-lakierowe oraz chemiczno-lakierowe. Są to np. powłoki lakierowe na anodowym aluminium, powłoki lakierowe na stali fosforanowanej lub pokrywanej podwarstwą ceramiczną oraz powłoki lakierowane na stali cynkowanej.

Przy doborze odpowiedniej nieniszczącej

metody pomiarowej dla poszczególnych układów powłok i podłoży należy się posługiwać tablicą 29-7.

Znaczenie różnych czynników i eliminowanie ich wpływu na dokładność pomiarów grubości powłok metodami nieniszczącymi

Nieniszczące pomiary grubości powłok metodami magnetyczną, elektromagnetyczną, prądów wirowych, izotopową i termoelektryczną są pomiarami względnymi, czyli porównawczymi, stosowanymi w laboratoriach kontrolnych oraz bezpośrednio na stanowiskach pracy. Dlatego też — niezależnie od rodzaju metody i typu warstwowierza — na przedmiocie nie pokrytym powłoką wzorcuje się początek obranego zakresu pomiarowego. Następnie przy użyciu wzorca stałego (płytki z powłoką wzorcową) lub przy użyciu odpowiedniej folii wzorcowej, położonej na tym samym przedmiocie nie pokrytym, wzorcuje się koniec danego zakresu pomiarowego. Dopiero po wyzorcowaniu początku i końca obranego zakresu pomiarowego można przystąpić do pomiarów grubości powłok, ale tylko na przedmiotach o wszystkich parametrach bardzo zbliżonych do parametrów płytki z powłoką wzorcową lub przedmiotu nie pokrytego, na którym poprzednio wykonane było wzorcowanie warstwowierza.

Na wynik pomiaru grubości powłoki ogromny wpływ wywierają parametry miejsca pomiaru, tj. całość kształt czynników charakteryzujących układ czujnik-powłoka-podłoże. Do parametrów miejsca pomiaru zalicza się czynniki geometryczne — kształt i wielkość przedmiotu, stan jego powierzchni, kształt, wielkość czujnika i położenie jego względem przedmiotu — oraz czynniki fizykochemiczne powłok i podłoża — przenikalność magnetyczną, przewodność elektryczną, współczynnik pochłaniania lub odbijania promieniowania, własności termoelektryczne.

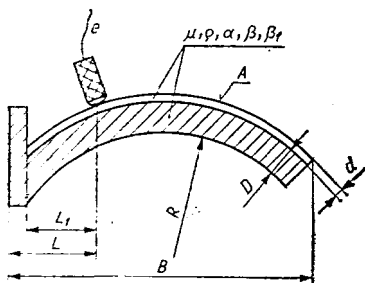
Niezależnie od rodzaju i typu przyrządu sygnał e odbierany przez czujnik warstwowierza podczas pomiaru grubości powłoki jest funkcją parametrów miejsca pomiaru, czyli wielu zmiennych charakteryzujących układ czujnik-powłoka-podłoże. Funkcję tę można przedstawić następująco (rys. 29-14):

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

czynniki geometryczne czynniki fizykochemiczne

gdzie: D — grubość podłoża, d — grubość mierzonej powłoki, B — wielkość powierzchni pomiarowej, R — promień krzywizny (powierzchnie wklęsłe i wypukłe), A — chropowatość powierzchni, L — odległość od kra-

wędzi, L_1 — odległość od ścianki, μ — przenikalność magnetyczna, ρ — przewodność elektryczna, α — współczynnik termoelektryczny, β — współczynnik odbijania promieniowania, β_1 — współczynnik pochłaniania promieniowania.



Rys. 29-14. Parametry miejsca pomiaru

Jeżeli podczas wzorcowania i pomiaru parametry miejsca pomiaru, z wyjątkiem d (grubość mierzonej powłoki), są stałe, rejestrowany przez czujnik sygnał

$$e = f(d)$$

będzie wyłącznie funkcją grubości mierzonej powłoki, gdy zapewniona jest niezmiennosc parametrów miejsca zarówno podczas wzorcowania, jak i podczas pomiaru. Właśnie od zachowania niezmienności parametrów miejsca pomiaru podczas wzorcowania i badania grubości powłok zależy przede wszystkim dokładność wskazań warstwomierzy. Czynniki geometryczne miejsca pomiaru wywierają dominujący wpływ na wskazania warstwomierzy stosowanych do nieniszczących pomiarów grubości powłok. Dlatego też, niezależnie od stosowanej metody, czynniki geometryczne muszą być brane pod uwagę, a ich wpływ na pomiar musi być eliminowany przez odpowiednie wzorcowanie. Szczególnie trudne do wyeliminowania są drobne zmiany grubości podłoża oraz zmiany chropowatości powierzchni. Należy również liczyć się z możliwością sumowania się wpływów poszczególnych parametrów.

Wpływ czynników fizykochemicznych jest różny nie tylko dla poszczególnych metod pomiarowych, lecz nawet dla różnych rozwiązań konstrukcyjnych tego samego typu warstwomierzy. Zmienność czynników fizykochemicznych jest najczęściej związana z niejednorodnością materiału, zwłaszcza metalu podłoża. Mogą to być np. obce wtrącenia, lokalne zahartowania, zgnioty, zanieczyszczenia itp.

Metody magnetyczne

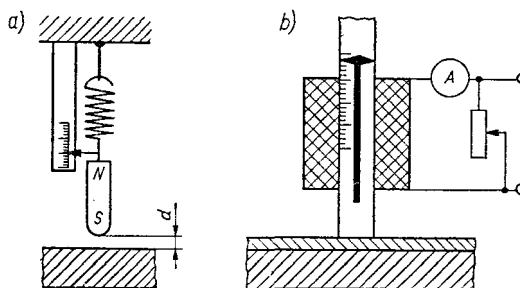
Zakres stosowania. Metody magnetyczne stosuje się do pomiaru miejscowej grubości wszelkich pojedynczych powłok niemagnetycznych i niklowych oraz sumarycznej grubości powłok niemagnetycznych wielowarstwowych, nałożonych na podłoże magnetyczne.

Metod magnetycznych nie należy stosować do pomiarów grubości powłok niklowych w powłokach trójwarstwowych Cu-Ni-Cr oraz dwuwarstwowych Cu-Ni, gdy nieznaną jest grubość podwarstwy miedzi.

Nie zaleca się również stosowania metody magnetycznej do pomiarów grubości powłok niklu na podłożu niemagnetycznym.

Zasada pomiaru. Pomiar grubości powłok metodami magnetycznymi w zależności od rozwiązań konstrukcyjnych warstwomierza polega na

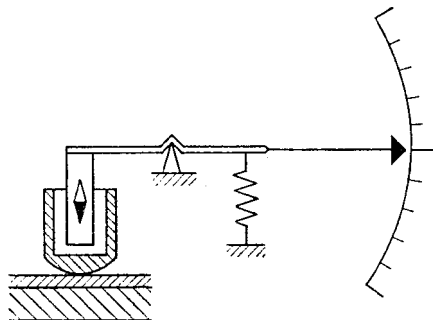
1) pomiarze siły potrzebnej do oderwania magnesu stałego lub elektromagnesu od przedmiotu pokrytego badaną powłoką; siłę tę mierzy się w chwili oderwania magnesu od powłoki stanem odkształcenia sprężyny połączonej z magnesem (rys. 29-15a) lub też



Rys. 29-15. Zasada wyznaczania grubości powłok metodą magnetyczną: a) pomiar stanu odkształcenia sprężyny, b) pomiar natężenia prądu płynącego przez cewkę wciągającą rdzeń

natężeniem prądu płynącego przez uzwojenie cewki elektromagnesu (rys. 29-15b); w przypadku pomiaru stanu odkształcenia sprężyny rejestrowane jest to położeniem wskaźnika względem nieruchomej skali lub położeniem ruchomej skali w odniesieniu do nieruchomego wskaźnika;

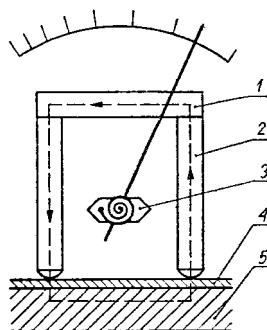
2) pomiarze siły, z jaką poprzez powłokę przyciągany jest magnes stały przez podłoże magnetyczne; siłę tę mierzy się zwykle kątem skręcenia połączonej ze wskazówką nici pomiarowej czujnika typu mikrokatora (rys. 29-16);



Rys. 29-16. Zasada wyznaczania grubości powłok metodą magnetyczną; pomiar siły przyciągania magnesu

3) pomiary zmian strumienia magnetycznego w chwili ustawiania nabiegunków warstwowierza na przedmiocie pokrytym badaną powłoką; z chwilą ustawienia nabiegunków warstwowierza na przedmiocie ferromagnetycznym poprzez podłoże zamykają się linie sił pola magnetycznego i występują zmiany strumienia magnetycznego w przestrzeni pomiędzy nabiegunkami (rys. 29-17).

Zmiany strumienia magnetycznego, wywołane ustawieniem nabiegunków warstwowierza na badanej powłoce, powodują obrót magnesu stałego umieszczonego pomiędzy nabiegunkami. Obrót magnesu stałego wskazuje na skali sprzężona z nim wskazówka.



Rys. 29-17. Zasada wyznaczania grubości powłok metodą magnetyczną; pomiar zmiany strumienia
1 — magnes stały, 2 — nabiegunki, 3 — magnes ruchomy, 4 — powłoka niemagnetyczna, 5 — podłoże magnetyczne

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

Eliminowanie wpływu parametrów miejsca pomiaru. Sposób eliminowania wpływu parametrów miejsca pomiaru na wyniki pomiarów grubości powłok warstwowierzami magnetycznymi podaje PN-76/H-04623 oraz instrukcje obsługi poszczególnych przyrządów.

W tablicy 29-14 podano wykaz producentów warstwowierzy.

Tablica 29-14. Wykaz producentów warstwowierzy*)

Typ przyrządu	Nazwa	Producent
Magnetyczny	Powłokomierz SK-2 Mumet Mikrotest	IMP, Warszawa Metra, Praha, CSRS Elektrophysik, Köln, RFN
Elektromagnetyczny	Ultrametr Permascop Leptoscop Monimeter	ZZG INCO, Warszawa H. Fischer, Maichingen, RFN K. Deutsch, Wuppertal, RFN F. Förster, RFN
Na prądy wirowe	Ultrametr Isotron A1 Permascop Dermitron	ZZG INCO, Warszawa SVUOM, Praha, CSRS H. Fischer, Maichingen, RFN Unit Process Assemblies Syosset NY, USA
β -odbiciowy	GIL-41 Microderm Memoderm Betascop	IBJ, Warszawa Unit Process Assemblies Syosset NY, USA Unit Process Assemblies Syosset NY, USA H. Fischer, Maichingen, RFN
Termoelektryczny	N-2 BNF typ NK II	ZUP Polon, Kraków Nash Thompson, Anglia
Pojemnościowy	C-scope	H. Fischer, Maichingen, RFN
Mikropornościowy	Caviderm	Unit Process Assemblies Syosset NY, USA

*) Szczegółowych informacji oraz pomocy przy doborze najodpowiedniejszego przyrządu udziela Pracownia Badań Jakości Powłok IMP, Warszawa, ul. Duchnicka 3.

Metoda elektromagnetyczna

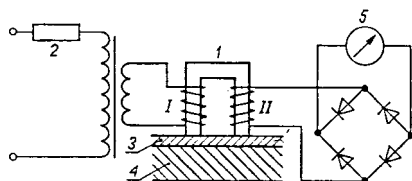
Zakres stosowania. Metodę elektromagnetyczną stosuje się do pomiaru miejscowej grubości wszelkich pojedynczych powłok niemagnetycznych naniesionych na podłoże magnetyczne oraz do wyznaczania sumarycznej miejscowej grubości wszystkich niemagnetycznych powłok wielowarstwowych naniesionych na podłoże magnetyczne.

Metody elektromagnetycznej nie należy stosować do pomiaru grubości ani pojedynczych, ani wielowarstwowych powłok żelaznych, niklowych, kobaltowych oraz powłok wykonanych ze stopów magnetycznych.

Po odpowiednim wyskalowaniu warstwomierza metodą elektromagnetyczną można również mierzyć grubość powłok dyfuzyjnych, np. chromu, cynku lub aluminium na stali.

Zasada pomiaru. Pomiar grubości powłok metodą elektromagnetyczną w zależności od rozwiązań konstrukcyjnych warstwomierzy polega na pomiarze napięcia indukowanego w uzwojeniu wtórnym czujnika lub na pomiarze zmian indukcyjności czujnika.

W metodzie elektromagnetycznej mierzona powłoka stanowi podczas pomiaru szczelinę obwodu czujnika magnetycznego. Wyznaczenie grubości powłok metodą elektromagnetyczną jest pomiarem względnym (porównawczym) i dlatego warstwomierz wymaga wzorcowania.



Rys. 29-18. Zasada budowy warstwomierza elektromagnetycznego

1 — czujnik, 2 — zasilacz-stabilizator, 3 — powłoka niemagnetyczna, 4 — podłoże magnetyczne, 5 — miernik

I — uzwojenie pierwotne, II — uzwojenie wtórne

Warstwomierze elektromagnetyczne składają się z dwóch zespołów — układu pomiarowego i czujnika (rys. 29-18). Czujnik jest to transformator z rdzeniem w kształcie podkowy. Prąd zmienny, stabilizowany przez stabilizator, płynąc przez pierwotne uzwojenie czujnika, indukuje napięcie w uzwojeniu wtórnym. Wielkość tego napięcia zależy przede wszystkim od przewodnictwa magnetycznego zwory, czyli materiału powłoki zamkniętego obwodu magnetycznego. Im przewodnictwo magnetyczne materiału zamyka-

jącego obwód jest lepsze, tym wyższe napięcie będzie indukowane w uzwojeniu wtórnym czujnika. Napięcie to po wyprostowaniu mierzy czuły miernik. Wskazania miernika są w zasadzie odwrotnie proporcjonalne do grubości powłoki niemagnetycznej i będą tym większe, im cieńsza będzie powłoka pokrywająca podłoże magnetyczne.

Eliminowanie wpływu parametrów miejsca pomiaru. Warunkiem prawidłowego przeprowadzenia pomiaru grubości powłoki metodą elektromagnetyczną jest wywzorcowanie początku i końca zakresu pomiarowego przyrządu na przedmiocie nie pokrytym powłoką, wykonanym z tego samego materiału, o tym samym kształcie, wielkości i chropowatości powierzchni co przedmiot, na którym ma być przeprowadzony pomiar grubości powłoki.

W przypadku braku przedmiotu nie pokrytego powłoką przy badaniu partii wyrobów dopuszcza się miejscowe chemiczne lub mechaniczne odświeżenie powierzchni podłoża na jednym wyrobie, pod warunkiem zapewnienia tej samej chropowatości powłoki i podłoża. Sposób eliminowania wpływu parametrów miejsca pomiaru podano w PN-76/H-04623 oraz w instrukcjach obsługi poszczególnych warstwomierzy.

Wykaz producentów warstwomierzy podano w tabl. 29-14.

Metoda prądów wirowych

Zakres stosowania. Metodę prądów wirowych stosuje się do pomiarów grubości miejscowej

1) powłok izolacyjnych na podłożu metalowym niemagnetycznym, np. powłok lakierowych, tlenkowych i fosforanowych, wytwarzanych na aluminium, cynku, miedzi oraz na stopach tych metali;

2) powłok metalowych niemagnetycznych na podłożu niemetalowym, np. miedzianych, srebrnych na tworzywach sztucznych i ceramice;

3) powłok metalowych niemagnetycznych na niemagnetycznym podłożu metalowym.

To ostatnie zastosowanie metody prądów wirowych jest ściśle ograniczone przez tzw. *kryterium odróżnienia*

$$m = \sqrt{\frac{\mu_1 \rho_1}{\mu_2 \rho_2}}$$

gdzie: μ_1 — przewodność magnetyczna powłoki, μ_2 — przewodność magnetyczna podłoża, ρ_1 — opór właściwy powłoki, ρ_2 — opór właściwy podłoża.

Kryterium m jest wielkością niemianowaną, która dla różnych układów materiałów może przybierać wartości w zakresie 0—3.

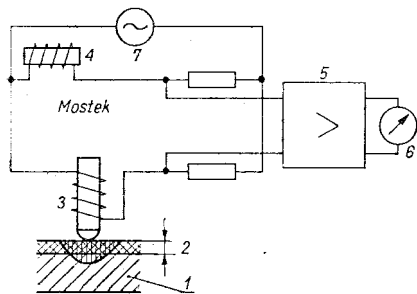
Metoda prądów wirowych nie daje zadowalających wyników dla układu metali powłoka-podłoże, dla których wartość m leży w przedziale 0,8—1,1.

Orientacyjne wartości m dla najczęściej spotykanych układów metali powłok i podłoża podano w tabl. 29-15.

Tablica 29-15. Wartość współczynnika m w metodzie prądów wirowych

Metal podłoża	Metal powłoki		
	Ag	Au	Pt
Miedź	0,95	1,14	2,48
Brąz	0,36—0,30	0,42—0,35	0,99—0,84
Mosiądz	0,53	0,63	1,56
Srebro	—	1,18	2,80

Zasada pomiaru. Pomiar grubości powłok metodą prądów wirowych polega na wykorzystaniu różnicy przewodności elektrycznej badanej powłoki oraz podłoża. Metoda opiera się na oddziaływaniu prądów wirowych na cewkę (zmiany samoindukcji) stanowiącą element mierniczy czujnika. Prądy wirowe indukowane są w podłożu lub powłoce badanego przedmiotu. Schemat układu warstwomierza na prądy wirowe przedstawiono na rys. 29-19.



Rys. 29-19. Zasada budowy warstwomierza na prądy wirowe

1 — podłoże, 2 — powłoka, 3 — czujnik (cewka), 4 — cewka kompensacyjna, 5 — wzmacniacz, 6 — miernik, 7 — generator prądu wysokiej częstotliwości

W czujniku warstwomierza znajduje się rdzeń oraz cewka. Cewka ta oraz cewka kompensacyjna zasilane są prądem wysokiej częstotliwości wytwarzanym przez generator. Z chwilą zbliżenia czujnika do badanego przedmiotu w podłożu indukują się prądy wirowe. Indukowane prądy wirowe oddziałują na cewkę, zmieniając jej opór indukcyjny. Zmiany oporu cewki są proporcjonalne do odległości czujnika od podłoża, czyli do grubości mierzonej powłoki. Zmiana oporu indukcyj-

nego cewki czujnika rozstraja równowagę mostka. Powstające napięcie wypadkowe wzmacniane we wzmacniaczu doprowadzane jest do miernika wychyłowego wyskalowanego bezpośrednio w μm . W zależności od częstotliwości prądu następuje głębsza bądź płytsza penetracja—wnikanie prądów wirowych w podłoże.

Przyrządy. Wykaz producentów warstwomierzy podano w tabl. 29-14.

Metoda radiometryczna (β -odbiciowa)

Zakres stosowania. Metodę radiometryczną stosuje się do pomiaru średniej lub miejscowej grubości powłok wykonanych z materiałów o znanym składzie chemicznym i nałożonych na podłoże również o znanym składzie chemicznym.

Warunkiem przeprowadzenia prawidłowego pomiaru grubości powłok metodą β -odbiciową jest spełnienie przez układ powłoka-podłoże następujących zależności:

- 1) różnica liczb atomowych Z powłoki i podłoża musi być większa lub co najmniej równa 5;
- 2) grubość podłoża lub podwarstwy musi być większa od warstwy nasycenia charakterystycznej dla energii promieniowania użytego izotopu promieniotwórczego;
- 3) grubość mierzonej powłoki musi być mniejsza od warstwy nasycenia charakterystycznej dla użytego izotopu promieniotwórczego;
- 4) geometria układu powłoka-przesłonaźródło-detektor musi być taka sama podczas wzorcowania i pomiaru;
- 5) liczba atomowa podłoża musi być taka sama lub zbliżona do liczby atomowej wzorca.

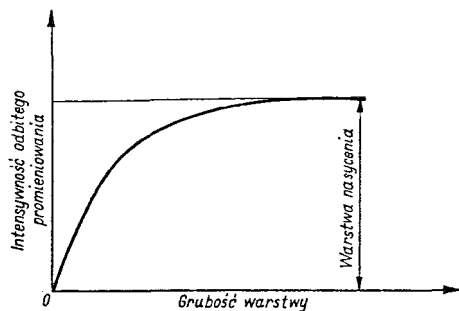
W tabl. 29-16 zestawiono grubości warstw nasycenia promieniowania β dla różnych materiałów i izotopów promieniotwórczych.

Zasada pomiaru. Pomiar grubości powłok metodą β -odbiciową polega na wykorzystaniu różnic intensywności odbijania promieniowania β przez różne materiały. Intensywność odbitego promieniowania wzrasta w miarę powiększania się grubości warstwy napromieniowanej. W zakresie cienkich warstw jest to zależność liniowa, natomiast przyrostom grubości warstw odpowiadają coraz to mniejsze przyrosty intensywności promieniowania, aż powyżej pewnej grubości granicznej, zwanej *warstwą nasycenia*, intensywność odbitego promieniowania β jest już stała (rys. 29-20).

Intensywność odbitego promieniowania w dużym stopniu zależy również od liczby atomowej Z napromieniowanego materiału; ze

Tablica 29-16. Grubość warstw nasycenia promieniowania β dla różnych materiałów i izotopów promieniotwórczych

Materiał i jego liczba atomowa	Grubość warstw nasycenia, μm					
	C-14 0,1567 MeV	Pm-147 0,227 MeV	Tl-204 0,766 MeV	Ra D 1,162 MeV	Sr-90 2,269 MeV	Ru-106 3,533 MeV
Ołów 82 Złoto 79 Płatyna 78 Iryd 77 Wolfram 74 Tantal 73	3,5	5	18	26	35	48
Cyna 50 Kadm 48 Srebro 47 Pallad 46 Rod 45	4,5	7	35	65	80	110
Cynk 30 Mosiądz 29,5 Miedź 29 Nikiel 28 Żelazo 26 Kobalt 27	5,5	10	70	110	150	195
Chrom 24 Wanad 23 Tytan 22	7,5	12	85	130	180	210
Krzem 14 Aluminium 13 Magnez 12 Szkło 11-13 Stopy aluminium 11-13	25	40	260	400	560	700
Tworzywa sztuczne i lakiery bez składników mineralnych	80	150	700	1000	200	3500



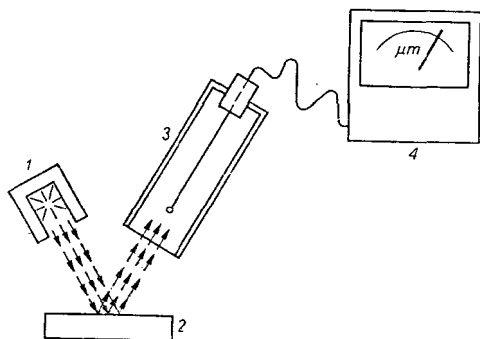
Rys. 29-20. Zależność intensywności odbitego promieniowania β od grubości badanej powłoki

zwiększeniem się liczby atomowej natężenie odbitego promieniowania się zwiększa. Intensywność odbitego promieniowania β przy małych i średnich liczbach atomowych materiału odbijającego zwiększa się proporcjonalnie do liczby atomowej. W tabl. 29-17 podano rodzaj najczęściej stosowanych izotopów promieniotwórczych w zależności do układu powłoka-podłoże oraz żadanego zakresu pomiarowego.

Tablica 29-17. Rodzaj najczęściej stosowanych izotopów promieniotwórczych w zależności od układu powłoka-podłoże

Układ powłoka-podłoże	Rodzaj izotopu promieniotwórczego	Zakres pomiarowy μm	Zakres najwyższej dokładności μm
Au Cu Ni Cu + Zn	C-14	0 — 1,3	0,01 — 1,1
	Pm-147	0 — 3,0	0,02 — 2,0
	Tl-204	0 — 9,0	2,0 — 8,0
	RaD	0 — 12,0	3,0 — 11,0
	Sr-90	0 — 30,0	5,0 — 28,0
Au Ag	C-14	0 — 1,7	0,01 — 1,5
	Pm-147	0 — 3,0	0,02 — 2,0
	Tl-204	0 — 9,0	2,0 — 8,0
Au Fe kownik inwar Fe + Ni + Co	C-14	0 — 1,3	0,01 — 1,1
	Pm-147	0 — 2,0	0,02 — 1,8
	Tl-204	0 — 9,0	1,5 — 8,0
	RaD	0 — 12,0	3,0 — 11,0
	Sr-90	0 — 30,0	5,0 — 28,0
Ag Cu Ni Zn + Cu Fe + Ni + Co	C-14	0 — 2,0	0,02 — 1,8
	Pm-147	0 — 3,4	0,02 — 3,0
	Tl-204	0 — 17,0	3,0 — 15,0
	RaD	0 — 30,0	5,0 — 28,0
	Sr-90	0 — 60,0	15,0 — 50,0
Rh Ni	C-14	0 — 1,1	0,01 — 1,4
	Pm-147	0 — 3,4	0,02 — 3,0
	Tl-204	0 — 20,0	0,2 — 16,0
Cd Fe + Ni + Co	Pm-147	0 — 4,5	0,05 — 4,0
	Tl-204	0 — 22,0	3,0 — 18,0
Cd Cu Cu + Zn	Pm-147	0 — 4,5	0,05 — 4,0
	Tl-204	0 — 22,0	3,0 — 18,0
Sn Fe	C-14	0 — 3,0	0,02 — 2,6
	Pm-147	0 — 4,0	0,05 — 3,5
	Tl-204	0 — 24,0	3,0 — 22,0
Sn Cu Cu + Zn	C-14	0 — 3,0	0,02 — 2,6
	Pm-147	0 — 4,0	0,05 — 3,5
	Tl-204	0 — 24,0	3,0 — 33,0
Cr Cu	C-14	0 — 2,0	0,01 — 1,7
	Pm-147	0 — 10,0	0,1 — 8,0
Cu Org.	Tl-204	0 — 30,0	0,5 — 20,0
	Sr-90	13 — 180,0	20 — 150,0

Zasadę budowy i działania warstwowierza β -odbiciowego przedstawiono na rys. 29-21. Wykaz producentów warstwowierzy podano w tabl. 29-14.



Rys. 29-21. Zasada budowy warstwowierza β -odbiciowego

1 — źródło promieniowania β , 2 — badana powłoka, 3 — detektor odbitego promieniowania β , 4 — układ pomiarowy

Metoda termoelektryczna

Zakres stosowania. Metodę termoelektryczną stosuje się do pomiaru miejscowej grubości powłok galwanicznych niklowych, osadzanych na stali, na stali z podwarstwą miedzi, na miedzi, mosiądzu, oraz stopach Zn-Al.

Wskazania przyrządu zależne są od składu kąpeli i dlatego musi on być skalowany na wzorcach pokrytych powłoką niklową osadzoną z takiej samej kąpeli jak powłoka na badanym przedmiocie.

Zasada pomiaru. Wyznaczanie grubości powłok niklowych metodą termoelektryczną oparte jest na wykorzystaniu zjawiska powstawania termogniwa pomiędzy niklem a metalem podłoża lub niklem a metalem podwarstwy.

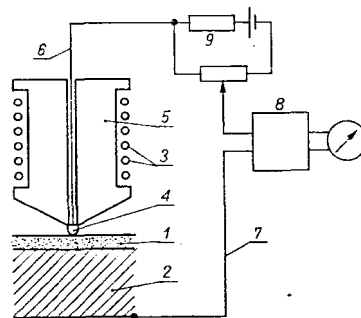
Z chwilą gdy do powłoki niklowej przystawia się ogrzewany do stałej temperatury czujnik (ok. 180°C), wówczas pomiędzy powłoką a podłożem, bądź też powłoką a podwarstwą, wytwarza się różnica potencjałów. Ponieważ temperatura na styku powłoka-podłoże, bądź też powłoka-podwarstwa, zależy od grubości powłoki niklu w miejscu podgrzanym końcówką czujnika, stąd też potencjał termoelektryczny utworzonego ogniwa zależy bezpośrednio od grubości mierzonej powłoki niklu; potencjał ten wynosi ułamki miliwolta. Wyznaczanie grubości powłoki niklowej tą metodą polega więc na pomiarze napięcia utworzonego termogniwa.

Warstwowierz termoelektryczny składa się z ogrzewanego do stałej temperatury czujnika, stolika na którym kładzie się badany

przedmiot oraz z elektronicznego układu pomiarowego z miernikiem wyskalowanym w μm .

Zasadę pomiaru grubości powłok niklu metodą termoelektryczną przedstawiono na rys. 29-22.

Wykaz producentów warstwowierzy podano w tabl. 29-14.



Rys. 29-22. Zasada budowy warstwowierza termoelektrycznego

1 — powłoka, 2 — podłoże, 3 — uzwojenie grzejne, 4 — końcówka czujnika, 5 — blok miedziany, 6 — rdzeń czujnika, 7 — przewód łączący, 8 — układ pomiarowy, 9 — układ kompensacyjny

Metody elektryczne

Zakres stosowania. W zależności od przyjętego systemu pomiarowego metodami elektrycznymi wyznaczać można miejscową grubość powłok lakierowych na foliach metalowych, miedzi, złota, cyny w otworach obwodów drukowanych oraz powłok tlenkowych na aluminium i stopach aluminium.

Elektryczne metody pomiaru grubości powłok polegają na pomiarze pojemności, mikrooporu oraz napięcia przebicia.

Zasada pomiaru. W metodzie pomiaru pojemności elektroda umieszczona na badanej powłoce wraz z metalowym podłożem tworzy kondensator. Pojemność tak powstałego kondensatora zależy od stałej dielektrycznej powłoki oraz jej grubości.

Metodą pomiaru mikrooporu badana jest ciągłość i grubość powłok w metalizowanych otworach obwodów drukowanych. W odpowiednio dobranych warunkach mierzy się mikrooporność metalowej tulejki stanowiącej powłokę w otworze obwodu drukowanego.

Do wyznaczania grubości powłok tlenkowych na aluminium stosowana jest metoda pomiaru napięcia przebicia. Mierzy się napięcie prądu stałego potrzebne do przebicia badanej powłoki.

Wykaz producentów warstwowierzy podano w tabl. 29-14.

Literatura

1. Biestek T., Sękowski S.: Metody badań powłok metalowych. Warszawa. WNT 1973.
2. Sękowski S.: Nieniszczące metody pomiarów grubości powłok ochronnych. Warszawa. IMP 1982.
3. Sękowski S., Szepke R.: Radiometryczne metody pomiaru grubości powłok. Warszawa. WNT 1968.
4. Price J. W., Hoare W. E.: Determining the thickness of tin coatings. London. Tin Research Institute 1955.
5. Machu W.: Moderne Galvanotechnik. Weinheim. Eugen G. Leuze-Verlag 1964.
6. Kutzelnigg A.: Die Prüfung metallischer Überzüge. Saugau/Württemberg. Eugen G. Leuze-Verlag 1968.
7. Plog H.: Schichtdicken-Messverfahren und Geräte. Saugau/Württemberg. Eugen G. Leuze-Verlag 1976.
8. PN-80/H-04605 Badania metalowych powłok ochronnych. Oznaczanie grubości powłok metodami niszczącymi.
9. PN-76/H-04623 Powłoki metalowe i konwersyjne. Pomiar grubości metodami nieniszczącymi.
10. Nowoczesne procesy galwanotechniczne. Praca zbiorowa. T. 4. Skrypt SIMP-ODK. Warszawa 1979.
11. Zawadzka M.: *Btł. IMP* 1966, 12 (6) 60.
12. Plog H.: *Galvanotechnik* 1965, 5, 56.
13. Morgner W., Kruse J., Sękowski S.: *Neue Hutte* 1973, 19, 12.
14. Sękowski S., Zawadzka M.: *Powłoki Ochronne* 1974, 2 (6) 10.
15. Sękowski S.: *Normalizacja* 1974, 42, 8; 11.
16. Białecki S., Lis A., Sękowski S.: *Powłoki Ochronne* 1975, 3 (3) 13.
17. Heptner H., Prušek J., Sękowski S.: Skrypt na kurs RWP.G. Warszawa—Augustów 1974.
18. Sękowski S.: *Nukleonika* 1976 21, 10.
19. Sękowski S.: Wykład w Akademii Technicznej w Esslingen (RFN). Kurs Nr 2875, 1976.
20. Sękowski S.: *Mechanik* 1978, 51, 1.
21. Sękowski S., Lis A.: *Pow. Ochr.* 1977, 5, 6.
22. Lis A., Sękowski S.: *Pow. Ochr.* 1978, 6, 4, 5.
23. Sękowski S., Zawadzka M.: *Ochrona przed korozją* 1978, 21, 11.
24. Sękowski S.: *Pom.-Autom.-Kontr.* 1979, 25, 8.
25. Sękowski S.: *Pom.-Autom.-Kontr.* 1980, 26, 8, 9.
26. Sękowski S.: *Mechanik* 1983, 56, 9.
27. Sękowski S., Zawadzka M.: *Powłok Ochronne* 1984, 12, 3.
28. Sękowski S., Zawadzka M.: *Ochrona przed korozją* 1984, 27, 10.

d. Badanie szczelności powłok

Definicja, klasyfikacja i przyczyny powstawania nieszczelności w powłokach

Miara szczelności powłok jest liczba porów przenikających poprzez powłokę do metalu podłoża, przypadająca na jednostkę powierzchni. W przypadku powłok wielowarstwowych określa się również liczbę porów sięgających do poszczególnych warstw pośrednich. Według norm polskich należy podawać liczbę porów przypadającą na 1 cm² badanej powierzchni. Szczelność wyrażona w ten sposób

$$x = \frac{a}{b}$$

gdzie: a — znaleziona liczba porów, b — wielkość badanej powierzchni, cm².

Porami w powłokach galwanicznych przyjęto ogólnie nazywać wgłębienia w powłoce w postaci wąskich kanalików wypełnionych substancjami nie stanowiącymi powłoki (powietrze, inne gazy, ciecze lub ciała stałe).

Innym rodzajem wad powłok, zaliczanym również w niektórych przypadkach do nieszczelności, są pęknięcia w powłokach, zwane niekiedy rysami (ang. cracks, niem. Riss). Pęknięcia te stanowią w rzeczywistości pewien rodzaj charakterystycznych porów wykazujących bardzo znaczne podłużne rozciągania równoległe do powierzchni.

Nieszczelności w powłokach galwanicznych wpływają ujemnie na własności ochronne powłok. Zaznacza się to szczególnie w przypadku powłok katodowych w stosunku do metalu podłoża. Nieszczelne powłoki galwaniczne nie zapewniają całkowitej izolacji metalu podłoża od otaczającego środowiska korozyjnego. Prowadzi to do powstawania korozji miejscowej i niszczenia metalu w głąb pod powłoką galwaniczną. Z danych doświadczalnych wynika, że porowatość powłok maleje ze wzrostem ich grubości.

Według Clarka [1] przy określonej grubości powłoki liczba porów zależy od

- 1) stężenia wszystkich soli w kąpeli do elektrolitycznego osadzenia metali,
- 2) obecności substancji dodatkowych,
- 3) nagromadzenia się produktów rozkładu składników kąpeli w wyniku jej starzenia,
- 4) gęstości prądu,
- 5) intensywności mieszania kąpeli,
- 6) temperatury kąpeli.

W tym przypadku nie uwzględniono istotnego wpływu obecności zawiesiny cząstek stałych w kąpeli do elektrolitycznego osadzenia metali.

Klasyfikację nieszczelności w powłokach z punktu widzenia rodzaju i lokalizacji nieszczelności oraz z punktu widzenia wielkości nieszczelności podano w tabl. 29-18.

Najczęstszymi przyczynami powstawania porów w powłokach galwanicznych są wady powierzchni metalu podłoża oraz obecność na jego powierzchni takich zanieczyszczeń, jak tłuszcz, olej, piasek, kurz, pęcherzyki gazów, sole, środki polerskie, szlam anodowy itp.

Klasyfikację przyczyn powstawania nieszczelności w powłokach elektrolitycznych podał Leeds [2].

Tablica 29-18. Klasyfikacja nieszczelności w powłokach galwanicznych

Klasyfikacja z punktu widzenia rodzaju i lokalizacji nieszczelności	pory przechodzące od metalu podłoża do powierzchni metalu powłoki	kierunek porów prostopadły w stosunku do powierzchni powłoki
		kierunek porów skośny w stosunku do powierzchni powłoki
		pory skręcające
	pory zamaskowane	rozpoczynające się od powierzchni metalu podłoża
		wewnętrzne, nie sięgające do powierzchni metalu podłoża ani do powierzchni powłoki
	rysy i spękania	przechodzące od powierzchni metalu podłoża do powierzchni powłoki
		nie sięgające do metalu podłoża
Klasyfikacja z punktu widzenia wielkości nieszczelności powłok	makroskopowe (widoczne okiem niezbrojonym)	
	mikroskopowe (widoczne pod mikroskopem lub przy powiększeniu 10-krotnym)	
	submikroskopowe (niewidoczne przy użyciu mikroskopu świetlnego), których obecność związana jest z budową strukturalną powłoki	

Ogólne rozważania dotyczące klasyfikacji oraz wpływu porów na własności ochronne powłok elektrolitycznych omówiono w kilku publikacjach [1, 3—6].

Zakres stosowania i przydatność badań szczelności

Ze względu na ochronę elektrochemiczną jaką spełniają powłoki anodowe (cynkowe i kadmowe na stali), badanie szczelności tych powłok jest niecelowe.

Badanie szczelności powłok znajduje uzasadnienie jedynie w przypadku powłok katodowych, szczególnie podczas bieżącej kontroli pracy kąpielii galwanicznych oraz w celu stwierdzenia wpływu zmian w stosowanej technologii na własności powłok. Badania szczelności powłok wykonuje się często w związku z opracowywaniem nowych rodzajów powłok z metali szlachetnych, stosowanych jako powłoki techniczne, w odniesieniu do których szczelność odgrywa dużą rolę.

W literaturze można się spotkać z ostrą krytyką celowości przeprowadzania badań szczelności powłok [7, 8]. W większości przypadków wynika to ze stosunkowo małej powtarzalności wyników przy zastosowaniu tej samej metody oraz z prawie całkowitej nieporównywalności wyników uzyskiwanych przy zastosowaniu różnych metod. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na zmniejszenie znaczenia badań szczelności powłok, obserwowanym w większości przypadków, jest brak współzależności między uzyskiwanymi wynikami i wynikami badań odporności korozyjnej w naturalnych warunkach atmosferycznych.

Wyniki badań szczelności powłok nie dają tak pożądanych informacji o własnościach ochronnych powłok, jak wyniki badań korozyjnych [9, 10]. Niemniej jednak wyniki badań szczelności powłok mogą w pewnym stopniu wskazywać na jakość badanych powłok pod warunkiem właściwej ich interpretacji.

Należy podkreślić, że zgodnie z aktualnymi normami i projektami norm międzynarodowych ISO badania szczelności powłok dla celów kontrolnych i odbiorczych są zalecane wyłącznie w odniesieniu do powłok cynowych [11], stopowych cyna-nikiel [12] i złotych [13, 14] oraz powłok srebrnych — na żądanie zamawiającego i po uzgodnieniu rodzaju próby [15, 16].

Klasyfikacja metod badań szczelności powłok

Stosowane obecnie metody badań szczelności powłok galwanicznych można podzielić na metody chemiczne, elektrochemiczne i fizyczne.

Ogólną klasyfikację metod badań szczelności powłok podali Clarke [1], Ważewska [17], Foulke [18] i Ciamborne [19]. Bardziej szczegółową klasyfikację metod badań szczelności powłok wg Biestka [20] podano w tabl. 29-19.

Metody chemiczne

Zasada metody chemicznej wykrywania porów w powłokach polega na wywołaniu reakcji chemicznych, w wyniku których w miejscach porów lub w ich otoczeniu powstają barwne produkty reakcji. Najważniejszym warunkiem w przypadku tych metod badań jest nierozpuszczalność metalu powłoki pod wpływem działania stosowanych roztworów.

Tablica 29-19. Klasyfikacja metod badań szczelności powłok [20]

Metody chemiczne	zanurzenie	a) metoda ferrokrylowa b) zanurzenie w gorącej wodzie destylowanej (95°C) c) zanurzenie w roztworach substancji organicznych d) zanurzenie w kwaśnym roztworze CuSO_4 e) zanurzenie w roztworze CdSO_4 f) zanurzenie w wodzie utlenionej g) zanurzenie w wodzie utlenionej z dodatkiem chlorku sodowego h) zanurzenie w roztworze wielosiarczku sodowego i) zanurzenie w gotującym się kwasie azotowym
	powlekanie roztworem	metoda ferrokrylowa
	nakładanie bibuły	metoda ferrokrylowa
	mgły roztworów	mgła solna (5-proc. NaCl)
	atmosfery gazowe	NH_3 , SO_2 , H_2S , HNO_3 , pary siarki
Metody elektrochemiczne	anodowa obróbka w roztworze	metoda ferrokrylowa
	metoda elektrograficzna	a) wykonywanie odbitek na papierze b) oznaczenie analityczne
Metody fizyczne	optyczne	
	pomiar przepływu gazów	
	autoradiograficzne i izotopowe	
	przy zastosowaniu wysokiego napięcia lub wielkiej częstotliwości	
	przy zastosowaniu ultradźwięków	

Chemiczne metody oznaczania szczelności powłok umożliwiają albo bezpośrednie dokonywanie odczytu na badanej powierzchni (metody zanurzeniowe i metody polegające na powlekanii roztworem), albo też obserwację barwnych punktów powstałych na bibule nasyconej odpowiednim roztworem, która była przyłożona uprzednio do badanej powierzchni.

Metoda zanurzeniowa

Dokładność metody zanurzeniowej jest większa niż metody polegającej na nakładaniu bibuły [17].

Badanie przeprowadza się w naczyniu szklanym o takim kształcie i takiej pojemności, aby badany przedmiot mieścił się w nim nie dotykając ścianek. W celu ułatwienia określenia liczby porów na płaskich powierzchniach stosuje się płytkę z przezroczystego materiału z naniesioną na niej siatką kwadratową o boku 1 cm.

W skład roztworów stosowanych do badań wchodzi żelatyna, która zapobiega rozplywaniu się powstałych plam. Składy poszczególnych roztworów w zależności od rodzaju metalu powłoki i metalu podłoża podano w tabl. 29-20.

Wykonanie oznaczenia polega na zanurzeniu odtłuszczonej i wysuszonej próbki w roztworze o odpowiednim składzie na określony czas. Następnie próbkę wyjmuje się, płucze wodą, suszy ciepłym powietrzem i określa okiem nieuzbrojonym liczbę barwnych punktów powstałych pod wpływem działania roztworu.

Metoda powlekania roztworem

Metoda powlekania roztworem jest odmianą metody zanurzeniowej i stosuje się ją w tych przypadkach, w których chodzi o zbadanie szczelności powłoki na częściach powierzchni o niezbyt skomplikowanych kształtach.

Badaną część powierzchni od części nie badanej oddziela się parafiną, cerezyną lub tłustą kredką. Następnie powierzchnię badaną powleka się pędzelkiem odpowiednim roztworem w ustalonej temperaturze. Po upływie określonego czasu próbkę płucze się wodą, suszy w strumieniu powietrza i określa liczbę powstałych barwnych plam.

Metoda nakładania bibuły

Metoda nakładania bibuły jest mniej dokładna niż metoda zanurzeniowa i metoda powlekania roztworem.

Tablica 29-20. Składy roztworów i warunki wykonania oznaczeń szczelności powłok galwanicznych przy użyciu różnych metod [17]

Metal powłoki	Metal podłoża	Stosowane warunki wykonania oznaczenia			
		skład roztworu g/l		czas min	temperatura °C
Chrom	stal	K ₃ Fe(CN) ₆ 10 NaCl 15 żelatyna 20		5	otoczenia lub 25—30°C
	miedź lub mosiądz	K ₃ Fe(CN) ₆ 2 g/l 10-proc. HNO ₃		15	otoczenia
Cyna	stal	woda destylowana		360	95
Miedź mosiądz, nikiel		K ₃ Fe(CN) ₆ 10 NaCl 15 żelatyna 20		miedź i nikiel 5 mosiądz 10	otoczenia
Nikiel	miedź lub mosiądz		Ni na miedzi 10 Ni na mosiądzu 15	otoczenia	
		K ₃ Fe(CN) ₆ 10 NaCl 20			3—5
Ołów	stal	K ₃ Fe(CN) ₆ 10 NaCl 15 żelatyna 20		5—10	

Do badania szczelności powłok używa się bibuły filtracyjnej nie zawierającej żelaza. Bibuła nasycona jest roztworem, którego skład zależy od rodzaju metalu powłoki i metalu podłoża, oraz który nie zawiera żelatyny.

Kawałek bibuły zanurza się w roztworze i po wyjęciu pozostawia, aby spłynął nadmiar odczynnika. Następnie bibułę nakłada się na odtłuszczoną i wysuszoną powierzchnię próbki w ten sposób, aby pomiędzy powierzchnią próbki i bibułą nie pozostały pęcherzyki powietrza. W miarę wysychania nałożoną bibułę zwilża się dodatkowo kilkakrotnie, używając do tego celu pasków bibuły nasyconych roztworem. Po upływie określonego czasu zdejmuje się bibułę z powierzchni próbki, płucze w strumieniu wody i pozostawia na czystej płytce do wyschnięcia. W miejscach porów na powierzchni powłoki występują na bibule barwne plamy.

W pewnych przypadkach stosuje się ponadto dodatkową obróbkę bibuły w celu „wywołania” porów niewidocznych natychmiast po zdjęciu bibuły z badanej powierzchni.

Metoda ferrokcyjowa

Oznaczenie porów metodą ferrokcyjową polega na wywołaniu barwnej reakcji roztworu zawierającego żelazocyjanek potasowy i chlorek sodowy. Dla przeciwdziałania rozlewaniu

się barwnych punktów stosuje się zazwyczaj dodatkowo substancję tworzącą koloid, taką jak np. żelatynę lub agar-agar.

Stężenia każdego ze składników w poszczególnych metodach podawanych w różnych normach i przez różnych autorów, są bardzo zróżnicowane. Technika wykonania może być również różnaita (zanurzenie, nakładanie bibuły, powlekanie roztworem).

Metoda ferrokcyjowa stosowana jest do oznaczania szczelności powłok chromowych, cynowych, miedziowych, niklowych i ołowianych na stali.

Metody polegające na użyciu substancji organicznych dających barwne reakcje z metalem podłoża

Do badań polegających na zanurzeniu w roztworach lub nakładaniu bibuły najczęściej stosuje się roztwory substancji organicznych — wodne, kwaśne, alkoholowe lub eterowe — których dobór zależy od rodzaju metalu powłoki i metalu podłoża; chodzi bowiem o uzyskanie reakcji barwnych z metalem podłoża w miejscu występowania porów.

Najczęściej do tego rodzaju badań stosuje się dwumetyloglioksym, α -nitrozo- β -naftol, hematoksylinę i fenantrolinę.

Inne metody polegające na zanurzeniu w roztworach (tabl. 29-20) są stosowane rzadko.

Metoda badania w mgłę solnej

Metoda ta jest stosowana zasadniczo raczej jako metoda badań odporności korozyjnej niż jako metoda badania szczelności powłok. Niemniej jednak w niektórych przypadkach jest ona również wykorzystywana do oznaczania szczelności powłok kotodowych. Oznaczenie polega na działaniu mgły solnej na badane wyroby i ustaleniu liczby powstałych barwnych punktów rdzy. Szczegóły wykonania tej próby omówiono w rozdz. 30 dotyczącym badań korozyjnych i są podane w PN-76/H-04603.

Metody badania w atmosferach gazowych

Metody te stanowią odrębną grupę badań szczelności powłok i polegają na poddawaniu badanych powierzchni działaniu gazów i par w ustalonej temperaturze i w określonym czasie oraz na oznaczaniu liczby porów, które wystąpiły na powierzchni. W zależności od rodzaju metalu powłoki i metalu podłoża stosowane są takie gazy, jak amoniak, dwutlenek siarki, siarkowodór, pary siarki, pary kwasu azotowego itp.

Ogólną orientację o szczelności powłok chromowych osadzanych na mosiądzu, miedzi lub brązie daje próba polegająca na poddawaniu badanych powierzchni działaniu wilgotnych par amoniaku. W przypadku gdy po upływie 4 h oddziaływania na powierzchnię par amoniaku nie pojawiają się na niej barwne punkty, wówczas przyjmuje się, że powłoka jest szczelna.

Badanie szczelności powłok złotych na stopach miedzi wykonuje się w atmosferze par kwasu azotowego i powietrza w czasie kilku godzin. W miejscach porów i nieszczelności powłoki powstają związki barwy niebieskiej. W tym samym celu można również prowadzić badania w atmosferze wilgotnej zawierającej siarkowodór. W miejscach nieszczelności powłoki występuje czarne lub brązowe zabarwienie.

Do badań szczelności powłok cynowych na stali zalecana jest przez Tin Research Institute metoda polegająca na badaniu w atmosferze zawierającej 0,5—2% dwutlenku siarki, w temp. $25 \pm 2^\circ\text{C}$, przy wilgotności względnej 95—100% [21].

Metody elektrochemiczne

Metoda anodowej obróbki w roztworze

Metoda ta znajduje największe zastosowanie do badania szczelności powłok osadzonych na przedmiotach drobnych o niezbyt skomplikowanych kształtach.

Do oznaczania szczelności powłok tą metodą potrzebne jest źródło prądu stałego o napięciu co najmniej 4 V, opornica suwakowa do regulowania napięcia, woltomierz, blacha ołowiana o odpowiedniej wielkości, uchwyt dla próbki wykonany z drutu pokrytego takim samym metalem jak metal badanej powłoki oraz naczynie szklane na elektrolit.

Próbkę odtłuszczoną i wysuszoną, o zmierzzonej powierzchni zawieszają się jako anodę w uchwycie i zanurza pod prądem do elektrolitu. Elektrolizę prowadzi się przy odpowiednim napięciu, utrzymując wymaganą temperaturę roztworu. Po upływie określonego czasu próbkę wyjmują się, płucze wodą, suszy i odczytuje okiem nieuzbrojonym liczbę barwnych plamek.

Na dokładność otrzymywanych wyników wpływa w tym przypadku m.in. różnica wartości przyłożonego napięcia, która powinna być taka, aby w danym czasie mógł przereagować metal podłoża w miejscach porów bez jednoczesnego naruszania metalu powłoki.

Metody elektrograficzne

Specyficznymi i coraz częściej stosowanymi do badań szczelności powłok są metody elektrograficzne. Metody te polegają na podłączeniu badanej powierzchni jako anody i bezpośrednim ścisłym zetknięciu jej z przepuszczalną warstewką (np. emulsji fotograficznej) nasyconą elektrolitem z dodatkiem, lub bez dodatku, substancji wskaźnikowej. W wyniku przepływu prądu metal podłoża rozpuszcza się i tworzące się jony przechodzą do warstewki przepuszczalnej. W warstwie tej następuje reakcja chemiczna z elektrolitem oraz substancją wskaźnikową, przy czym tworzą się możliwe do zidentyfikowania indywidualne produkty reakcji.

Dokonanie podziału stosowanych odmian metod elektrograficznych jest trudne z różnych względów. Zależy ono głównie od rodzaju przyjętego kryterium. Ogólnie stosowane metody elektrograficzne można podzielić na jakościowe (najczęściej stosowane) i ilościowe.

Uwzględniając sposób wykonania badań, można rozróżnić

- 1) metody bezpośrednie (jednostopniowe), w których elektrogram uzyskiwany jest bezpośrednio po wyłączeniu przepływu prądu;
- 2) metody pośrednie (dwustopniowe), w których przy wykonywaniu oznaczenia stosuje się początkowo roztwory zawierające wyłącznie elektrolit, ale nie zawierające substancji wskaźnikowych, wymagające dodatkowego zanurzenia w drugim roztworze zawierającym

Tablica 29-21. Odczynniki stosowane do oznaczania porów metodą elektrograficzną (wg Pinnera) [23]

Metal powłoki	Metal podłoża	Stosowany odczynnik	Barwa produktów reakcji
Cynk i kadm	stal	wodorosiareczek sodowy	czarna
Chrom	nikiel	dwumetylogliksym, dwufenylokarbazyd (roztwór alkoholowy)	różowa
Chrom	kobalt	dwumetylogliksym	fioletowa
Chrom	miedź	jw.	lekko brązowa
Cyna	stal	żelazocyjanek potasowy	zielona
Cyna	mosiądz	siarczek antymonu + roztwór kwasu fosforowego	niebieska
Miedź	stal	dwumetylogliksym	brązowa
Nikiel	stal	chlórek sodowy + woda utleniona	czerwono-wisniowa
Złoto	miedź	żelazocyjanek potasowy	rdzy
Srebro	miedź	jw.	brązowa

substancją wskaźnikową w celu wywołania reakcji barwnych w miejscu porów i innych nieszczelności.

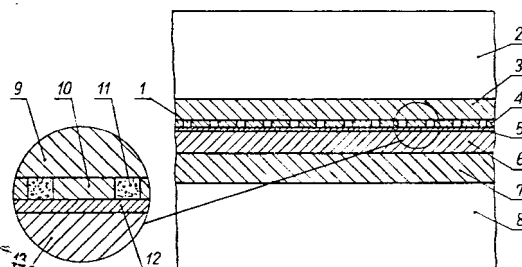
Sama technika wykonania może polegać na stosowaniu do uzyskania elektrogramu papieru fotograficznego [22, 23], środowisk żelazowych [24], odcisków z gipsu [25] lub w niektórych dawniej stosowanych odmianach tej metody, zwilżonej bibuły.

Metoda elektrograficzna jakościowa. Metoda elektrograficzna oznaczania porowatości (szczelności) opisana przez Millera i Friedla [22] polega na nakładaniu na badaną powierzchnię papieru fotograficznego nasyconego rozcieńczonym roztworem o składzie ściśle dobranym dla danego metalu podłoża i metalu powłoki. Papier fotograficzny po nałożeniu na próbkę dociska się do badanej powierzchni pod ciśnieniem 0,3–0,8 MPa, następnie doprowadza prąd stały o napięciu 1,5–6,5 V przez 2–30 s. Prąd stały o gęstości 1–5 A/dm² płynie przez wielowarstwowy układ składający się z części badanej, tj. anody, do odpowiedniej katody metalowej, oddzielonych od siebie papierem fotograficznym i bibułą filtracyjną nasyconą rozcieńczonym elektrolitem. W miejscach porów i spękań pod wpływem przyłożonego napięcia na papierze fotograficznym tworzą się barwne produkty korozji w postaci osadów rozpuszczonych związków kompleksowych.

Zarówno parametry procesu — ciśnienie, natężenie prądu oraz czas obróbki — jak i roztwór do badań należy ściśle dobierać do badanej powłoki oraz metalu podłoża.

W tablicy 29-21 zestawiono roztwory do badań szczelności metodą elektrograficzną, a na rys. 29-23 przedstawiono szczegóły dotyczące sposobu wykonania odbitki elektrograficznej (elektrogramu) na papierze fotograficznym.

Metoda elektrograficzna ilościowa. Opisana poprzednio elektrograficzna metoda badania



Rys. 29-23. Szczegóły dotyczące wykonania odbitki elektrograficznej (elektrogramu) na papierze fotograficznym

1 — pory lub spękania w powłoce, 2 — nieruchoma płytka dociskająca (mosiężna lub aluminiowa) do połączenia elektrycznego z badaną próbką, 3 — badana próbka podłączona jako anoda, 4 — powłoka ochronna, 5 — warstewka żelatyny, 6 — papier fotograficzny, 7 — biały papier filtracyjny nasycony roztworem, 8 — płytka dociskowa (mosiężna lub aluminiowa) jako katoda, 9 — metal podłoża, do którego sięgają pory lub rysy, 10 — badana powłoka, 11 — jony metalu migrujące poprzez pory istniejące w powłoce, 12 — warstwa żelatyny na papierze fotograficznym, 13 — papier fotograficzny nasycony roztworem i pozostający w bezpośrednim zetknięciu z katodą mosiężną; wg Millera i Friedla [22]

szczelności umożliwia wprawdzie wykrywanie porowatości, a nawet jej orientacyjną ocenę, jednakże dla dokładnego ustalenia zależności nie jest w pełni przydatna. W celu lepszej interpretacji wyników pomiarów porowatości metodą elektrograficzną i dokładniejszego zbadania zależności porowatości powłok od ich grubości stosować można metodę ekstrakcji barwnych produktów reakcji z elektrogramów i ilościowego ich oznaczania. Metoda ta zasygnalizowana przez Foulkego [26] wykorzystana została przez Sochę i Żaka [27] do badań porowatości powłok złotych na podwarstwie srebra. W badaniach tych stosowano roztwór o składzie 5% dwuchromianu so-

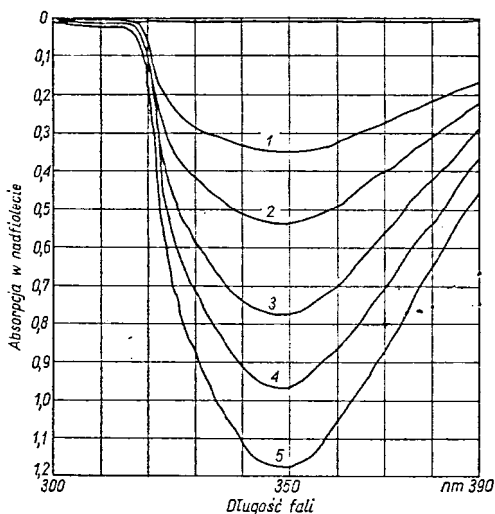
dowego i 10% kwasu octowego (lodowatego) w 2 M kwasie azotowym.

Parametry procesu

ciśnienie 0,5 MPa
 natężenie prądu 2 A/dm²
 czas 30 s

Dla określenia stężenia produktów korozji ekstrahowanych z elektrogramów wykonuje się wzorcowanie roztworów dwuchromianu srebra w 1 M HNO₃ za pomocą spektrofotometru.

Na podstawie krzywych absorpcji przy określonej długości fali oraz dla określonego zakresu stężeń (rys. 29-24) wykonuje się prostą kalibrację.



Rys. 29-24. Krzywa absorpcji w zakresie nadfioletu sporządzonego dla roztworów Ag₂Cr₂O₇ przy długości fali 348 nm [27]
 1 — 2·10⁻³ g/l, 2 — 4·10⁻³ g/l, 3 — 6·10⁻³ g/l, 4 — 8·10⁻³ g/l, 5 — 10·10⁻³ g/l

Po wykonaniu badania elektrogramy ekstrahuje się 1 M kwasem azotowym i uzyskany roztwór fotometruje, otrzymując spektrogramy. Konfrontując uzyskane spektrogramy z ustaloną poprzednio prostą kalibracji, uzyskuje się wykres zależności stężenia dwuchromianu srebra (wyekstrahowanego z elektrogramów) będącego produktem korozji podłoża srebrnego, na którym osadzono powłoki złote, od grubości tych powłok.

Inne elektrograficzne metody badania szczelności powłok złotych omówili Khan [28], Leeds [2], Antler [25] i Garte [29].

Metody fizyczne

Metody fizyczne stosowane do badania szczelności powłok, głównie w pracach o charakterze badawczym, podano w tabl. 29-20.

Literatura

1. Ciarke M.: Properties of Electrodeposits. Their Measurement and Significance. Princeton. The Electrochemical Society 1975.
2. Leeds J. M.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1969, 47, 222.
3. Gloria J. M.: *Galvanotechnik* 1968, 59, 989.
4. Bertorelle E.: *Galvanotechnik* 1977, 28, 1.
5. Gloria J. M.: *Oberfläche-Surface* 1969, 10, 921.
6. Leeds J. M., Townley J. R.: *Metal Finishing J. (London)* 1972, 18, 190.
7. Kutzelnigg A.: *Werkst. u. Korr.* 1960, 11, 88.
8. Kutzelnigg A.: *Metal Finishing* 1960, 58, 67.
9. Britton S. C., Michael D. G.: *Sheet-Metal Ind.* 1955, 32, 576.
10. Quarendon R.: *Product Finishing* 1957, 10, 70.
11. ISO 2093-1973 Metallic coatings. Electrodeposited coatings of tin.
12. ISO 2173-1972 Electrodeposited coatings of tin-nickel alloy.
13. ISO/DIS 4523-1980 Metallic coatings. Electrodeposited coatings of gold and gold alloy for decorative purposes.
14. ISO/DIS 4524-1980 Metallic coatings. Electrodeposited coatings of gold and gold alloy for decorative purposes.
15. ISO/DIS 4521-1980 Metallic coatings. Electrodeposited coatings of silver for engineering purposes.
16. ISO/DIS 4522-1980 Metallic coatings. Electrodeposited coatings of silver for decorative purposes.
17. Ważewska W.: Ustalenie i dobór metod badania powłok ochronnych niemalarskich, nakładanych na metale. Praca wykonana w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach 1952.
18. Foulke D. G.: *Surface (Paris)* 1968, 18, 89.
19. Ciamborne D. F.: *Metal Finishing (USA)* 1969, 67, 60.
20. Biestek T., Sękowski S.: *Metody badań powłok metalowych*. Wyd. 2. Warszawa. WNT 1973.
21. Hoare W., Britton S. C.: *Tinplate Testing*. Greenford. Tin Research Institute 1960.
22. Miller H. R., Friedl E. B.: *Plating* 1960, 47, 520.
23. Pinner W. L.: *Mater. and Meth.* 1952, 35, 158.
24. Bedetti H. W., Chiaranzelli R. W.: *Plating* 1966, 53, 305.
25. Antler M.: *Plating* 1966, 53, 1431.
26. Foulke D. G.: Referat na międzynarodowej Konferencji Galwanotechnicznej. Budapeszt 1966.
27. Socha J., Zak T.: *Prace IMP* 1967, 25 (58) 1.
28. Khan A. A.: *Plating* 1969, 56, 1374.
29. Garte S. M.: *Plating* 1966, 53, 1331.

e. Badanie przyczepności powłok

Uwagi ogólne

Przyczepność, czyli stopień związania powłoki z podłożem decyduje o wartości ochronnej powłok.

Szczególnie duże wymagania dotyczące przyczepności stawiane są powłokom osadzonym na sprężynach, cienkich blachach, żelazkach, tłumikach, rurach wydechowych, czyli na elementach metalowych narażonych podczas swej normalnej pracy na silne odkształcenia mechaniczne bądź też duże i szybkie zmiany temperatury.

Przyczepnością określamy siłę mierzoną w N/cm² potrzebną do oderwania badanej powłoki od podłoża. Ponieważ jednak większość stosowanych w praktyce metod nie daje bezpośrednich wyników ilościowych, dlatego też wprowadzono ich podział na metody jakościowe, półilościowe i ilościowe.

Metody jakościowe

W metodach jakościowych badania przyczepności powłok wykorzystuje się przede wszystkim naprężenia własne powłok, różnice plastyczności, bądź też różnice współczynników rozszerzalności cieplnej metalu powłoki i metalu podłoża. Z uwagi na tak różne podstawy fizyczne poszczególne metody jakościowe są z reguły nieporównywalne.

Zalecany zakres zastosowań poszczególnych metod w zależności od metalu powłoki podano w tabl. 29-22.

Tablica 29-22. Zalecany zakres zastosowań poszczególnych metod w zależności od metalu powłoki

Metoda	Rodzaj powłok								
	Ag	Au	Cd	Cr	Cu	Ni	Ni-Cr	Sn lub stopy Sn	Zn
Gięcia				+	+	+	+		
Nawijania	+		+	+	+	+	+	+	+
Nawodorowywania				+		+	+		
Piłowania					+	+	+		
Rys	+	+	+			+	+	+	+
Śrutowania	+					+			
Szlifowania				+		+	+		
Tarcia	+	+	+		+	+		+	+
Tłoczenia				+	+	+	+		
Zmiany temperatury	+	+		+	+	+	+	+	

Metoda gięcia

Metoda gięcia polega na poddawaniu próbki (blachy lub taśmy) obustronnym przegięciom (łamaniu) aż do pęknięcia. Złuszczenie się lub odwarstwienie powłoki od podłoża wzdłuż krawędzi przelomu próbki świadczy o złej przyczepności. Do badań stosuje się próbki w postaci pasków blachy lub taśmy o długości 40—140, szerokości 5—100 i grubości do 5,5 mm.

Metoda nawijania

Metoda nawijania stosowana jest do badań przyczepności powłok na drutach. Wykonanie badania polega na nawinięciu drutu na okrągły rdzeń. Średnica rdzenia powinna być czterokrotnie większa od średnicy badanego drutu. Na rdzeń nawija się co najmniej trzy zwoje, przy czym odległość pomiędzy zwojami powinna być równa średnicy drutu. Po nawinięciu bada się powierzchnię powłoki. Przyczepność uznaje się za dobrą, jeśli na powierzchni powłoki nie występują rysy, spękania i odwarstwienia.

Metoda nawodorowania

Metoda nawodorowania polega na wytworzeniu w powłoce przez dyfundujący w nią wodor silnych naprężeń własnych. Naprężenia te o kierunku ściskającym są tak znaczne, że powodują złuszczenie się powłok. Nawodorowanie badanych powłok prowadzi się elektrolitycznie w roztworze wodorotlenku sodowego.

Badany przedmiot zawieszają jako katodę w 5-proc. wodnym roztworze wodorotlenku sodowego. Anodami są blachy stalowe, gęstość prądu wynosi 10 A/dm², temp. 60°C.

Przyczepność powłoki uznaje się za dobrą, jeżeli po 15 min nawodorowania na powierzchni powłoki badanego przedmiotu nie pojawi się ani jeden pęcherzyk.

Metoda piłowania

Metoda piłowania polega na odrywaniu powłoki od podłoża przez piłowanie pilnikiem zdziarskim przekroju próbki (od podłoża do powłoki). Piłować należy pod kątem 45° do powierzchni przekroju. Przyczepność uznaje się za dobrą, jeżeli nie występują złuszczenia i odwarstwienia.

Metoda rys

Metoda rys polega na nacięciu badanej powłoki siatką rys krzyżujących się pod kątem prostym. Rysy (w odległości co 3 mm) muszą całkowicie przecinać powłokę i dochodzić aż do metalu podłoża. Siatkę rys o powierzchni nie mniejszej niż 5 cm² wykonuje się w 3 różnych punktach badanej powłoki. W przypadku złej przyczepności następuje złuszczenie się bądź odwarstwienie czworoboków powłoki, utworzonych przez siatkę rys.

Metoda śrutowania

Metoda śrutowania polega na działaniu na badaną powłokę strumieniem śrutu o średnicy ziarna 0,4—0,7 mm. Próbkę wygrzewa się w temp. 190±10°C przez 2 h, po czym poddaje

śrutowaniu przy nadciśnieniu 0,7—2,1 hPa przez 60 s. Przyczepność uznaje się za dobrą, jeżeli nie występują pęcherze i odwarstwienia powłoki.

Metoda szlifowania

Metoda szlifowania polega na szlifowaniu przekroju próbki tarczą szlifiarską o wymiarach ziarna 40—60 μm przy 600—800 obr/min. Wyniki ocenia się analogicznie jak w metodzie piłowania.

Metoda tarcia

Metoda tarcia polega na energicznym pocieraniu badanej powłoki gładkim przedmiotem stalowym, miedzianym lub agatowym. Na powłokach źle związanych z podłożem już po 15 s pojawiają się drobne pęcherzyki.

Metoda tłoczenia

Metoda tłoczenia polega na wtlaczaniu w badaną próbkę od strony podłoża kulki lub stempla zakończonego kuliście. Próbka zamocowana jest w uchwycie przyrządu Eriksena, stosowanego do badań tłoczności blach. Wtlaczanie kulki lub stempla prowadzi się aż do pęknięcia metalu podłoża. Przyczepność uznaje się za dobrą jeżeli, pomimo pęknięcia podłoża, nie stwierdza się złuszczeń i odwarstwień powłoki. Metodą tłoczenia można badać przyczepność tylko na wyrobach arkuszowych.

Metoda szybkich zmian temperatury

Metoda zmian temperatury wykorzystuje różne wartości współczynników rozszerzalności cieplnej powłoki i podłoża. Badany przedmiot ogrzewa się do odpowiedniej dla danego układu metal powłoki-metal podłoża temperatury, po czym próbkę wrzuca do zimnej wody. Wyroby o podłożu

stalowym ogrzewa się do temp.	300 \pm 5°C
z miedzi i jej stopów — do temp.	250 \pm 5°C
z cynku i jego stopów — do temp.	150 \pm 5°C
z aluminium i jego stopów — do temp.	220 \pm 5°C

Brak złuszczeń i pęcherzy świadczy o dobrej przyczepności powłoki.

Metody półilościowe

Metodami półilościowym wyznaczać można przyczepność powłok na gotowych wyrobach jedynie wtedy, gdy są to materiały w arkuszach, np. blachy, taśmy, bednarki, przy czym grubość metalowego rdzenia (podłoża) pokrytego powłoką nie może przekraczać 3 mm.

Z uwagi na sposób prowadzenia badań metodami półilościowymi nie można bezpośrednio wyznaczyć siły wiążącej powłokę z pod-

łożem, lecz jedynie pośrednio określić przyczepność w jednostkach umownych.

Metoda przegięć podwójnych

Metoda przegięć podwójnych polega na zmierzeniu długości odcinków, wzdłuż których powłoka po złamaniu próbki oddzieliła się od metalu podłoża. Łamanie próbki dokonuje się zgodnie z PN-72/H-04407.

Przyczepność względna

$$P_w = \frac{\sum E}{a} 100, \%$$

gdzie: $\sum E$ — suma długości odcinków, wzdłuż których powłoka oddzieliła się od metalu podłoża, mm; a — całkowita długość przełomu, mm.

Przyczepność powłoki uznaje się za dobrą, jeżeli $P_w < 5\%$.

Metoda walca z kołnierzem

Metoda walca z kołnierzem polega na pomiarze siły potrzebnej do ścięcia kołnierzy na walcu. Metodą galwaniczną na metalowym walcu wytwarzane są kołnierze. Następnie walec wkłada się do metalowej tulei i za pomocą maszyny wytrzymałościowej mierzy siłę potrzebną do ścięcia kołnierzy podczas wtlaczania walca do tulei. Metoda ta nie może być stosowana do powłok miękkich i plastycznych.

Metody ilościowe

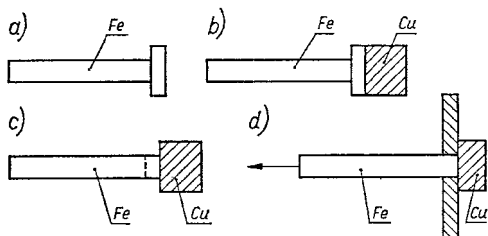
Przeprowadzenie ilościowych badań przyczepności powłok galwanicznych jest trudne i może być dokonane jedynie na specjalnie do tego celu wykonanych próbkach.

Metoda grzybka kobaltowego

Metoda grzybka kobaltowego polega na galwanicznym wytworzeniu na badanej powłoce kobaltowego uchwytu w kształcie grzybka i na pomiarze siły potrzebnej do oderwania grzybka wraz z powłoką od podłoża. Wadami metody jest trudna do wyznaczenia powierzchnia odrywania oraz siła niezbędna do rozerwania samej powłoki.

Metoda odrywania pręta

Metoda odrywania pręta opracowana w IMP polegająca na odrywaniu pręta wykonanego z metalu podłoża od metalu powłoki umożliwia bezpośrednio pomiar siły, z jaką badana powłoka wiąże się z podłożem. Do badań stosuje się próbki w postaci pręta o średnicy 6 mm, z kołnierzem o grubości 2 mm (rys. 29-25a). Pręty mogą być wykonane ze stali, miedzi, mosiądzu, brązu, aluminium i jego stopów.



Rys. 29-25. Zasada ilościowego wyznaczania przyczepności powłok metodą odrywania pręta: a) próbka — metalowy pręt z kołnierzem, b) próbka z osadzoną powłoką, c) próbka po stoczeniu kołnierza, d) pomiar siły przyczepności

Po przygotowaniu powierzchni kołnierza na jego czołowej powierzchni osadza się badaną powłokę galwaniczną (rys. 29-25b) o grubości 3—5 mm. Następnie kołnierz metalu podłoża skrawa się na tokarni do średnicy pręta (rys. 29-25c). W ten sposób na końcu pręta pozostaje kołnierz z galwanicznie nałożonym metalem. Pręt ten o łatwej do wyznaczenia średnicy swą czołową powierzchnią związany jest z powłoką jedynie siłą przyczepności badanej powłoki do metalu podłoża. Tak przygotowaną próbkę zamocowuje się na specjalnym uchwycie (rys. 29-25d) i na maszynie wytrzymałościowej mierzy siłę potrzebną do oderwania czołowej powierzchni pręta od galwanicznie wytworzonego kołnierza.

Ze zmierzonej siły odrywania oraz wyznaczonej czołowej powierzchni pręta oblicza się (N/cm^2) siłę przyczepności badanej powłoki do podłoża.

Wyznaczanie przyczepności powłok galwanicznych do tworzyw sztucznych

Do ilościowego wyznaczania przyczepności powłok galwanicznych do tworzyw sztucznych stosowane jest tzw. odrywanie paska (ang. acquet-test). Metoda ta polega na pomiarze za pomocą maszyny wytrzymałościowej siły potrzebnej do odrywania od podłoża paska powłoki o szerokości 25 mm i grubości 30 μm . Najniższa dopuszczalna przyczepność wynosi 15 N/25 mm.

Metoda odrywania paska może być stosowana jedynie do badania przyczepności powłok na próbkach płaskich. Natomiast w bieżącej kontroli przemysłowej stosuje się opisaną już metodę rys oraz szybkich zmian temperatury (udarów cieplnych). Metoda szybkich zmian temperatury polega w tym przypadku na ogrzewaniu badanej próbki przez 1 h do temp. 80°C, chłodzeniu przez 1 h w temperaturze otoczenia, a następnie oziębia-

niu przez 1 h do temp. -40°C. Przyczepność jest dobra, jeżeli po pełnym cyklu zmian temperatur nie pojawiają się pęcherze.

Literatura

1. Błeszek T., Sękowski S.: Metody badań powłok metalowych, Warszawa. WNT 1973.
2. Sękowski S.: Badania przyczepności powłok galwanicznych. *Mechanik* 1966, 39 (8); (10).
3. Strikkeling T.: *Galvanotechnik* 1955, 46, 9.
4. Rothschild B. F.: *Plating* 1964, 52 (11).
5. Sękowski S., Zawadzka M.: *Prace IMP* 1965, 13 (2).
6. Davies D., Whittaker J.: *Met. Rev.* 1967, 22 (12).
7. Bagdach S.: *Btul. IMP* 1968, 14 (6).
8. PN-79/H-04607. Określanie przyczepności metodami jakościowymi.
9. PN-72/H-04407. Przeginięcie blach taśm i bednarki.
10. Nowoczesne procesy galvanotechniczne. Praca zbiorowa. T.4, Warszawa. SIMP 1979.
11. Patent 19538, PL.

f. Badanie własności fizycznych powłok

Badanie połysku

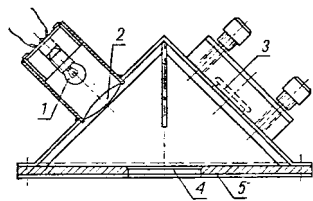
Wszystkie stosowane do celów praktycznych metody pomiaru połysku powierzchni są metodami porównawczymi, polegającymi przeważnie na użyciu wzorców. Metody absolutnego pomiaru połysku nie istnieją. Wzorce są to zazwyczaj wypolerowane w maksymalnym stopniu powierzchnie metali takich samych, jak metal badanej powłoki.

Największe znaczenie spośród istniejących metod znalazły metody pomiarów współczynnika odbicia światła. Na błyszczącej powierzchni metalowej światło nie ulega rozpraszaniu (jak na powierzchni matowej), lecz jest odbite zgodnie z zasadami optyki. Im bardziej błyszcząca jest metalowa powierzchnia, tym większa ilość światła ulega odbiciu pod kątem padania. Na podstawie tego zjawiska opracowano dwie ilościowe metody pomiaru połysku powierzchni metalowych. W pierwszej metodzie mierzy się ilość odbitego światła przy określonym kącie padania. Pomiar przeprowadza się albo za pomocą odpowiedniego przyrządu optycznego (fotometru), albo też urządzenia fotoelektrycznego. Mikro nierówności powierzchni oraz jej zadrapania i rysy nie mają wpływu na wyniki pomiarów tą metodą.

Metoda druga polega na pomiarze rozpraszania światła na badanej powierzchni. Im mniejsze jest rozpraszanie światła, tym większy jest połysk badanej powierzchni. Wyniki uzyskiwane przy zastosowaniu tej metody zgadzają się przeważnie z wynikami oceny

wzrokowej. Na dokładność wyników mają wpływ zadrapania, rysy i innego rodzaju mikronierówności powierzchni.

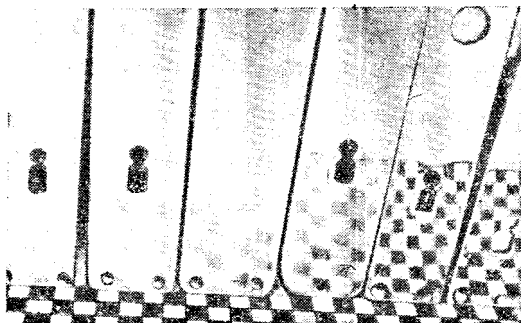
Najczęściej stosowaną, najszybszą i zarazem łatwą w wykonaniu metodą wykorzystującą pomiar ilości odbitego światła jest pomiar połyskiemierzem typu Langego (rys. 29-26). Działanie jego polega na tym, że światło odbite od badanej powierzchni pada na fotopłóciwo. Wielkość powstałych w wyniku tego fotoprądów odczytuje się na mikroamperomierzu. Szerokość szczeliny, przez którą pada wiązka światła, reguluje się w ten sposób, aby dla powierzchni wzorcowej wychylenie ampe-



Rys. 29-26. Schemat połyskiemierza typu Langego
1 — źródło światła, 2 — soczewka kondensatora,
3 — fotokomórka, 4 — miejsce na badaną próbkę,
5 — filtr

romierza wynosiło określoną liczbę kresek; liczbę tę przyjmuje się za 100% połysku. Wychylenia amperomierza w dalszych pomiarach przelicza się na procent połysku wypolerowanego mechanicznie wzorca.

Inna, często stosowana w przemyśle, jakościowa metoda oceny połysku i odtwarzalności obrazu polega na użyciu szachownicy czarno-białej (rys. 29-27). Badaną powłokę umieszcza się w stosunku do szachownicy pod pewnym kątem, przy czym płaszczyzna szachownicy i płaszczyzna próbki tworzą kąt



Rys. 29-27. Pomiar połysku przy użyciu szachownicy czarno-białej

45—90°C, który oczywiście w danym pomiarze jest ściśle ustalony. W tym przypadku porównuje się ostrość odbicia badanej powierzchni oraz ewentualnie wierność odbitego obrazu z tymi samymi cechami powierzchni wzorcowej.

Odmiana tej metody polega na umieszczeniu badanej powłoki nad szachownicą. Miarą połysku jest w tym przypadku odległość, z której widoczne jest jasne i ostre odbicie obrazu szachownicy.

Inna prosta i nie wymagająca specjalnych urządzeń metoda podana w DIN 50960 [1] polega na przybliżonym określeniu stopnia połysku odbicia lustrzanego cyfr o wysokości 5 mm i barwie czarnej na białym tle.

Rysunek z cyframi ustawia się w odpowiedniej odległości, podanej dla każdego rodzaju połysku powierzchni w tabl. 29-23, i następnie obserwuje odbicie lustrzane od powierzchni z odległości ok. 300 mm. Obserwacje dokonuje się okiem nieuzbrojonym przy świetle dziennym. Kąt obserwacji nie może być przy tym większy niż 30°. Ta metoda

Tablica 29-23. Ocena stopnia połysku powłok galwanicznych (wg DIN 50960)

Określenie stopnia połysku powłoki	Sposób oceny
Matowa	całkowity brak odbicia
Półbłyszcząca	odbicie obrazu czytelne z odległości ok. 5 mm
Błyszcząca	odbicie obrazu czytelne z odległości ok. 100 mm
Z wysokim połyskiem	odbicie obrazu czytelne z odległości ok. 400 mm, dopuszczalna obecność słabo widocznych gołym okiem rys po szlifowaniu i śladów polerowania
Z połyskiem lustrzanym	odbicie obrazu czytelne z odległości ok. 400 mm, niedopuszczalne występowanie jakichkolwiek śladów mechanicznej obróbki wykańczającej
Z połyskiem optycznie lustrzanym	jak powłoka z połyskiem lustrzanym z dodatkowymi wymaganiami (stosowana dla powierzchni części urządzeń optycznych)

badań nadaje się do określenia stopnia połysku powierzchni płaskich lub powierzchni o stosunkowo niewielkiej krzywiznie.

Wagramian i Sołowiewa [2] skonstruowali przyrząd umożliwiający określanie połysku powłok galwanicznych w czasie ich osadzania.

Zagadnienia połysku powłok metalowych i jego pomiarów są przedmiotem wielu publikacji [3—5].

Badanie chropowatości

Wykonuje się badania chropowatości zarówno powierzchni metalu podłoża przed pokrywaniem, jak i powierzchni zewnętrznej powłoki galwanicznej. Obróbka galwaniczna może zmieniać charakter profilu powierzchni zarówno w kierunku poprawy, jak i pogorszenia gładkości. W niektórych przypadkach (np. pokrywanie przewodów prądu wielkiej częstotliwości) chropowatość powierzchni powłok galwanicznych może decydować o możliwości zastosowania tych powłok.

Klasyfikację metod określania chropowatości powłok z podziałem na metody niszczące i nieniszczące podano w tabl. 29-24.

chu ostrza miernika. Stąd profilogram przedstawia profil powierzchni znacznie powiększony.

Wykresy nierówności powierzchni dokonane profilografami opartymi na różnych zasadach różnią się między sobą. Dlatego można porównywać dwa wykresy nierówności, jeżeli są one wykonane w jednakowych powiększeniach pionowych i poziomych, końcówką miernika o jednakowym promieniu ostrza, możliwe w tym samym miejscu badanej powierzchni i na jednakowej długości odcinka pomiarowego.

Mierząc nierówności na otrzymanym profilogramie, można określić pośrednio średnie arytmetyczne odchylenie R_a profilu od linii średniej lub wysokość nierówności R_z .

Średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej R_a jest to średnia wartość odległości punktu profilu zaobserwowanego od linii średniej na długości odcinka elementarnego. Odchylenia od linii średniej sumuje się bez względu na ich znak algebraiczny. Zmierzoną wartość R_a należy podawać wraz ze wskazaniem długości odcinka elementarnego i pomiarowego.

Tablica 29-24. Klasyfikacja metod określania chropowatości powierzchni

Rodzaj metod	Klasyfikacja
Metody niszczące	metody wykonywania i odwzorowywania rzeczywistych przekrojów (szlifów) prostopadłych i skośnych powierzchni
Metody nieniszczące	metody stykowo-mechanicznego odwzorowania graficznego profilów powierzchni metody stykowo-mechanicznego, bezpośredniego mierzenia profilów powierzchni metody stykowego lub bezstykowego, optycznego odwzorowania i mierzenia profilów powierzchni metody bezstykowego, warstwicowego odwzorowania powierzchni metody bezpośredniego porównania z powierzchniami wzorcowymi metody pośredniego pomiaru z odbitek stykowych badanych powierzchni

Stosunkowo najbardziej dokładne i łatwe w wykonaniu, chociaż wymagające stosowania specjalnej i kosztownej aparatury, są stykowe metody pomiaru chropowatości.

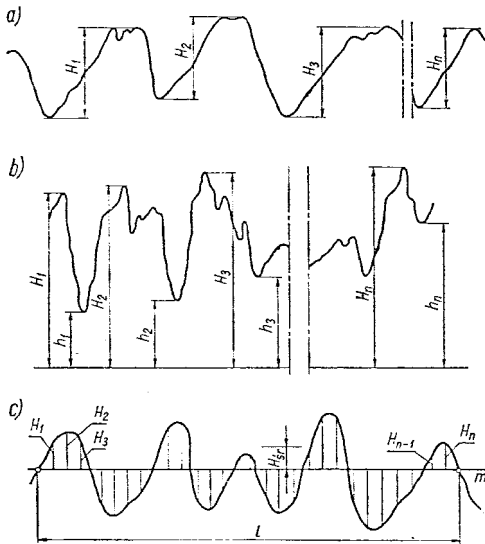
Metody stykowo-mechanicznego odwzorowania graficznego profilów powierzchni

Pomiar chropowatości tą metodą polega na przesuwanie końcówki miernika profilografu po badanej powierzchni, powiększaniu jej ruchów i przekazywaniu ich urządzeniu rejestrującemu. Pionowe i poziome składowe ruchu ostrza miernika są powiększane niezależnie od siebie w różnym stopniu oraz wspólnie rejestrowane. Najczęściej stosuje się wielokrotnie większe powiększanie składowej pionowej od powiększeń składowej poziomej ru-

Wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu R_z jest to średnia odległość pięciu najwyższych położonych wierzchołków od pięciu najniższych położonych punktów wgłębień zaobserwowanego profilu na długości odcinka elementarnego l_e , mierzona od linii równoległej do linii średniej (rys. 29-28).

Zgodnie z PN-73/M-04250 według tych kryteriów należy klasyfikować chropowatość powierzchni. Stopniowanie chropowatości według podanych powyżej kryteriów podano w PN-73/M-04251. Porównanie parametrów chropowatości powierzchni podano w tabl. 29-25.

Z otrzymanych wykresów (profilogramów) ocenia się charakter nierówności w różnych powiększeniach — stanowią one trwałe doku-



Rys. 29-28. Graficzne wyjaśnienie pojęcia wysokości nierówności R_z oraz średniej arytmetycznej odchylenia R_a : a) i b) wysokość nierówności R_z , c) średnia arytmetyczna odchylenia R_a

Tablica 29-25. Porównawcze parametry chropowatości powierzchni

Według PN-58/M-04251	Według PN-73/M-04251	
Klasa chropowatości	wysokość nierówności R_z	średnie arytmetyczne odchylenie profilu R_a
	wartości maksymalne, μm	
1	320	80
2	160	40
3	80	20
4	40	10
5	20	5
6	10	2,5
7	6,3	1,25
8	3,2	0,63
9	1,6	0,32
10	0,8	0,16
11	0,4	0,08
12	0,2	0,04
13	0,1	0,02
14	0,05	0,01

W przypadku oceny zmiany chropowatości przedmiotów poddawanych obróbce galwanicznej porównanie charakteru nierówności powierzchni przedmiotu przed i po obróbce jest często bardziej celowe niż obliczanie R_z lub R_a . Zmiany te polegają przede wszystkim na różnych liczbach wierzchołków chropowa-

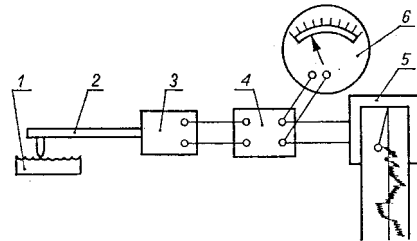
tości i wysokości chropowatości, a kryteria R_z i R_a nie zawsze w dostatecznym stopniu uwzględniają charakter tych zmian [6].

Metody stykowo-mechanicznego bezpośredniego zmierzenia profilów powierzchni

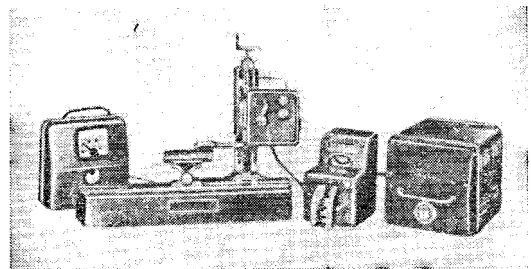
Metody te polegają na rejestrowaniu wartości R_a i R_z w wyniku ruchu ostrza miernika przesuwającego się w płaszczyźnie prostopadłej do badanej powierzchni po jej nierówności. Wartości R_a i R_z odczytuje się na skali przyrządu mierniczego.

Przyrządy miernicze tego typu znane są pod nazwą profilometrów. Czas trwania pomiarów profilometrami jest najkrótszy, ale wyniki są najmniej dokładne.

Ogólny schemat omawianych przyrządów podano na rys. 29-29. Przykładem aparatu łączącego w sobie profilograf z profilometrem jest aparat Talysurf Taylora-Hobsona (rys. 29-30).



Rys. 29-29. Schemat profilometru lub profilografu 1 — powierzchnia badana, 2 — ramię z ostrzem, 3 — przekładnik elektrodynamiczny, 4 — wzmacniacz impulsów, 5 — aparat rejestrujący, 6 — miliwoltomierz



Rys. 29-30. Profilograf Talysurf Taylora-Hobsona

Zagadnienie pomiaru gładkości powierzchni oraz stosowanej do tego celu aparatury omówiono szerzej w kilku publikacjach [7—9].

Badanie twardości

Twardość powłok galwanicznych pozostaje w ścisłym związku z ich strukturą, która zależy od składników kąpeli, temperatury, gęstości prądu oraz substancji dodatkowych.

Najczęściej twardość powłok oznacza się przez wgniatanie w badaną powierzchnię wglębniaka wykonanego z odpowiedniego materiału. Stosunek nacisku przy wgniataniu do wielkości powstałej powierzchni wgniotu jest miarą twardości badanego metalu.

Najczęściej do pomiaru twardości stosowane są metody Brinnella, Rockwella, Vickersa oraz Knoopa. Porównanie twardości według skali Vickersa, Brinnella i Rockwella podano w rozdz. 34.

Metody pomiaru twardości nie nadają się do badania twardości powłok galwanicznych, gdyż powstające w wyniku badania wgnioty mogą być wielokrotnie większe niż grubość samej powłoki i sięgać aż do metalu podłoża. W ten sposób zamiast określenia twardości powłoki otrzymuje się raczej wartości odpowiadające twardości metalu podłoża.

Dla uzyskania miarodajnych wyników pomiaru twardości głębokość wgniotu może wynosić tylko ułamek grubości powłoki. Dlatego też wykonuje się pomiary mikrotwardości. Wówczas przy wykonywaniu wgniotów stosuje się obciążenia nie rzędu kilograma, lecz rzędu gramów (kilku do 300 G). W związku z tym wielkości wgniotów są rzędu tysięcznych milimetra, tak że pomiar wielkości wgniotu przeprowadzany jest pod mikroskopem.

Wyniki pomiarów makro- i mikrotwardości są zwykle niejednakowe, gdyż pomiary makrotwardości dokonuje się na większej powierzchni, podczas gdy pomiary mikrotwardości, ze względu na stosowanie bardzo małych obciążeń, są przeprowadzane na powierzchni bardzo małej; może to być nawet powierzchnia pojedynczego kryształu metalu lub granica ziarna. Ze względu na częste, stosunkowo duże, różnice twardości poszczególnych powierzchni kryształu wyniki pomiaru mikrotwardości wykazują znacznie większy rozrzut niż wyniki pomiarów makrotwardości. W przypadku pomiarów mikrotwardości występuje znacznie większa zależność otrzymywanych wartości od wielkości nacisku [10].

Na wyniki pomiarów mikrotwardości duży wpływ ma przygotowanie powierzchni próbki do badania. Przy szlifowaniu i polerowaniu powłoki zachodzi utwardzanie warstw powierzchniowych. Grubość utwardzonych warstw dla każdego rodzaju powłok jest różna. I tak dla niklu grubość zdeformowanej warstwy nie przekracza 2 μm , dla miedzi 3 μm , dla żelaza 7 μm itd. W celu zapobiegania utwardzaniu stosuje się polerowanie elektrolityczne podłoża.

Pomiar mikrotwardości powłok galwanicznych można wykonać przez wgniatanie pira-

midki diamentowej albo prostopadle do powierzchni warstwy powłoki, albo po wykonaniu szlifów poprzecznego równoległe do powierzchni powłoki. Częściej stosowany jest sposób wgniatania prostopadle do powłoki, gdyż nie wymaga przygotowywania szlifów. Prócz tego przy wciskaniu piramidki równoległe do powłoki grubość powłoki powinna być większa od przekątnej odcisku.

Pod pojęciem mikrotwardości przyjmuje się twardość przy obciążeniu nie przekraczającym 10 N.

Mikrotwardość można oznaczać sposobem Vickersa lub sposobem Knoopa.

Mikrotwardość HV (mikrotwardość określana sposobem Vickersa) jest to stosunek siły obciążającej F wyrażonej w niutonach do powierzchni poboczniczy odcisku wyrażonej w milimetrach kwadratowych.

Mikrotwardość HK (mikrotwardość określana sposobem Knoopa) jest to stosunek siły obciążającej F wyrażonej w niutonach do powierzchni rzutu odcisku wyrażonej w milimetrach kwadratowych.

Zasada określania mikrotwardości polega na prostopadłym wciskaniu wglębniaka Vickersa lub Knoopa w próbkę z siłą obciążającą F w określonym czasie t .

Po uzyskaniu prawidłowego odcisku określa się

1) długość przekątnych d_1 i d_2 powstałego kwadratowego odcisku na powierzchni próbki w przypadku sposobu Vickersa,

2) długość dłuższej przekątnej d_1 powstałego rombowego odcisku na powierzchni próbki w przypadku sposobu Knoopa.

Wglębniak Vickersa jest to diament w kształcie regularnej piramidy o podstawie kwadratowej. Kąt przy wierzchołku między przeciwległymi ścianami wynosi $136 \pm 1/3^\circ$. Wszystkie ściany piramidy są jednakowo nachylone w granicach $\pm 20^\circ$ do jej osi i zbiegają się w jednym punkcie. Dopuszczalna długość krawędzi wierzchołka utworzona przez przeciwległe ściany nie może przekraczać 0,5 μm .

Wglębniak Knoopa jest to diament w kształcie piramidy o podstawie rombowej. Kąt przywierzchołkowy między przeciwległymi ścianami wynosi $172,5 \pm 1/4^\circ$ w kierunku wzdłużnym i $130 \pm 1/4^\circ$ w kierunku poprzecznym. Wszystkie ściany piramidy są jednakowo nachylone do jej osi z tolerancją do $\pm 15'$ i zbiegają się w jednym punkcie. Długość styku dwu przeciwległych ścian nie może być większa niż 1 mm. Wzajemny stosunek przekątnych rombu wynosi 7:1. Głębokość wgniotu wynosi tylko ok. 1/30 długości dłuż-

szej przekątnej. Przy jednakowym obciążeniu przekątna odcisku w metodzie Knoopa jest trzykrotnie dłuższa, a głębokość odcisku o 2/3 mniejsza niż w przypadku badań sposobem Vickersa.

Długość przekątnych odcisku określa się pod mikroskopem o powiększeniu 400—500-krotnym, z dokładnością $\pm 0,5$ działości elementarnej skali.

W przypadku określania mikrotwardości bezpośrednio na powierzchni badanej próbki lub wyrobu w ustalonym miejscu grubość powłoki powinna być co najmniej 10-krotnie większa od głębokości odcisku, tzn. powinna być 1,4-krotnie większa od długości przekątnej, w przypadku sposobu Vickersa, lub 0,35-krotnie większa od dłuższej przekątnej w przypadku sposobu Knoopa.

Jeżeli błąd dokładności pomiaru długości przekątnej przyjmie się za identyczny, wówczas sposób Knoopa umożliwia poprzez zmniejszenie obciążenia określenie mikrotwardości na powłokach ok. 4-krotnie cieńszych niż przy sposobie Vickersa.

Bardzo ważne jest każdorazowe podawanie obciążenia, przy którym wykonano pomiar mikrotwardości (np. 300 HV 0,025).

Uzyskane wartości mikrotwardości powłoki metalowej są wiarygodne wówczas, gdy zachowano takie same warunki i czas obciążenia. Najdokładniejszy wynik określenia mikrotwardości uzyskuje się, stosując maksymalne obciążenie dopuszczalne przy danej grubości powłoki. Ujednolicenie użytego obciążenia jest istotne dla uzyskania danych porównawczych i dlatego zaleca się stosowanie następujących obciążeń:

0,025 kG (0,245 N) dla powłok z metali szlachetnych i ich stopów oraz pozostałych powłok metalowych, których mikrotwardość nie przekracza 300 HV 0,025 lub 300 HK 0,025;

0,050 kG (0,490 N) dla powłok anodowych na aluminium i jego stopach;

0,100 kG (0,981 N) dla powłok metalowych z wyjątkiem powłok z metali szlachetnych i ich stopów, których mikrotwardość przekracza 300 HV 0,025 lub 300 HK 0,025.

W czasie wciskania wgłębnik powinien zetknąć się z próbką z prędkością 15—70 m/s. Obciążenie wgłębnika podczas wykonywania odcisku musi odbywać się bez wstrząsów, a czas działania całkowitego obciążenia powinien wynosić 15 s. Wyniki różnych pomiarów mogą być porównywalne tylko wówczas, gdy zachowany jest ten sam czas działania obciążenia.

W przypadku określania mikrotwardości sposobem Vickersa

$$HV = \frac{0,188F}{d^2}$$

gdzie: F — siła obciążająca, N; $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ — średnia arytmetyczna długości przekątnych odcisku, mm.

W przypadku określenia mikrotwardości sposobem Knoopa

$$HK = \frac{14,228F}{d_1}$$

gdzie: F — siła obciążająca, N; d_1 — długość większej przekątnej odcisku, mm; d_2 — długość mniejszej przekątnej, mm; $d_1 : d_2 = 7,114$.

Niezależnie od omówionych metod istnieje możliwość określenia twardości powłoki metodą rysy. Oznaczenie tą metodą polega na pomiarze szerokości rysy wykonanej w znormalizowanych warunkach przeciągając po badanej powierzchni, przy stałym obciążeniu, ostrze diamentowe o kącie wierzchołkowym 90° . Pomiar szerokości rysy wykonuje się pod mikroskopem. Dla uzyskania jak najbardziej miarodajnego odczytu szerokości rysy wymagana jest możliwie jak największa gładkość powierzchni próbki.

Charakterystyczne dla próby zarysowania jest to, że wynik jej, tzn. szerokość powstałej rysy, nie zależy od stopnia zgniotu materiału, gdyż nim nastąpi zniszczenie materiału musi on osiągnąć maksimum zgniotu. W próbie tej szerokość rysy $10 \mu\text{m}$ uznano za minimalną. Głębokość uzyskiwanej rysy wynosi $5 \mu\text{m}$. Grubość powłok powinna być 8—10 razy większa od głębokości rysy, czyli powinna wynosić 40—50 μm . Grubość powłok galwanicznych tego rzędu spotyka się rzadko i stąd małe perspektywy stosowania tej metody.

Ponieważ przy tego rodzaju oznaczeniach zostaje objęta większa liczba kryształów i granic ziarn, uzyskane wyniki badania twardości nie pokrywają się z wynikami badania uzyskanymi przy wgniataniu [10].

Występujące niekiedy nadzwyczaj duże różnice w wynikach oznaczenia twardości metodą rysy i metodą wgniotu uniemożliwiają ich bezpośrednie porównywanie.

Badania mikrotwardości powłok galwanicznych zostały znormalizowane (PN-80/H-04614 Ochrona przed korozją. Określenie mikrotwardości powłok metalowych. ISO 4516 — 1980 Powłoki metalowe. Badanie mikrotwardości metodami Vickersa i Knoopa).

Zagadnienia pomiarów twardości powłok galwanicznych omówiono ponadto w pracach Lisa [11] oraz Weinerja i Broscha [12].

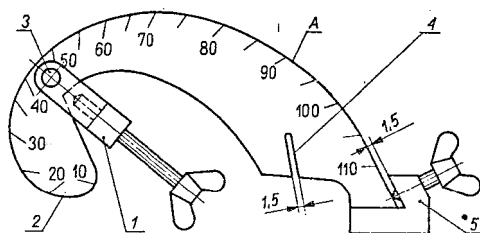
Badanie plastyczności

Miarą plastyczności powłoki galwanicznej jest jej wydłużenie (%), jakiemu może ta powłoka ulec bez pęknięcia. Nie bierze się przy tym pod uwagę siły, która to wydłużenie powoduje.

Badanie plastyczności metodą podstawową (PN-74/H-04629)

Zasada pomiaru plastyczności według metody opracowanej przez Edwardsa [13] polega na umieszczeniu próbki badanej powłoki nałożonej na metalu podłoża na krzywiznie odpowiedniego szablonu, z tym że powłoka zwrócona jest na zewnątrz. Szablon ten ma zmienny, ale zarazem znany promień krzywizny. Następnie obserwuje się przy jakim promieniu krzywizny nastąpiło pęknięcie i oblicza wydłużenie, jakiemu powłoka może ulec. Wydłużenie to jest miarą plastyczności powłoki.

Urządzenie do pomiaru plastyczności przedstawiono na rys. 29-31. Powierzchnia A na szablonie jest powierzchnią o zmiennym promieniu zakrzywienia. Praktyczny zakres pomiaru plastyczności powłok wynosi 0,5–80%. Zmiany promienia krzywizny są naniesione



Rys. 29-31. Szablon do badania plastyczności powłok

1, 5 — klamry ze śrubami mocującymi, 2 — koniec szablonu, 3 — trzpień, 4 — szczelina

na szablon w postaci skali, co 0,5 cm wzdłuż powierzchni A. Szablon wykonuje się ze stali dowolnej jakości według podanego rysunku. Krzywizna A powinna być wykonana z dokładnością $\pm 0,1$ mm. Grubość szablonu wynosi 25 mm. Szablon jest zaopatrzony w śruby mocujące na klamrach, przy czym klamra 2 jest stała, a klamra 1 osadzona wahlwie na wyjmowanym trzpieniu. Szczelina szablonu ułatwia umocowanie końca próbki.

Próbki do pomiaru plastyczności wycina się z blachy miedzianej lub z mosiądzu o wymiarach co najmniej 80×330 mm i o grubości $1,0 \pm 0,12$ mm. Po jednostronnym mechanicz-

nym wypolerowaniu powierzchni próbek do $R_a = 0,04 \mu\text{m}$ wg PN-73/M-04251 zabezpiecza się jednostronnie ich powierzchnię niepolerowaną lakierem chlorokauczukowym. Następnie blachę pokrywa się powłoką galwaniczną, stosując identyczny proces technologiczny jak przy pokrywaniu wyrobu, którego badanie dotyczy. Grubość powłoki powinna być taka jak na wyrobach, z dokładnością do 10%. Następnie z pokrytej blachy wycina się gilotyną trzy jednakowe próbki w postaci pasków o wymiarach 10×280 mm. Paski należy wycinać w odległości co najmniej 25 mm od krawędzi blachy. Z próbek zmywa się dokładnie powłokę lakierową rozpuszczalnikiem organicznym.

Grubość każdej próbki należy zmierzyć mikrometrem z dokładnością do 0,001 cm. Przyjmuje się przeciętną z 10 pomiarów w różnych miejscach. Grubość każdej z próbek w poszczególnych miejscach pomiarów nie może się różnić więcej niż o 5%. Przy wykonywaniu próbek dla każdego rodzaju i danej grubości powłoki oraz każdego rodzaju kąpeli należy sporządzić jeden wycinek blachy, z którego wycina się trzy próbki.

Przed wykonaniem pomiaru plastyczności badaną próbkę wsuwa się jednym z końców w szczelinę szablonu stroną z powłoką w kierunku końca szablonu i zagina do oporu w tym samym miejscu. Po wyjęciu próbki ze szczeliny należy zamocować ją drugim końcem w klamrę 5 stroną z powłoką na zewnątrz. Następnie próbkę zgina się na krzywiznie A aż do końca, po czym zakłada klamrę 1 i umocowuje trzpień. Zagięty koniec próbki zamocowuje się klamrą 1 przez dokręcenie śruby. Po upływie minuty od chwili zamocowania próbki należy na skali odczytać promień krzywizny, przy którym nastąpiło pęknięcie powłoki. Pod uwagę bierze się jedynie pęknięcie przez całą szerokość próbki. Pęknięcia obserwuje się za pomocą lupy powiększającej (8-krotnie).

Plastyczność powłoki

$$\varepsilon = \frac{100g}{2r+g}, \quad \%$$

gdzie: g — całkowita grubość pokrytej taśmy, r — promień krzywizny, przy którym następuje pęknięcie powłoki.

Dokładność oznaczenia powinna wynosić $\pm 0,25\%$.

Plastyczność powłoki podaje się w zaokrągleniu do 0,5%. Jeżeli powłoka nie wykazała pęknięć, na całej płaszczyźnie A szablonu, wówczas podaje się plastyczność powłoki ponad 80%. Jeżeli powłoka wykazała pęknięcia

przy wydłużeniu do 0,5%, wówczas podaje się *plastyczność powłoki do 0,5%*.

Należy zwrócić uwagę, że dokładność pomiarów zależy od dokładności wykonania i wycechowania przyrządu.

Badanie plastyczności metodą przybliżoną lub metodą uproszczoną (PN-74/H-04629)

Przyrząd do badania plastyczności metodą przybliżoną lub metodą uproszczoną ma postać okrągłego trzpienia wykonanego z dowolnej stali o średnicy

$$d = \frac{100g \left(1 - \frac{\varepsilon}{100}\right)}{\varepsilon}, \quad \text{mm}$$

gdzie: g — całkowita grubość próbki z powłoką, mm; ε — plastyczność powłoki, %.

Dokładność średnicy trzpienia wynosi $\pm 0,1$ mm, a jego długość robocza co najmniej 25 mm. Całkowita długość trzpienia jest uzależniona od sposobu jego mocowania.

Próbki do badań przygotowuje się analogicznie jak w metodzie podstawowej z tym, że wymiary wyciętego do badań paska powinny wynosić co najmniej 80×200 mm.

Metoda przybliżona polega na wykonaniu zginania trzech próbek na każdym trzpieniu z kompletu 10 trzpieni i stwierdzeniu, na jakiej najmniejszej średnicy trzpienia nie nastąpiło jeszcze pęknięcie powłoki w trzech badanych próbkach. Za wynik badania tą metodą przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników otrzymanych dla trzech próbek. Gdy wyniki pomiarów wykazują duże różnice, to badanie należy powtórzyć na podwójnej liczbie próbek. Wynik powtórnego badania jest ostateczny.

Metoda uproszczona polega na wykonaniu zginania trzech próbek na trzpieniu o średnicy odpowiadającej najmniejszej dopuszczalnej plastyczności i stwierdzeniu czy powłoka na żadnej ze zginanych próbek nie pękła. Na żadnej z trzech próbek nie powinno wystąpić pęknięcie powłoki na zgięciu, a w przypadku pęknięcia powłoki na którejkolwiek z próbek badanie należy powtórzyć na podwójnej liczbie próbek. Wynik powtórnego badania jest ostateczny.

Badanie plastyczności metodą Rolffa

W ostatnich latach Rolff [14] opracował nową metodę badania plastyczności powłok galwanicznych. Polega ona na działaniu na folię badanej powłoki strumieniem wody o stopniowo wzrastającym ciśnieniu, aż do momentu pęknięcia powłoki. Ciśnienie wody i pojemność czaszy sferycznej wytworzonej pod wpły-

wem działania strumienia wody są podawane za pomocą rejestratora X—Y. Uwzględniając pojemność wytworzonej czaszy, przy której nastąpiło pęknięcie, oblicza się jej wysokość i następnie plastyczność powłoki. Według Rolffa metoda ta umożliwia uzyskiwanie bardziej powtarzalnych wyników niż w przypadku innych stosowanych dotychczas metod badań plastyczności.

Dodatkowe dane na temat badań plastyczności powłok galwanicznych można znaleźć ponadto w literaturze [15, 16].

Badanie ścieralności

Na wyniki badań ścieralności powłok bardzo duży wpływ wywiera sposób wykonania oznaczenia.

Powłoki poddawane badaniom ścieralności powinny wykazywać dobrą przyczepność i nie mogą być kruche.

W przypadku badania ścieralności powłok galwanicznych stosowana jest najczęściej metoda polegająca na ścieraniu poślizgowym. W tym przypadku można stosować ścieranie sukmem lub innym materiałem umieszczonym na bębnie, kole lub taśmie bez końca.

Miarą ścieralności jest w tym przypadku zmierzona utrata masy lub objętości badanej próbki po upływie określonego czasu badania. Miarą ścieralności może być również czas potrzebny do odsłonięcia metalu podłoża w czasie szlifowania przy ściśle określonych rodzajach materiału ściernego, nacisku, szybkości, temperatury i innych czynnikach mogących wpływać na otrzymywane wyniki.

Inny rodzaj badań polega na działaniu materiału ściernego na pochyloną pod kątem 45° badaną powierzchnią, spadającego z określonej wysokości i z określoną prędkością. Próbę prowadzi się aż do pojawienia się — po przetarciu powłoki — metalu podłoża. Miarą ścieralności jest w tym przypadku masa zużytego materiału ściernego w kilogramach.

Często uznawane wyniki badania twardości lub mikrotwardości powłok galwanicznych jako własności współzależne i proporcjonalne do odporności na ścieranie jest niewłaściwe i z gruntu fałszywe. Opinią taką na podstawie przeprowadzonych badań wyraża Weiner [12]. Wynika to stąd, że czynnikiem decydującym o odporności powłoki na ścieranie nie jest jedynie twardość, ale również elastyczność powłoki. Właśnie szczególnie twarde metale mają skłonność do odpryskiwania przy tarcu, co powoduje, że mierzone wartości ścieralności są szczególnie duże.

Weiner [12] stwierdził ponadto, że wyniki uzyskane przy badaniu ścieralności przy uży-

ciu różnych materiałów ściernych luzem zależą w bardzo dużym stopniu od ich wilgotności i w związku z tym musi być ona bardzo dokładnie kontrolowana. Stosowane dotychczas metody badań ścierności są jednak stosunkowo czasochłonne i z tego powodu są niejednokrotnie zastępowane w praktyce niesłusznie metodami badania twardości. W efekcie tego uzyskuje się wyniki niemiarodajne. Wszystkie stosowane dotychczas metody badań ścierności należy traktować raczej jako próby porównujące ścierność badanych powłok ze ściernością powłoki o znanej w danych warunkach próby odporności na ściernie.

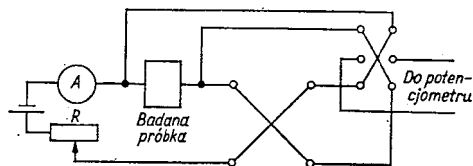
Ponadto metody badania ścierności powłok omówiono w publikacjach Roberta [17], Lorenta [18] oraz Seegera [19].

Badanie własności elektrycznych

Pomiar oporu przejścia

Przy badaniu powłok galwanicznych na części kontaktów elektrycznych wymagane jest określenie elektrycznego oporu przejścia. Jedną z często stosowanych metod pomiaru polega na określeniu oporu przejścia punktowego zetknięcia dwu mosiężnych lub brązowych drutów o średnicy 1 mm, pokrytych badaną powłoką galwaniczną. Druty umieszcza się na krzyż, przy czym za pomocą specjalnego urządzenia można zmieniać obciążenia górnego drutu. Końcówki obu drutów łączy się przez opornik i amperomierz ze źródłem prądu stałego.

Spadek napięcia w miejscu styku, a więc i opór, mierzy się potencjometrem przyłączonym do drugich końców obu drutów.



Rys. 29-32. Schemat układu do pomiaru oporu przejścia

Opór przejścia

$$R_x = \frac{\Delta E}{I}, \quad \text{m}\Omega$$

gdzie: ΔE — spadek napięcia w miejscu styku, mV; I — natężenie prądu w obwodzie, mA.

Dokładną wartość natężenia prądu I (mA)

określa się włączając w obwód znany opór wzorcowy

$$R_x = \frac{\Delta E_x}{I} \quad \text{oraz} \quad I = \frac{\Delta E_w}{R_w}$$

gdzie: E_w — napięcie na zaciskach włączonego oporu; mV; R_w — opór wzorcowy, m Ω .

Tak więc zasada pomiaru tą metodą polega na porównaniu spadku napięcia na oporze wzorcowym (o znanym oporze) ze spadkiem napięcia na oporze mierzonym. Wartość tę oblicza się według wzoru [20]

$$R_x = \frac{\Delta E}{\Delta E_w} R_w$$

Pomiar oporu elektrycznego powłok

Pomiar oporu elektrycznego powłok można wykonywać zarówno na powłoce oddzielonej od podłoża, jak też nie oddzielonej. Metody pomiaru oporu elektrycznego powłok opisali Krugłowa i Wiczesławow [21] dla zakresu $1 \cdot 10^{-5}$ –100 Ω . Metoda ta oparta jest na zasadzie podwójnego mostka elektrycznego. Podobną w wykonaniu metodę opisuje Zimmer [22].

W przypadku pomiaru oporu elektrycznego właściwego powłoki galwanicznej bez podłoża należy zwrócić uwagę na odpowiedni dobór metalu podłoża i na sposób przygotowania jego powierzchni przed nałożeniem powłoki, tak aby możliwe było łatwe zdjęcie powłoki, oraz aby zdjęta powłoka była możliwie nieporowata. Grubość warstwy powinna być nie mniejsza niż 20–30 μm . Ze zdjętej folii wycina się wykrojnikiem próbkę o wymiarach 50×5 mm.

W przypadku pomiaru oporu powłoki galwanicznej bez oddzielania jej od metalu podłoża konieczne jest, aby opór podłoża był większy od oporu powłoki. Osiąga się to albo zmniejszając grubość podłoża, albo też dobierając odpowiednio rodzaj metalu odznaczającego się dużym oporem właściwym. Grubość powłoki w tym przypadku również nie powinna być mniejsza od 20–30 μm . Stosując tę metodę konieczne jest wykonanie dwóch pomiarów, tj. pomiaru oporu elektrycznego podłoża bez powłoki R_0 i sumarycznego oporu podłoża wraz z powłoką R_m .

Opór powłoki

$$R_x = \frac{R_m R_0}{R_0 - R_m}$$

Oba pomiary oporu podłoża z powłoką oraz samego podłoża wykonuje się zgodnie z opisem podanym dla metody pierwszej, polegającej na oznaczaniu oporu powłoki zdjętej z podłoża.

Opór elektryczny właściwy

$$\rho = \frac{R_x s}{l} = \frac{R_x h b}{l}, \quad \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$$

gdzie: R_x — opór mierzony, Ω ; s — poprzeczny przekrój powłoki, mm; h — grubość powłoki, mm; b — szerokość powłoki, mm; l — długość mierzonego odcinka, m.

Metody badań własności elektrycznych powłok galwanicznych omówił Holdt [23].

Metody pomiaru oporu elektrycznego są przedmiotem normalizacji [24, 25].

Badanie lutowności

Rodzaj powłoki, parametry jej osadzania i stan powierzchni powłoki wpływają w dużym stopniu na siłę połączenia dwóch części metodą lutowania. Poszczególne metody badania lutowności różnią się między sobą wykonaniem i interpretacją uzyskiwanych wyników.

Jedną z metod, stosowaną szczególnie do badania lutowności blachy cynowanej w przemyśle angielskim i amerykańskim, polega na pomiarze rozplywu lutowia. Metoda ta opracowana w Tin Research Institute w Anglii [26] polega na umieszczeniu pasków blachy o znormalizowanych wymiarach w odpowiednim uchwycie, naniesieniu na ich powierzchnię obojętnego płynu lutowniczego (alkoholowy roztwór kalafonii) i umieszczeniu znormalizowanego kawałka lutowia. Badany pasek blachy następnie ogrzewany jest w odpowiednim urządzeniu do temp. 250°C przez 35 s. Po ochłodzeniu próbki mierzy się powierzchnię, jaką na blasze zajęło stopione lutowie planimetrem lub przez projekcję obrotu na papier milimetry. Lutowność powierzchni jest tym lepsza, im bardziej rozplywa się po niej stopione lutowie.

Dwie metody jakościowego badania lutowności powierzchni podaje PN-60/T-04550 Elementy urządzeń elektronicznych. Metody badań odporności klimatycznej i mechanicznej. Metody te polegają na

- 1) zanurzeniu w stopionym lutowiu w ściśle znormalizowanych warunkach,
- 2) lutowaniu lutownicą.

W obu przypadkach siłę połączenia dwóch części łączonych przez lutowanie sprawdza

się przez odrywanie ich od siebie. W związku z tym, że próby te umożliwiają jedynie stwierdzenie czy lutowność jest w danym przypadku dobra czy zła, należy je wykonywać na możliwie jak największej liczbie próbek.

Metody badania lutowności oraz ich przydatność do poszczególnych zastosowań są omówione w wielu publikacjach [27—29]. Rudzki i Żak opracowali metodę badania lutowności chromianowanych powłok cynkowych [30].

Literatura

1. DIN 50960 Korrosionsschutz. Galvanische Überzüge. Kurzzeichen, Schichtdicken. Allgemeine Richtlinien.
2. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А.: Методы исследования электроосаждения металлов. Москва, АН СССР 1960.
3. Glayman J.: *J. Electrochem. Soc.* 1966, 113, 302.
4. Lohnmeyer S.: *Metalloberfläche* 1976, 30, 583.
5. Lohnmeyer S.: *Metalloberfläche* 1977, 31, 28, 74.
6. Chocianowicz-Biestkowska T.: *Prace IMP* 1959, 8 (27) 35.
7. Pecetto P. F.: *Galvano-Technica* 1973, 24, 21.
8. Whitehouse D. J.: *Measurement and Control* 1975, 8, 147.
9. Rubert M. P.: *Ind. Finishing (London)* 1973, 25, 4.
10. Gabe D. R.: *Metallurgia* 1965, 72 (429) 47.
11. Lis A.: *Btül. IMP* 1971, 17, 12.
12. Weiner R., Brosch E.: *Metalloberfläche* 1959, 10, 164.
13. Edwards J.: *Bull. Inst. Met. Finishing* 1957, 8 (4) 101.
14. Rolff R.: *Metalloberfläche* 1978, 32, 537.
15. Rolff R.: *Oberfläche-Surface* 1969, 10, 87.
16. Cashmore S. D., Fellows R. V.: *Galvano* 1965, 337, 117.
17. Roberts A. G.: *ASTM Bull.* 1960, 244, 48.
18. Lorent M.: *Product Finishing* 1960, 13, 95.
19. Seeger J.: *Mitt Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung* 1963, 11, 179.
20. Socha J., Żak T.: *Prace IMP* 1967 (56) 1.
21. Кругльова Е. Г., Вечеславов П. В.: Контроль гальванических ванн и покрытий. Москва, Машиз 1961.
22. Zimmer W.: *Elektrte* 1960, 8 (8) 278.
23. Holdt A.: *Galvanotechnik* 1969, 60, 358.
24. Jones R. A.: *J. Research Nat. Bur. Standards* 1968, 8, 9.
25. ISO DIS 4524/7 Metallic coatings. Assessment of electrodeposited gold and gold alloy coatings. Part 7: Determination of sheet resistivity.
26. Harding W. B.: *Plating* 1965, 52, 971.
27. Bader W. G., Behr R. G.: *Plating* 1973, 60, 242.
28. Long J. B.: *Electrochem. Soc.* 1975, 122, 25.
29. Mohler J. B.: *Metal Finishing* 1975, 71, 65.
30. Rudzki J., Żak T.: *Prace IMP* 1965, 13 (48).

Rozdział 30

Badania korozyjne

prof. dr inż. Tadeusz Biestek

a. Cel prowadzenia badań korozyjnych	589
b. Klasyfikacja metod badań odporności korozyjnej powłok galwanicznych	590
c. Czynniki wpływające na wyniki badań korozyjnych	590
d. Ogólne zasady przeprowadzania badań odporności korozyjnej	591
e. Badania korozji laboratoryjne — przyspieszone	593
f. Badania korozji atmosferycznej (badania polowe)	599
g. Badania korozyjne w warunkach użytkowania i magazynowania	600
h. Normalizacja metod badań korozji	600
i. Relacja między wynikami przyspieszonych badań laboratoryjnych i wynikami badań w naturalnych warunkach korozji atmosferycznej	600
Literatura	603

a. Cel prowadzenia badań korozyjnych

Odporność korozyjna jest własnością, która przede wszystkim decyduje o przydatności powłok do ochrony przed korozją w przewidywanych dla nich warunkach użytkowania.

Badania odporności korozyjnej odgrywają ważną rolę zarówno w dziedzinie prac badawczych o znaczeniu podstawowym, jak i w ulepszaniu produkcji oraz kontroli produkcji. Mogą one mieć charakter jakościowy lub ilościowy.

Ogólnie biorąc, badania korozyjne zarówno powłok ochronnych, jak i metali polegają na poddawaniu próbek działaniu mniej lub bardziej złożonego naturalnego lub sztucznego środowiska korozyjnego, którego składniki oddziałują chemicznie, elektrochemicznie i mechanicznie na metal lub powłokę ochronną.

Próbki do badań mają postać płytek lub blaszek. Badania można przeprowadzać również na gotowych wyrobach pokrytych lub nie pokrytych powłokami ochronnymi.

Postęp reakcji wywołujących korozję i zakończenie badań określane są ustalonymi dla każdego rodzaju badań specyficznymi kryteriami. Stosowane kryteria mogą się opierać na prostej obserwacji wzrokowej lub na po-

miarze zmian własności tworzywa lub powłoki.

Badania odporności korozyjnej prowadzi się — w zależności od przeznaczenia powłok ochronnych lub metalu — w celu

1) uzyskania danych o zachowaniu się metalu lub powłoki ochronnej na metalu i oznaczeniu ich odporności w czasie dla ściśle określonego środowiska korozyjnego,

2) porównania odporności korozyjnej dwóch lub więcej metali, lub powłok ochronnych na metalach w określonych warunkach korozyjnych (próba porównawcza),

3) określenia rodzajów środowisk korozyjnych odpowiednich do zastosowania danego metalu lub powłoki,

4) określenia szybkości korodowania i w wyniku tego najbardziej ekonomicznej grubości powłoki ochronnej dla konkretnych zastosowań,

5) ustalenia zależności między wynikami badań korozyjnych prowadzonych w warunkach laboratoryjnych (próby przyspieszone) i w naturalnych warunkach atmosferycznych lub użytkowania (próby długotrwałe),

6) zbadania czy dany metal lub powłoka ochronna odpowiadają przewidzianym dla nich warunkom odbioru (próba kontrolno-od-

biorcza), lub dla kontroli przebiegu procesu technologicznego.

Stworzenie uniwersalnej metody badań korozyjnych byłoby niecelowe, jeżeli w ogóle mogłoby być możliwe. Metoda taka byłaby bardzo złożona w wykonaniu, kosztowna i pomimo to nie rozwiązałaby wszystkich występujących w praktyce zagadnień korozji.

Każda metoda badań korozji powinna odpowiadać na postawione pytanie w sposób najszybszy i najprostszy oraz umożliwiać ścisłą kontrolę wszystkich czynników wpływających na szybkość korozji. Jedynie przy zachowaniu tych warunków istnieje możliwość otrzymywania wyników powtarzalnych i porównywalnych, przy czym wymagane jest stosowanie jak najprostszych metod badań.

b. Klasyfikacja metod badań odporności korozyjnej powłok galwanicznych

Ogólną klasyfikację metod badań korozyjnych powłok metalowych podano w tabl. 30-1.

c. Czynniki wpływające na wyniki badań korozyjnych

Czynniki korozyjne występujące zarówno w naturalnych jak i sztucznych środowiskach korozyjnych, decydujące o przebiegu i szybkości korozji, można podzielić na dwie zasadnicze grupy

1. Czynniki wynikające z własności charakterystycznych metali nie pokrytych lub metali pokrytych powłokami ochronnymi — rodzaj metalu lub powłoki, dodatkowa obróbka powierzchniowa, stopień gładkości powierzchni, naprężenia własne, rodzaj i kształt badanych próbek lub wyrobów oraz — wyłącznie w odniesieniu do powłok — sposób przygotowania metalu podłoża przed osadzeniem powłoki, grubość, równomierność, porowatość, jednorodność powłoki i sposób jej osadzenia.

2. Czynniki wynikające z własności środowiska korozyjnego — temperatura, wilgotność, częstość zmian temperatury i wilgotności, jakościowy i ilościowy skład chemiczny

Tablica 30-1. Podział metod badań korozji powłok metalowych

Badania laboratoryjne — przyspieszone	w atmosferach kontrolowanych	przyspieszone klimatyczne (tj. badania w stałej temperaturze i wilgotności lub badania w zmiennej temperaturze i wilgotności) w wilgotnej atmosferze zawierającej gazy agresywne (np. dwutlenek siarki, siarkowodór) w parach kwasów w komorze tlenowej
	w mgłach roztworów	w obojętnej mgłę solnej w kwaśnej mgłę solnej w kwaśnej mgłę solnej z dodatkiem chlorku miedziowego (metoda CASS) w mgłach innych roztworów
	polegające na zanurzeniu w roztworach	zanurzenie ciągłe zanurzenie przemienne (zanurzanie i wynurzanie)
	metodą Corrodokote	
Badania w naturalnych środowiskach atmosferycznym — polowe	elektrochemiczne	
	w warunkach całkowitego osłonięcia (pod gołym niebem)	
	w warunkach częściowego osłonięcia (wiaty, zadaszenia)	
Badania w warunkach magazynowania	w warunkach całkowitego osłonięcia (budka Stevensona)	
	bez opakowań lub w opakowaniach	
Badania w warunkach użytkowania (badania eksploatacyjne)		

środowiska korozyjnego oddziałującego na badane próbki, zabezpieczenia powierzchni badanych próbek, naprężenia zewnętrzne, tarcie, bezpośrednie zetknięcie badanych próbek z innymi metalami lub tworzywami mogącymi wpływać na przyspieszenie korozji, zmiany stanu faz środowiska korozyjnego powstającego w zetknięciu z powierzchnią badanych próbek, ruch próbki względem środowiska korozyjnego, jego szybkość i charakter.

W czasie wykonywania badań korozyjnych należy każdorazowo uwzględnić wszystkie rodzaje czynników korozyjnych występujących w środowiskach, w których przeprowadzane są badania i które mogą wpływać na przebieg i szybkość korozji oraz jej intensywność.

d. Ogólne zasady przeprowadzania badań odporności korozyjnej

Przygotowanie próbek do badań korozyjnych

Badania odporności korozyjnej można przeprowadzać na gotowych wyrobach oraz na ich częściach, na próbkach wykonanych z badanych metali, pokrytych lub nie pokrytych badanymi powłokami ochronnymi. W ostatnim przypadku najczęściej stosowane są blaszki prostokątne o wymiarach nie mniejszych niż $40 \times 50 \times 1$ mm. Najlepiej jest stosować blaszki o wymiarach $50 \times 100 \times 2$ mm. Próbki powinny być równe, a powierzchnia ich musi być gładka.

Liczba próbek jednego rodzaju, pobranych do prób dla celów badawczych, nie może być mniejsza niż trzy, a w przypadku prowadzenia prób dla celów kontrolnych liczba próbek powinna być dostosowana do norm lub warunków odbioru dla poszczególnych wyrobów lub też ustalają ją między sobą producent i odbiorca. Liczba ta, w przypadku prób odbiorczych, powinna stanowić co najmniej 3—5% ogólnej liczby wyrobów lub ich części, znajdujących się w danej partii, i nie może być mniejsza niż trzy. Wyroby przeznaczone do badań wybiera się w sposób losowy.

Dla odróżnienia między sobą próbki znakuje się ołówkiem elektrycznym, przez wytrawienie lub barwienie odpowiednimi odczynnikami albo lakierami, albo też przez naciśnięcie ich brzegów lub wybijanie numerów. Miejsca znakowania zabezpiecza się odpowiednim lakierem, woskiem lub parafiną. Znakowanie należy wykonywać w pobliżu krawędzi próbek.

W przypadku prowadzenia prób porów-

nawczych zalecane jest stosowanie próbek kontrolnych wykonanych z metali pokrytych powłokami o znanej lub wymaganej dla danych warunków badań odporności korozyjnej.

Użycie próbek kontrolnych daje możliwość

1) porównania odporności korozyjnej metali lub powłok ochronnych będących przedmiotem badań z odpornością korozyjną metali lub powłok, których odporność w danych warunkach jest znana;

2) kontroli wpływu poszczególnych czynników korozyjnych i ich zmian w różnych seriach badań prowadzonych w różnych miejscach lub w różnych okresach.

Przed rozpoczęciem badań z powierzchni próbek usuwa się smary oraz inne zanieczyszczenia (wyjątkiem jest w tym przypadku badanie wpływu dodatkowych zabezpieczeń olejami lub smarami), a krawędzie próbek i otwory oraz miejsca znakowania próbek zabezpiecza się zgodnie ze wskazaniami podanymi w PN-70/H-04600.

Sposób przygotowania próbek powłok galwanicznych do badań korozyjnych podał Moehler [1].

Sposób umieszczania próbek w czasie badań

Przy umieszczaniu próbek w czasie badań należy zachować następujące warunki:

Próbki powinny być równomiernie zetknięte ze środowiskiem korozyjnym, całkowicie odizolowane od siebie oraz od innych części metalowych. Powierzchnia zetknięcia próbek z uchwytem lub zawieszek do umocowywania próbek w czasie badań musi być możliwie jak najmniejsza, przy czym tworzywa stosowane jako materiały na uchwyty nie mogą wpływać korozyjnie na badane metale i powłoki. Produkty korozji, skondensowana para wodna lub roztwory, nie mogą służyć z jednych próbek na inne. Kąt pochylenia przy trwałym zamocowaniu próbek musi być zgodny z wymaganiami warunków prowadzenia badań.

Kontrola czynników wywierających wpływ na wyniki badań

W czasie trwania badań korozyjnych prowadzi się stałą i systematyczną kontrolę czynników korozyjnych występujących w danym środowisku korozyjnym, w którym prowadzone są badania.

Rodzaje czynników korozyjnych, które należy poddawać kontroli w czasie badań, w zależności od rodzaju tych badań podano w tabl. 30-2.

Tablica 30-2. Rodzaje czynników korozyjnych kontrolowanych w przypadku różnych rodzajów badań korozyjnych

Rodzaj badań	Rodzaj kontrolowanych czynników korozyjnych			
	tempera- tura	wilgot- ność	rodzaje i stężenia zanieczyszczeń atmosfery substancjami chemicznymi	inne
Laboratoryjne przyspieszone	+	+	+	skład roztworu stosowanego do badań pH roztworu intensywność rozpylania mgły
Polowe — korozja atmosferyczna	++	++	++	opady atmosferyczne nasłonecznienie zanieczyszczenia atmosfery substancjami gazowymi, pyłem, kurzem, sadzą z oznaczeniem zawartości substancji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych kierunek i siła wiatrów
Korozja w warunkach użytkowania i magazynowania	++	++	++	rodzaje oraz stężenia substancji gazowych i ciekłych mogących wywoływać stałe lub okresowe działanie oraz częstotliwość ich oddziaływania zanieczyszczenia atmosfery pyłem i kurzem nasłonecznienie opady atmosferyczne

+ czynniki regulowane zgodnie z parametrami podanymi dla określonej próby laboratoryjnej
++ czynniki kontrolowane stale lub okresowo — wilgotność i temperatura — konwencjonalnie stosowanymi metodami, zanieczyszczenia atmosfery przez wykonywanie odpowiednich analiz chemicznych

Oczyszczanie powierzchni próbek po badaniach korozyjnych [2]

W przypadkach przewidzianych w poszczególnych metodach badań, lub gdy wymagają tego względy praktyczne, po zakończeniu badań powierzchnie próbek oczyszcza się, przemywając bieżącą wodą, po czym produkty korozji usuwa mechanicznie, chemicznie lub elektrochemicznie i ponownie płucze i suszy (PN-70/H-04600).

Obserwacje w czasie prób i po ich zakończeniu

Obserwację badanych wyrobów lub próbek w celu kontroli przebiegu korozji prowadzi się zarówno w czasie badań w określonych odstępach czasu lub między poszczególnymi cyklami, jak i po całkowitym zakończeniu prób.

Spostrzeżone w czasie obserwacji zmiany odnotowuje się, stosując przy tym odpowiednie skróty dla zmniejszenia objętości prowadzonych notatek.

Przy dokonywaniu obserwacji powierzchni próbek zasadniczo nie bierze się pod uwagę powierzchni położonej 5 mm od krawędzi próbki oraz od miejsc uchwytów, zawieszek próbek i otworów.

Bardzo korzystne jest wykonywanie w czasie prób i po ich zakończeniu zdjęć fotograficznych powierzchni badanych próbek.

W czasie dokonywania obserwacji próbki można dotykać jedynie w rękawiczkach bawełnianych lub gumowych, albo pincetą.

Najbardziej pożądaną jest, aby obserwacje i ocena zmian korozyjnych były przeprowadzane zawsze przez jedną i tę samą osobę.

Metody i kryteria oceny korozji

Przy ocenie zmian korozyjnych na próbkach pokrytych powłokami ochronnymi należy rozróżnić korozję metalu podłoża oraz korozję metalu powłoki.

Istnieją następujące metody oceny zmian korozyjnych:

1) oględziny makro- i mikroskopowe połączone z opisem stanu powierzchni próbek z uwzględnieniem zmian barwy i połysku powierzchni, rodzaju punktów i plam korozji, odprysków i złuszczeń powłoki;

2) liczenie punktów i plam korozji, pomiar ich średnicy i głębokości;

3) określenie procentu skorodowanej powierzchni.

W przypadku oględzin makroskopowych przyjmuje się następujące kryteria oceny (podane przykładowo):

1) czas (godziny, cykle, dni, miesiące lub lata) do ukazania się pierwszych np. pięciu punktów korozji metalu podłoża o określonej wielkości, wżerów lub punktów korozji o

określonej średnicy lub głębokości, korozji na określonej procentowo powierzchni próbki (np. 5%/);

2) procentowy stopień skorodowania powierzchni lub liczba punktów lub plam korozji na określonej (lub na całej) powierzchni próbki po upływie określonego czasu badań (np. 30 dni).

Różnice w odporności korozyjnej próbek różnego rodzaju można ustalić między innymi przez określenie różnicy czasu, jaki upływa do chwili pojawienia się pierwszych śladów korozji.

Metody oceny zmian korozyjnych powłok metalowych podaje PN-67/H-04633. Bliższe omówienie metod i kryteriów oceny korozji podali Champion [3], Bartoń i Smrček [4] oraz Ailor [5].

e. Badania korozji laboratoryjne — przyspieszone

Dobór rodzaju badań

Badania przyspieszone są prowadzone w tak dobranych warunkach laboratoryjnych, aby proces korozji przebiegał szybciej niż w warunkach naturalnych. Stosowanie czynników przyspieszających korozję należy utrzymywać w takich granicach, aby nie ulegał zmianie sam charakter procesu korozji. Przyspieszenie korozji osiąga się zwykle przez zwiększenie intensywności działania czynników wywołujących korozję.

Jedną z najpoważniejszych i najczęstszych przyczyn niewłaściwego stosowania poszczególnych przyspieszonych prób korozyjnych jest przypisywanie im własności metod uniwersalnych, które mogą być stosowane z tym samym efektem do wszystkich rodzajów metali lub powłok i których wyniki można następnie odnosić do wszystkich rodzajów środowisk korozyjnych. Tego rodzaju opinia jest z gruntu fałszywa i daje w efekcie wprost fatalne skutki.

Przy wyborze lub opracowywaniu metod badań korozyjnych należy się kierować następującymi wytycznymi:

1) metoda powinna dawać wyniki powtarzalne,

2) wykonanie badań powinno być jak najprostsze,

3) należy stosować jak najmniejszą liczbę parametrów mogących powodować rozbieżności wyników,

4) metoda oraz stosowana aparatura powinny zapewniać dokładną regulację i kontrolę wszystkich czynników mających wpływ

na przebieg i szybkość przebiegu procesów korozyjnych,

5) metoda powinna zawierać odpowiednio dobrany i dokładnie ustalony sposób oceny zmian korozyjnych,

6) próba powinna być szybka w wykonaniu,

7) w przypadku badań porównawczych z korozją atmosferyczną wyniki otrzymywane metodą przyspieszoną powinny mieć ustaloną relację oraz odpowiednią korelację z wynikami badań w warunkach naturalnych,

8) do kontroli produkcji stosować należy tylko metody znormalizowane.

Wiele szczegółowych uwag dotyczących przydatności i doboru metod badań korozji podają La Que [6] i Biestek [7, 8].

Przebieg prób

Aparatura do przeprowadzania prób odporności korozyjnej powinna być dostosowana do poszczególnych rodzajów badań. Tworzywo do konstrukcji aparatury musi być odporne na działanie środowiska korozyjnego, a równocześnie nie może samo wpływać na przebieg korozji. Aparatura powinna być zaopatrzona w urządzenia zapewniające kontrolę temperatury, wilgotności i ewentualnie innych parametrów, których kontrola jest przewidziana w poszczególnych próbach. Przegląd różnych typów komór stosowanych do badań korozyjnych można znaleźć w oddzielnych publikacjach [9–12].

Należy ściśle przestrzegać, aby rodzaj i stężenie stosowanych substancji odpowiadały dokładnie przepisom podanym dla poszczególnych prób.

W pomieszczeniu, w którym znajduje się aparatura do badań korozyjnych, powinna być atmosfera czysta, temperatura w granicach 20–25°C, a wilgotność powietrza utrzymana w stałych granicach (np. ok. 60–70% wilgotności względnej).

Aparaty do badań ustawia się tak, względnie oddziela od siebie, aby nie zachodziła możliwość wpływu jednego środowiska na próbki badane w innym środowisku.

Próbki poza komorą powinny znajdować się w atmosferze całkowicie czystej.

Próby wykonywane są bez przerw w ustalonych dla danej próby czasie oraz w ustalonych cyklach. Czas trwania prób ustala się w zależności od podanego sposobu badania oraz od przyjętych kryteriów oceny zmian korozyjnych. Dla prób kontrolnych czas trwania powinien być podany w normach dla danego wyrobu i nie powinien przekraczać w zasadzie 700 h.

Ogólne wytyczne prowadzenia badań korozyjnych laboratoryjnych podaje PN-70/HI-04600.

Podział metod badań przyspieszonych

Podział stosowanych obecnie przyspieszonych metod badań korozyjnych jest trudny ze względu na możliwości stosowania bardzo dużych zmian w wykonaniu poszczególnych prób oraz możliwości łączenia wpływu różnorodnych czynników korozyjnych w tej samej próbie.

Badania klimatyczne przyspieszone

Badania klimatyczne przyspieszone mają, jako jedno z najważniejszych zadań, odtworzenie działania czynników występujących w naturze, a szczególnie czynników klimatycznych. Czynniki te występują stosunkowo najczęściej w warunkach użytkowania metali i powłok ochronnych, niemniej jednak zarówno ich rodzaj jak i intensywność działania ulegają bardzo znacznym zmianom. Odtworzenie i uwzględnienie w badaniach laboratoryjnych wszystkich zmian występujących w naturze jest więc niemożliwe, tym bardziej że warunki istniejące w różnych rodzajach klimatów (np. tropikalny, morski itp.) oraz w poszczególnych porach roku są zróżnicowane.

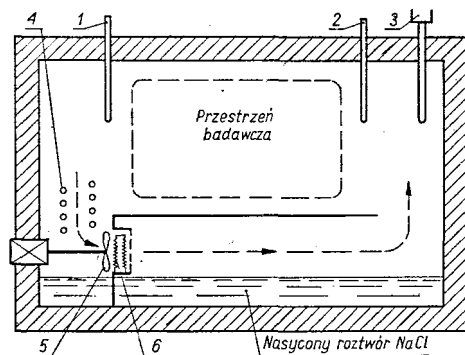
Jedynymi agresywnymi czynnikami korozyjnymi w badaniach klimatycznych w wilgotnej atmosferze są zmiany temperatury i wilgotności oraz spowodowana nimi kondensacja pary wodnej na powierzchni badanych próbek, a także tlen z powietrza. Kondensację pary wodnej uzyskuje się przez

- 1) stałe utrzymywanie żądanej wilgotności,
- 2) zmiany temperatury i związane z tym zmiany wilgotności w komorze, powodujące kondensację pary wodnej,
- 3) doprowadzanie do komory pary wodnej.

Badania klimatyczne w czystej wilgotnej atmosferze mogą być prowadzone w stałej temperaturze i przy niezmiennej wilgotności oraz przy okresowo zmienianych tych parametrach.

W przypadku badań w warunkach stałej wilgotności i stałej temperatury badane próbki lub wyroby umieszcza się w komorach, w których znajdują się nasycone roztwory soli. Rodzaj stosowanej soli zależy od wymaganej aktualnie wilgotności w komorze.

Schemat konstrukcji komory do badań w warunkach stałej wilgotności przedstawiono na rys. 30-1. Rodzaje soli, jakie należy stosować w zależności od wymaganej wilgotności atmosfery, podane są w podręczniku Biestka i Sękowskiego [4].



Rys. 30-1. Konstrukcja komory klimatycznej, w której utrzymuje się stałą wartość wilgotności względnej powietrza przez wykorzystanie nasyconego roztworu odpowiedniej soli (wg J. Brożyny)
1 — termometr wilgotny psychrometru, 2 — termometr suchy psychrometru Fronde'a, 3 — termometr termostatu, 4 — oziębiacz powietrza do temperatury nie niższej niż 14°C, 5 — wentylator, 6 — grzejniki podgrzewające powietrze

Metody prowadzenia badań klimatycznych opisane w literaturze oraz w normach różnią się między sobą w niektórych opisach, pomimo dokonania w ostatnich latach poważnych osiągnięć w zakresie ich normalizacji w skali międzynarodowej (zalecenia IEC¹⁾ i RWPG).

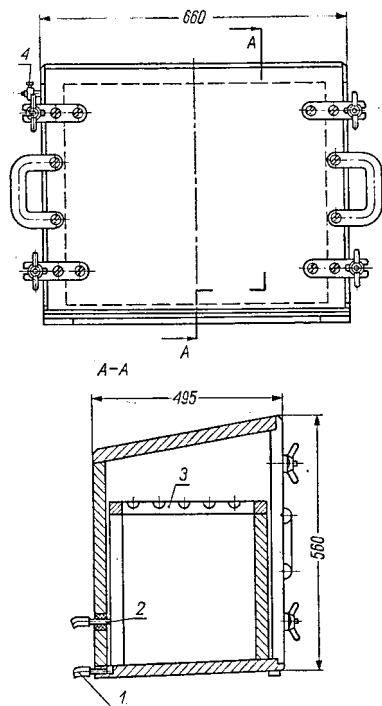
Czas trwania badań jest na ogół uzależniony od rodzaju badanych wyrobów i urządzeń oraz od przewidywanych warunków ich użytkowania; najczęściej są to 2, 7, 14, 21 i 56 dni.

Do badań w warunkach okresowo zmienianych i wilgotności stosowane są specjalne urządzenia (tzw. komory klimatyzacyjne lub komory tropikalne) umożliwiające uzyskiwanie zmian temperatury i wilgotności w szerokich zakresach oraz ich automatyczną regulację.

Według jednej z metod zwiększenie wilgotności w komorze badawczej uzyskuje się przez doprowadzanie do niej pary wodnej przez 30 min. Następnie komorę zamyka się i przez dalsze 90 min nie doprowadza pary wodnej, po czym komorę otwiera i pozostawia w niej badane próbki w celu wyschnięcia. Cykl taki powtarza się dwukrotnie w ciągu doby. Budowę komory do badań w wilgotnej atmosferze z doprowadzeniem z zewnątrz pary wodnej przedstawiono na rys. 30-2.

Badania klimatyczne w zastosowaniu ich do oceny własności ochronnych powłok gal-

¹⁾ IEC — International Electrotechnical Commission.



Rys. 30-2. Komora do badań w wilgotnej atmosferze z doprowadzeniem z zewnątrz pary wodnej
1 — przewód dopływowy, 2 — przewód odpływowy, 3 — statyw na próbki, 4 — zawór gazowy

wanicznych oraz odporności korozyjnej metali są stosunkowo bardzo łagodne i w związku z tym bardzo długotrwałe. Z przeprowadzonych badań wynika, że próby w komorze klimatycznej z okresowymi zmianami temperatury i wilgotności są bardziej długotrwałe niż badania w naturalnych warunkach klimatu tropikalnego (w odniesieniu do metalowych powłok galwanicznych). Próby te mogą być stosowane jedynie do stwierdzenia wpływu wilgotnej atmosfery na powierzchniowe zmiany metalu powłoki lub do oceny własności ochronnych powłok chromianowych lub fosforanowych, osadzonych na metalach i powłokach metalowych, jednak należy się liczyć ze stosunkowo długim czasem trwania tych prób.

W Polsce metoda badań klimatycznych w czystej wilgotnej atmosferze do oceny własności powłok galwanicznych nie jest znormalizowana. Istnieją natomiast odpowiednie normy dotyczące badań wyrobów i urządzeń przemysłu elektrotechnicznego, elektronicznego, optycznego oraz urządzeń przeznaczonych do eksploatacji na statkach morskich — przepis *PRS*¹⁾.

Badania w atmosferach kontrolowanych

Badania w atmosferach kontrolowanych polegają na poddawaniu badanych wyrobów działaniu atmosfery zanieczyszczonej dodatkowo innymi substancjami chemicznymi przyspieszającymi procesy korozji. Badania te prowadzone są przy zwiększonej i stałej wilgotności oraz zazwyczaj w podwyższonej temperaturze.

Najbardziej typowym i najczęściej stosowanym rodzajem badań są badania w wilgotnej atmosferze zanieczyszczonej dwutlenkiem siarki.

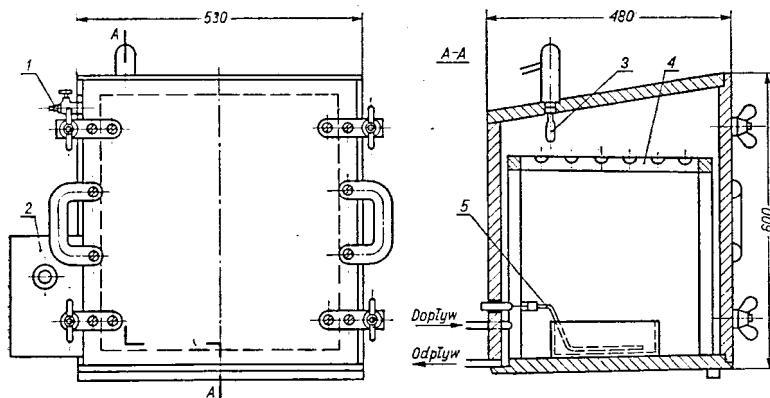
Według PN-66/H-04636 próbki umieszcza się w komorze, w której stężenie dwutlenku siarki wynosi 0,5%, wilgotność względna — utrzymywana wskutek ogrzewania wody znajdującej się w zbiorniku umieszczonym na dnie komory — co najmniej 95%, a temperatura — $37 \pm 5^\circ\text{C}$. Cykl próby wynosi 5 h przetrzymywania próbek w podanych warunkach oraz 19 h schnięcia na wolnym powietrzu w temperaturze otoczenia. Dwutlenek siarki może być doprowadzany w odmierzonych ilościach z zewnątrz lub też wywiązywany wewnątrz komory przez działanie kwasem siarkowym na ściśle określoną ilość, np. siarczyny sodowej. Komorę do badań korozyjnych w atmosferze dwutlenku siarki przedstawiono na rys. 30-3. Przydatność badań w atmosferze dwutlenku siarki omówiono w kilku publikacjach [13—17].

Badania w wilgotnej atmosferze zawierającej siarkowodor są stosowane najczęściej do określania własności ochronnych powłok chromianowych na srebrze, miedzi i mosiądzu.

Podczas badań powłok chromianowych na powłokach elektrolitycznych srebrnych Biesiek [18] stosował atmosferę zawierającą 0,1% siarkowodoru, przy wilgotności względnej 94%, w temp. 20—23°C. Dettner [19] w tym samym celu stosował atmosferę zawierającą 0,2% obj. dwutlenku siarki i 0,002% siarkowodoru, natomiast Burkhardt i Schlegel [20] atmosferę zawierającą 0,05% amoniaku oraz 0,1% siarkowodoru przy wilgotności względnej 60—70%.

Do badań w wilgotnej atmosferze zawierającej siarkowodor zalicza się również tzw. *próbę tioacetamidową* — *próbę TAA* (ISO 4538-1978). W Polsce istnieje odpowiednia norma dotycząca tej próby: PN-84/H-04615. Badania tą metodą prowadzi się w atmosferze zawierającej siarkowodor emitowany z tioacetamidu w komorze, w której wilgotność

¹⁾ PRS — Polski Rejestr Statków.



Rys. 30-3. Schemat komory do badań w atmosferze dwutlenku siarki przy zwiększonej wilgotności oraz w podwyższonej temperaturze

1 — zawór gazowy, 2 — obudowa przekaźnika rtęciowego, 3 — termometr stykowy, 4 — statyw na próbki, 5 — grzałka

względna wynosi 75% (utrzymywana przy pomocy nasyconego roztworu zawierającego trzy części octanu sodowego $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczonego w jednej części wody), a temp. $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Metoda ta znajduje zastosowanie do badań powłok z metali szlachetnych, a zwłaszcza do badań mających na celu określenie odporności powłok, np. chromianowych na powłokach srebrnych, na pokrywanie się nalotami.

Badania w mgłach roztworów

Jednymi z najczęściej stosowanych do dnia dzisiejszego metod przyspieszonych są metody badań w mgłach roztworów, a wśród nich metoda badań w mgle solnej, która jest stosowana już od kilkudziesięciu lat zarówno do badania odporności korozyjnej metali, jak i powłok ochronnych.

Badania w mgle solnej polegają na umieszczeniu badanych próbek w komorze (zwanej

najczęściej komorą solną), w której jest rozpylany bez przerwy, lub okresowo, roztwór chlorku sodowego w wodzie destylowanej (najczęściej 5- lub 20-proc.). Dokładne warunki wykonania badań (temperatura i wilgotność w komorze, szybkość zbierania się mgły, stężenie i pH rozpylanej solanki, sposób natryskiwania itp.) są znormalizowane.

Badania w mgle solnej w zależności od rodzaju badanych powłok i celu przeprowadzanych badań mogą być stosowane w czterech zasadniczych modyfikacjach, jako

- 1) badania w obojętnej mgle solnej (NSS),
- 2) badania w kwaśnej mgle solnej (ASS),
- 3) badania w roztworze CASS (CASS),
- 4) badania w roztworze HASS [22] dotychczas nie znormalizowane.

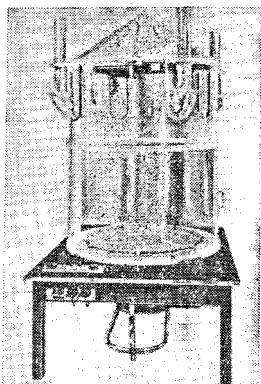
Składy roztworów stosowanych do badań oraz temperaturę w komorze w czasie badań metodami NSS, ASS i CASS podano w tabl. 30-3.

Tablica 30-3. Roztwory stosowane do badań w mgle solnej (wg PN i ISO)

Rodzaj roztworu	Skład roztworu g/l	pH roz- tworu	Tempe- ratura w komo- rze °C	Numer normy
obojętnea mgła solna (NSS)	NaCl 50 ± 5	6,5—7,2	35 ± 2	PN-76/H-04603 ISO-3768-1976
kwaśna mgła solna (ASS)	NaCl 50 ± 5 CH_3COOH lodowaty — ok. 1% — do uzyskania wymaganego pH roztworu	3,1—3,3	35 ± 2	PN-76/H-04624 ISO-3769-1976
(CASS)	NaCl 50 ± 5 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,26 \pm 0,02$ CH_3COOH lodowaty — do uzyskania wymaganego pH roztworu	3,1—3,3	50 ± 2	PN-77/H-04634 ISO-3770-1976

Szybkość zbierania mgły powinna wynosić 1–2 ml/h na poziomej powierzchni komory wynoszącej 80 cm², w czasie 24 h. Roztwór rozpyla się w sposób ciągły w cyklach po 6 lub 24 h.

Konstrukcję komory solnej opracowanej w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej przedstawiono na rys. 30-5, a na rys. 30-4 komorę do badań w mgłach roztworów w wilgotnej atmosferze i w atmosferach gazowych (pojemność 1000 l), firmy Huber, Szwajcaria



Rys. 30-4. Komora do badań w mgłach roztworów w wilgotnej atmosferze i w atmosferach gazowych (pojemność 1000 l), firmy Huber, Szwajcaria

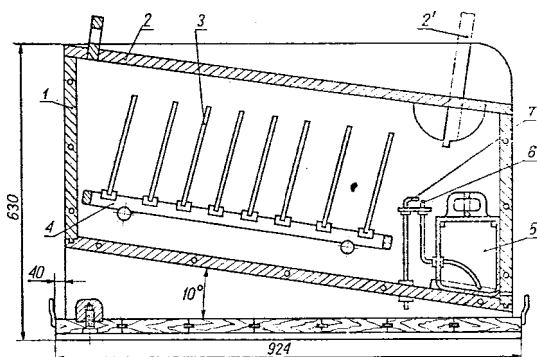
Próba w obojętnej mgle solnej stosowana jest najczęściej jako względnie szybka próba porównawcza lub odbiorcza. Jednak, szczególnie w ostatnich latach, możliwość jej stosowania oraz interpretacja uzyskiwanych wyników napotykają na silną krytykę fachowców.

Modyfikacja metody badań w mgle solnej, tzw. *metoda CASS* (PN-77/H-04634), polega na rozpylaniu 5-proc. roztworu chlorku sodowego z dodatkiem 0,26 g chlorku miedziowego $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz takiej ilości (ok. 1%) kwasu octowego lodowatego, która jest niezbędna do uzyskania pH roztworu w granicach 3,1–3,3, mierzonego pehametrem.

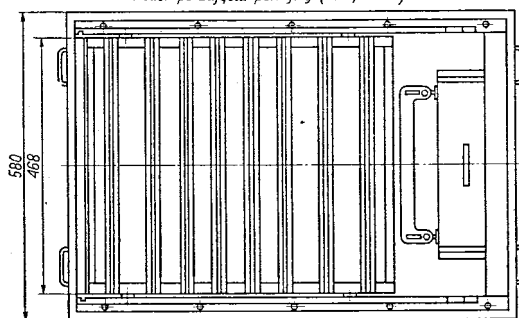
Metoda CASS jest stosowana do badań powłok nikiel-chrom i miedź-nikiel-chrom na zewnętrznych częściach samochodowych, narażonych na bezpośrednie działanie błota i śniegu.

Jest to metoda szybsza od metody badań w obojętnej mgle solnej i według niektórych autorów umożliwia uzyskanie lepszej korelacji z wynikami badań w warunkach naturalnych.

Metoda HASS (High Acetic Acid Salt Spray) polega na rozpylaniu roztworu o składzie podanym jak w metodzie CASS, ale przy pH $2,80 \pm 0,15$. Uzyskanie tej wartości pH



Widok po zdjęciu pokrywy (bez próbek)



Rys. 30-5. Komora solna (konstrukcja IMP)
1 — komora, 2 — pokrywa komory 2' — pokrywa podniesiona, 3 — próbka, 4 — statyw ma próbki, 5 — zbiornik solanki, 6 — rurka doprowadzająca solankę, 7 — rurka doprowadzająca powietrze

wymaga dodania do roztworu zawierającego chlorek sodowy i chlorek miedziowy kwasu octowego lodowatego ok. 6 ml/l. Metoda jest stosowana dotychczas w pierwszym rzędzie do badań odporności korozyjnej anodowych powłok tlenkowych na aluminium.

Przydatność badań w mgłach solnych i powtarzalność uzyskiwanych wyników jest tematem prac Biestka [7], Mohlera [21] i Belilosa [22]. Zagadnienie korelacji między wynikami badań w mgłach solnych i badań w naturalnych warunkach atmosferycznych omawia w swych publikacjach kilku autorów [7, 23–26].

W niektórych przypadkach do rozpylania może być stosowana woda destylowana lub roztwory innych soli, często dwóch lub więcej. Zastosowanie roztworu siarczanu amonowego 20 g/l, chlorku amonowego 10 g/l, chlorku sodowego 10 g/l oraz węglanu sodowego 10 g/l, przy zachowaniu pozostałych warunków prowadzenia badań, umożliwiło znaczne skrócenie czasu trwania badań przy równoczesnym uzyskaniu wyników bardziej zbliżo-

nych do wyników otrzymanywanych w badaniach prowadzonych w atmosferach naturalnych.

Próba korozyjna — solankowa kropelkowa, próba SD (wg ISO 4536-1981) polega na okresowym rozpylaniu na badaną powierzchnię roztworu o następującym składzie (g/l):

chlorek sodowy NaCl	26,5
chlorek magnezowy MgCl ₂	2,4
siarczan magnezowy MgSO ₄	3,3
chlorek wapniowy	1,1
chlorek potasowy	0,73
wodorowęglan sodowy NaHCO ₃	0,20
bromek sodowy NaBr	0,28
pH roztworu	6,5—7

Próbki umieszcza się w komorze, w której wilgotność względna wynosi 85—95%, a temp. 23±3°C.

Szczegóły dotyczące sposobu wykonania badań tą metodą oraz możliwości jej zastosowania podano w wymienionej normie.

Badania polegające na zanurzaniu w cieczach

Badania te są stosowane w bardzo wielu odmianach. Należy tu rozróżnić badania w cieczach w temperaturze otoczenia, podwyższonej lub w temperaturze wrzenia cieczy. Roztwór, w którym prowadzone są badania, może znajdować się w stosunku do próbki w spoczynku lub w ruchu, lub też sama próbka może być w ruchu. Zanurzenie próbki stałe lub okresowe może być całkowite lub częściowe.

Najczęściej do zanurzania stosuje się 1—10-proc. roztwór chlorku sodowego oraz 10-proc. roztwór chlorku amonowego. W przypadku badań powłok cynkowych, polegających na zanurzeniu w 10-proc. chlorku amonowym, uzyskuje się bardzo znaczne przyspieszenie.

Do badań polegających również na zanurzeniu w roztworach należą badania odporności na działanie potu rąk. Do badań tych stosowany jest najczęściej roztwór o składzie (g/l) zaproponowanym przez Elze i Oelsnera i podanym przez Wiederholta [27]

chlorek sodowy	4,0
mocznik	1,0
chlorek amonowy	3,5
kwas mlekowy (90-proc.)	3,0 ml/l
kwas octowy (90-proc.)	0,5
kwas pirogronowy	0,5
kwas masłowy	1,0

W myśl jubilerskim do badania odporności korozyjnej powłok srebrnych na działanie potu rąk stosowana jest próba polegająca na zanurzaniu badanych wyrobów na okres 1—5 dni w roztworze o składzie [28]

mocznik	160 g
kwas mlekowy	80 ml
chlorek sodowy	400 g
kwas solny	80 ml
woda	3,2 ml

oraz zawierającym ślady cukru, albuminy, chlorku potasowego i kwasu fosforowego.

Oprócz zanurzania wyrobów w roztworze o podanym ostatnio składzie stosuje się również nakładanie na badaną powierzchnię biuły nasyconej tym roztworem.

Metoda Corrodokote

Spośród metod nie objętych podanym poprzednio podziałem należy bezwzględnie wymienić metodę Corrodokote (PN-77/H-04635, ISO 4541-1978), która znalazła szczególne zastosowanie do badań dekoracyjno-ochronnych powłok miedź-nikiel-chrom i nikiel-chrom na zewnętrznych częściach samochodowych wykonanych ze stali lub z odlewów ze stopów cynkowych. Badania metodą Corrodokote polegają na nakładaniu na badaną powierzchnię pasty mającej odtwarzać składniki błota i kurzu ulicznego.

Pastę do badań przyrządza się, rozpuszczając w 50 ml wody destylowanej 0,035 g azotanu miedziowego Cu(NO₃)₂·3H₂O, 0,165 g chlorku żelazowego FeCl₃·6H₂O oraz 1,0 g chlorku amonowego NH₄Cl. Do uzyskanego w ten sposób roztworu dodaje się 30,0 g koaliny ceramicznego przemytego uprzednio wodą. Uzyskaną w ten sposób pastę, po dokładnym wymieszaniu i pozostawieniu na 2 h w celu nasycenia koaliny oraz po ponownym wymieszaniu, nakłada się na badaną powierzchnię równomiernie pędzlem i pozostawia do wyschnięcia na okres 1 h.

Następnie badane próbki umieszcza się na 20 h w komorze, w której temperatura wynosi 37—39°C, a wilgotność względna 90—95%. W czasie przebywania w komorze na badanych powierzchniach wilgoć nie może się skraplać, bowiem ze skroploną wilgocią spływa warstwa nałożonej pasty. Zalecane jest stosowanie 1, 2 lub 3 cykli badań.

W przypadku powłok osadzonych na stali wystąpienie korozji metalu powłoki można zaobserwować bez konieczności zdejmowania pasty. W przypadku powłok osadzonych na odlewach ze stopu cynku konieczne jest dla dokonania oceny zmycie pasty.

W każdym przypadku przed następnym kolejnym cyklem badań zmywa się poprzednią warstwę pasty i nakłada nową.

Według danych literaturowych metoda Corrodokote daje wyniki powtarzalne, które

wykazują stosunkowo dobrą korelację z wynikami badań w warunkach naturalnych.

Wpływ różnych czynników na wyniki badań metodą Corrodokote był badany przez Fujitę i Kishi [29].

Badania specjalne i elektrochemiczne

Badania specjalne obejmują różne specyficzne próby nie uwzględnione w podanym poprzednio podziale oraz badania korozji galwanicznej, badania elektrochemiczne, badania korozji w połączeniu ze ścieraniem. Sposób przeprowadzania badań oraz stosowane aparaty i urządzenia są bardzo zróżnicowane.

W zastosowaniu do badań powłok galwanicznych stosunkowo największe zastosowanie znajdują badania elektrochemiczne. Badania te obejmują pomiary potencjału, pH, natężenia prądu, przewodności, oporu oraz pomiary zależności potencjał-natężenie prądu.

Do elektrochemicznych przyspieszonych metod badań odporności korozyjnej powłok metalowych, głównie elektrolitycznych ochronno-dekoracyjnych powłok typu nikiel-chrom i miedź-nikiel-chrom, zalicza się

1) metodę EC (elektrochemiczna), która jest przedmiotem ISO 4539-1980 oraz opisana w innych publikacjach [7, 30],

2) metodę EP (elektrochemiczna-potencjostatyczna), będąca modyfikacją metody EC, opracowaną w Czechosłowacji [31].

Ponadto do badań powłok tlenkowych na aluminium stosowana jest metoda FACT (Ford Anodized Aluminium Corrosion Test) znormalizowana dotychczas tylko w Stanach Zjednoczonych [32].

f. Badania korozji atmosferycznej (badania polowe)

Badania korozji atmosferycznej polegają na poddaniu próbek działaniu czynników atmosferycznych w danym naturalnym środowisku korozyjnym i na okresowej ich obserwacji.

Atmosfery naturalne, w których najczęściej są prowadzone badania, można podzielić ogólnie na wiejską, miejską, przemysłową, nadmorską, morską, tropikalną (tropikalną suchą, tropikalną wilgotną i subtropikalną) oraz na atmosferę specjalną (tereny zakładów chemicznych, hut, kopalni itp.).

Oczywiście mogą istnieć również połączenia różnych rodzajów atmosfer, np. atmosfera tropikalno-nadmorska, przemysłowo-miejska itp.

W zależności od celu badań rozróżnia się następujące rodzaje ekspozycji próbek:

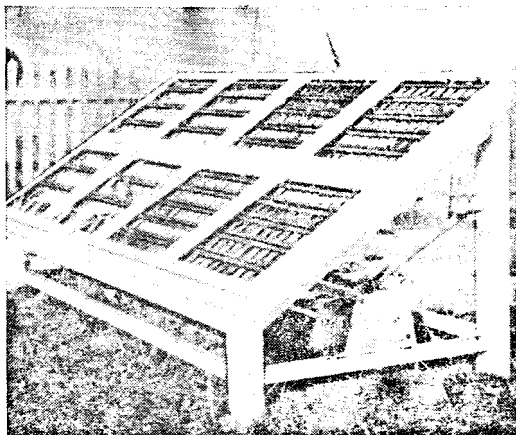
1) na otwartym powietrzu (pod gołym niebem) — bezpośrednie działanie wszystkich czynników atmosferycznych i zanieczyszczeń atmosfery,

2) pod zadaszeniem lub wiatą — zapewniającymi całkowitą lub częściową osłonę przed działaniem promieniowania słonecznego lub opadów atmosferycznych,

3) w pomieszczeniach, w których badane próbki są poddawane tylko wtórnemu działaniu czynników atmosferycznych (budki żaluzjowe).

W czasie prowadzenia badań kontroluje się czynniki meteorologiczne wpływające na przebieg korozji (temperaturę, wilgotność, nasłonecznienie, opady) oraz zanieczyszczenia atmosfery.

Próbki umieszczane są na okres badań w specjalnie do tego celu skonstruowanych ramach, które następnie umocowane są na odpowiednich stojakach. Stojaki z próbkami (pochylone pod kątem 45° do poziomu) są tak ustawiane, że górne powierzchnie próbek są zwrócone w kierunku południowym (rys. 30-6).



Rys. 30-6. Stojak do badań korozji atmosferycznej

Okresowe obserwacje próbek prowadzone są w różnych odstępach czasu, wynoszących 3—6 miesięcy, tylko w początkowych okresie najczęściej (1—2 miesięcy).

Całkowity czas trwania badań jest uzależniony od rodzaju badanych powłok i celu badań; może wynosić od 2 do ponad 20 lat.

Szczegóły dotyczące przeprowadzania badań korozyjnych w naturalnych warunkach atmosferycznych podano w następujących normach:

PN-72/H-04637 Ochrona przed korozją. Badania korozyjne w naturalnych warunkach atmosferycznych.

ISO 4542-1981 Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Ogólne zasady prowadzenia badań korozji atmosferycznej.

ST SEW 4200 1983 Ochrona przed korozją. Metale i stopy, powłoki metalowe i niemetalowe nieorganiczne. Metody badań w środowiskach naturalnej atmosfery.

ST SEW 4201 1983 Ochrona przed korozją. Klimatyczne stacje badań korozyjnych. Wymagania ogólne.

Ogólne zasady dotyczące prowadzenia badań korozji atmosferycznej można ponadto znaleźć w innych publikacjach [3—5, 7].

g. Badania korozyjne w warunkach użytkowania i magazynowania

Badania korozyjne w warunkach użytkowania są badaniami długotrwałymi, tj. takimi, których czas trwania odpowiada naturalnym warunkom eksploatacyjnym. Badania te mogą być prowadzone na całej aparaturze lub urządzeniach, ich częściach lub na specjalnie przygotowanych próbkach wykonanych z badanego metalu lub pokrytych badaną powłoką ochronną.

Badania korozyjne w warunkach użytkowania polegają na okresowych obserwacjach wzrokowych stanu powierzchni części urządzeń, aparatury lub próbek, albo też w przypadkach gdy umożliwiają to wymiary badanych części i ich rozmiary, na wagowym określeniu zmian masy. Obserwacje mogą być dokonywane w pewnych ustalonych uprzednio odstępach czasu lub jednorazowo po upływie określonego czasu użytkowania.

Badania korozyjne w warunkach użytkowania prowadzone są najczęściej w celu stwierdzenia zachowania się danego metalu lub powłoki ochronnej w określonych warunkach użytkowania, określenia ich przydatności, stwierdzenia wpływu różnych warunków użytkowania lub porównania odporności korozyjnej różnych metali czy też powłok ochronnych w określonych warunkach użytkowania (np. badania na płytках pokrywanych galwanicznie i umieszczonych na zewnątrz normalnie użytkowanych samochodów).

Badania korozyjne w warunkach magazynowania są pod wieloma względami zbliżone do badań w warunkach użytkowania. Stosowane są one zarówno do badań zachowania się metali i powłok ochronnych na gotowych wyrobach, oraz na specjalnie do tego celu

przygotowanych próbkach, zarówno w okresie magazynowania międzyoperacyjnego jak i w czasie składowania przez czas dłuższy.

Badania w warunkach magazynowania polegają na przeprowadzeniu obserwacji powierzchni próbek przed rozpoczęciem badań, pozostawieniu ich na okres magazynowania i następnie na okresowym prowadzeniu obserwacji w czasie magazynowania, przewidzianym dla danych wyrobów, lub dokonaniu jednorazowej obserwacji po upływie tego czasu.

Szczegóły dotyczące przeprowadzania badań korozyjnych w warunkach magazynowania są podane w następujących normach:

PN-72/H-04638 Ochrona przed korozją. Badania korozyjne w warunkach magazynowania.

ISO 4543-1981 Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Ogólne zasady prowadzenia badań w warunkach magazynowania.

h. Normalizacja metod badań korozji

Duża liczba czynników i parametrów wpływających w decydujący sposób na uzyskiwane wyniki badań korozyjnych wymaga jak najdalej posuniętej normalizacji sposobów przeprowadzania poszczególnych badań.

W Polsce dotychczas opracowano kilkanaście norm państwowych z tej dziedziny.

Należy podkreślić, że w badaniach prowadzonych wyłącznie do celów badawczych dopuszczalne jest stosowanie pewnych zmian w sposobie prowadzenia badań, natomiast w przypadku wykonywania prób dla celów przemysłowych, a szczególnie odbiorczych, jakiegokolwiek zmiany w podanym w normach sposobie wykonania badań są niedopuszczalne.

Wykaz PN, BN, ISO oraz norm RWPG dotyczących badań korozyjnych podano w rozdz. II-3.

i. Relacja między wynikami przyspieszonych badań laboratoryjnych i wynikami badań w naturalnych warunkach korozji atmosferycznej

Wyniki otrzymane w badaniach przyspieszonych poza możliwością skontrolowania odporności korozyjnej powłok lub metali na podstawie odpowiednich wymagań norm nie przedstawiają na ogół większej wartości, jeżeli nie można ich odnieść do natu-

Tablica 30-4. Wartości charakteryzujące przyspieszenie między wynikami badań laboratoryjnych i wynikami badań korozji atmosferycznej galwanicznych powłok cynkowych i kadmowych, obliczone za pomocą elektronowej maszyny cyfrowej Elliott 803. Współczynniki przyspieszenia b , standardowe odchylenia współczynników przyspieszenia $\sigma(b)$ oraz obliczone dodatkowe wartości stałej a w równaniu umożliwiający obliczenie czasu trwałości powłoki na podstawie wyników badań przyspieszonych; dla wszystkich rodzajów badań przyspieszonych i badań korozji atmosferycznej, przy przyjęciu kryterium oceny K_p (czas do wystąpienia pierwszych śladów korozji metalu podłoża)

Rodzaj powłoki	KS		KE		SC		GW		NC		CA							
	b	$\sigma(b)$	a	$\sigma(b)$	b	$\sigma(b)$	a	$\sigma(b)$	b	$\sigma(b)$	a	$\sigma(b)$						
Znc	P ₁	23,8	0,86	-50	29,8	1,0	+5	-176	112	17,0	-127	299	5,5	-83	28,9	1,0	+57	
	P ₂	29,0	1,27	-16	36,5	0,8	+48	-175	138	19,7	-125	366	11,6	-56	35,4	1,4	+100	
	PM	43,7	0,69	+128	54,3	3,4	+237	-110	209	24,5	-37	548	20,0	+75	53,2	1,1	+286	
	M	36,1	1,14	+56	45,0	2,5	+133	-145	173	19,5	-75	433	18,6	+11	43,9	1,4	+203	
	N	50,3	4,45	-24	65,4	3,1	+39	-290	231	48,7	48,7	-147	637	34,3	-102	61,2	5,3	+180
	W	89,3	7,23	-205	112,9	4,9	-22	-652	413	83,7	83,7	-435	1131	59,0	-350	108,8	8,5	+155
Zns	P ₁	21,2	0,8	-59	25,7	1,0	+40	-123	111	21,0	-212	336	19,0	+3	20,0	0,2	+40	
	P ₂	22,1	0,6	-44	26,7	1,3	+64	-114	116	21,2	-208	349	22,3	+17	20,8	0,4	+71	
	PM	40,7	1,1	-18	49,1	2,9	+185	-146	215	37,4	-322	642	44,0	+96	38,3	1,1	+196	
	M	35,5	1,6	-21	42,6	3,7	+247	-140	191	29,0	-300	558	48,0	+80	33,3	1,9	+164	
	N	54,1	1,9	-85	65,4	3,1	+176	-252	284	52,3	52,3	-475	856	49,6	+73	50,9	1,4	+203
	W	63,6	2,0	-67	76,9	4,0	+159	-203	334	60,5	60,5	-435	1005	62,4	+109	59,9	1,3	+269
Cd	P ₁	8,2	0,07	-128	21	0,9	+12	-63	21,4	2,2	-51	56	1,7	-39	14,5	1,2	+51	
	P ₂	12,4	0,6	-133	33	1,3	-70	-40	32,8	2,0	-27	85	2,9	0	22,0	2,4	+40	
	M	19,9	1,2	-220	52	2,6	-125	-75	53,0	2,7	-50	136	6,9	-4	35,0	4,5	+225	
	N	25,4	0,5	-376	66	2,4	-253	-176	66,7	5,8	-143	174	4,4	-98	45,0	4,1	+187	

Oznaczenia: Znc — powłoki cynkowe osadzone w kąpieli cyankowej, Zn₂ — powłoki cynkowe osadzone w kąpieli siarczanowej, Cd — powłoki kadmowe.

Badania w naturalnych atmosferach: P₁, P₂ — przemysłowa, PM — podmiejska, M — miejska, N — nadmorska, W — wiejska.

Badania przyspieszone: KS — badania w mgie solnej, KE — badania w mgie roztworu zawierającego mieszaninę czterech soli, SC — badania w atmosferze SO₂ i CO₂, GW — badania w gotącej wodzie destylowanej, NC — badania w roztworze NH₄Cl, CA — badania metodą CASS.

ralnych warunków użytkowania, tzn. jeżeli na ich podstawie nie można przewidzieć trwałości danej powłoki w określonych naturalnych warunkach atmosferycznych. Możliwość taką stwarzałoby jedynie istnienie odpowiednich współczynników przeliczeniowych, zwanych *współczynnikami przyspieszenia* lub *współczynnikami relacji*. Współczynniki te powinny podawać, jaka liczba np. dni badań w określonej naturalnej atmosferze odpowiada jednemu dniu badań w danej przyspieszonej próbie laboratoryjnej.

W wyniku jedenastoletnich badań galwanicznych powłok cynkowych i kadmowych na stali w pięciu naturalnych atmosferach korozyjnych oraz przy zastosowaniu sześciu typowych laboratoryjnych prób przyspieszonych, prowadzonych w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej, ustalono wartości odpowiednich współczynników relacji.

Stwierdzono jednocześnie, że między wynikami badań w naturalnej atmosferze i wynikami badań w próbach przyspieszonych jest zależność liniowa, którą można wyrazić równaniem

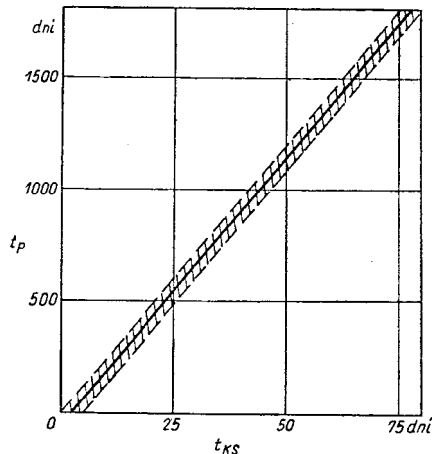
$$y = a + bx$$

gdzie: y — liczba dni badań korozji atmosferycznej, x — liczba dni badań laboratoryjnych, a — stała w równaniu, b — współczynnik relacji (przyspieszenia) między wynikami poszczególnych badań laboratoryjnych i badań w warunkach naturalnych.

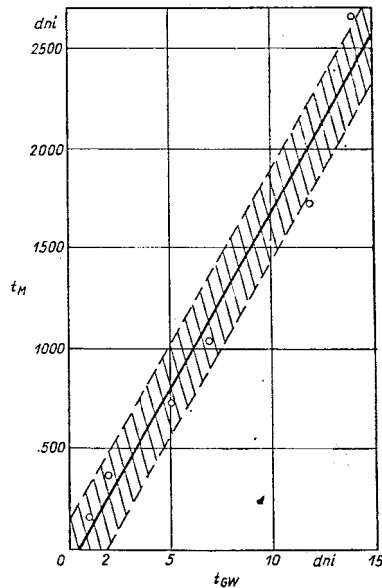
Dysponując wartościami współczynników relacji b oraz stałych a (podanych powyżej w równaniu), można, po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych przyspieszonych i określeniu na ich podstawie liczby dni badań x do wystąpienia korozji według określonego kryterium (np. wystąpienie pierwszych śladów), określić liczbę dni, po których wystąpi korozja w określonej atmosferze naturalnej.

W tablicy 30-4 podano wartości współczynników relacji b i stałych a w równaniu $y = a + bx$ dla różnych naturalnych atmosfer oraz dla sześciu prób laboratoryjnych przyspieszonych, przyjmując jako kryterium oceny czas do wystąpienia pierwszych śladów korozji metalu podłoża dla powłok cynkowych i kadmowych na stali.

Na rysunku 30-7 przedstawiono przykładowo graficznie zależność między wynikami badań w mgłę solnej (KS) i wynikami badań w naturalnych warunkach atmosfery przemysłowej (P) dla powłok cynkowych osadzanych w kąpeli cyjankowej, a na rys. 30-8 podobną zależność dla wyników badań polegających na zanurzeniu w gorącej wodzie de-



Rys. 30-7. Zależność liczby dni badań do wystąpienia pierwszych śladów korozji metalu powłoki w naturalnej atmosferze przemysłowej (t_p) od odpowiedniej liczby dni badań przyspieszonych w mgłę solnej (t_{KS}) dla powłok cynkowych osadzonych w kąpeli cyjankowej (z uwzględnieniem odchylenia standardowego)



Rys. 30-8. Zależność liczby dni badań do wystąpienia pierwszych śladów korozji metalu podłoża w naturalnej atmosferze miejskiej (t_M) od odpowiedniej liczby dni badań przyspieszonych w gorącej wodzie destylowanej (t_{GW}) dla powłok cynkowych osadzanych w kąpeli cyjankowej (z uwzględnieniem odchylenia standardowego)

stylowanej (GW) i wyników badań w naturalnej atmosferze miejskiej (M).

Na podstawie podanych wykresów można określić trwałość powłok w określonej naturalnej atmosferze, wykorzystując wyniki ba-

dań przyspieszonych bez konieczności wykonywania wspomnianych poprzednio obliczeń.

Jak wynika z tabl. 30-4, przespieszenie między wynikami badań laboratoryjnych w porównaniu z wynikami badań korozji atmosferycznej wynosi najczęściej dla większości prób przyspieszonych 20—100 (tylko w przypadku jednej próby wynosi 1000 lub więcej) i zależy od rodzaju badanej powłoki, rodzaju naturalnej atmosfery oraz od przyjętego kryterium zmian korozyjnych.

Blizsze dane dotyczące współczynników relacji i ich zależności od zastosowanego kryterium oceny dla powłok cynkowych i kadmowych można znaleźć w specjalnych publikacjach [8, 24].

Podobne współczynniki relacji ustalono dla konwersyjnych chromianowych powłok na powłokach cynkowych [8, 25].

Literatura

- Mohler J. B.: *Metal Finishing* 1977, 74 (4) 28.
- Mercer A. D., Butler G., Warren G. M.: *Brit. Corr. J.* 1977, 12, 122.
- Champion F.: *Corrosion testing procedures*. 2nd Ed. London. Chapman and Hall 1964.
- Bartoń K., Smrček K.: *Metody skoušení korosni odolnosti materialu*. Praha. SNTL 1952.
- Ailor W. H.: *Handbook of corrosion testing and evaluation*. New York, London, Sydney, Toronto. John Wiley 1971.
- La Que F. L.: *Mat. and Meth.* 1952, 35, 77.
- Biestek T., Sękowski S.: *Metody badań powłok metalowych*. Wyd. 2. Warszawa. WNT 1973.
- Biestek T.: *Własności ochronne elektrolitycznych powłok cynkowych i kadmowych*. Warszawa. IMP 1979.
- Anti-Corrosion* 1979, 26, 10.
- Köhler H.: *Galvanotechnik* 1977, 68, 560.
- Frauenhofer J. A.: *Product Finishing (USA)* 1972, 25, 47.
- Knotkova-Čermakova D., Kossobud J., Vlčkova J., Honzak J.: *Werkst. u. Korr.* 1975, 26, 118.
- Preston P. F.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1972, 50, 125.
- Leeds J. M., Such T. E.: *Trans. Inst. Met. Finishing* 1971, 49, 131.
- Cmok J., Peschel W.: *Korrosion (NRD)* 1972, 2, 3.
- Kesternich W.: *Metaloberfläche* 1975, 29, 52.
- Pietsch S., Schubert F., Gressmann K.: *Korrosion (NRD)* 1975, 5, 3.
- Biestek T.: *Prace IMP* 1963 (42) 23.
- Dettner H. W.: *Plating* 1961, 48, 285.
- Burkhardt H. C., Schlegel H.: *Metall* 1961, 15, 643.
- Mohler J. B.: *Metal Finishing* 1975, 73 (8) 48.
- Belilos M.: *Corrosion-Traitements-Protection* 1970, 18, 22.
- Burbside G. L., Brewer G. R. F.: *Metal Finishing (USA)* 1973, 71, 62.
- Biestek T.: *Powłoki Ochronne* 1976, 4, 7.
- Biestek T.: *Powłoki Ochronne* 1977, 5, 8.
- Chess J. A., Hastings A., Paolini J.: *Journal of Coatings Technology* 1977, 49, 55.
- Wiederholt W.: *Korrosion und Korrosionsschutz*. Ed. F. Tödt. Berlin. Walter de Guyter Verlag 1961.
- Nobel F. J., Ostrow B. D., Thomson D. W.: *Plating* 1965, 52, 1001.
- Fujita M., Kishi M.: *J. Metal Finishing Soc. Japan* 1976, 27, 174.
- Saur R. L.: *Plating* 1965, 52, 663.
- Ирпеек И., Иражак М.: *Строительству* 1980, 30, 636.
- ASTM 538—70 Method of FACT (Ford Anodized Aluminium Corrosion Test) Testing.

Część V

Budowa i eksploatacja galwanizerni

Projektowanie galwanizerni

*mgr inż. Zbigniew Piechota, doc. dr Konrad Szmidt,
inż. Adolf Krokosz, doc. mgr inż. Jakub Prusak,
mgr inż. Stanisław Ciesielski*

a. Wprowadzenie	606
b. Podstawowe czynniki określające charakterystykę techniczno-ekonomiczną galwanizerni	607
c. Wytyczne doboru technologii obróbki, urządzeń produkcyjnych, stopnia ich mechanizacji oraz transportu technologicznego	609
d. Wybrane zagadnienia projektowe	613
Obliczanie i dobór urządzeń galwanizerskich	613
Zasady rozplanowania pomieszczeń i zagospodarowania powierzchni galwanizerni	620
Obliczanie urządzeń grzejnych (chłodzących)	621
Obliczanie układów wentylacji	630
Wytyczne projektowe dotyczące doprowadzenia wody do wanien	633
Zagadnienia projektowe dotyczące urządzeń doprowadzających sprężone powietrze do mieszania kąpeli	634
Zapotrzebowanie materiałów do procesów obróbki galwanicznej	636
Wytyczne do projektów budowlanych i instalacyjnych	637
Ocena technologiczno-ekonomiczna galwanizerni	641
e. Podstawowe urządzenia galwanizerskie produkowane w kraju	642
Urządzenia wannowe	642
Urządzenia obrotowe do pokrywania drobnicy	642
Linie galwanizerskie zmechanizowane	643
Automaty galwanizerskie	644
Urządzenia półtechniczne do pokryć galwanicznych	648
Urządzenia do demineralizacji wody na złożach jonowymiennych	648
Źródła prądu stałego	648
f. Przepisy ogólne dotyczące budowy galwanizerni	652
Literatura	652
g. Projektowanie zawieszek galwanizerskich	653
Wstęp	653
Rodzaje zawieszek	653
Ustalanie wymiarów zawieszki	654
Rozmieszczanie części na zawieszce	656
Doprowadzanie prądu	657
Wymagania dodatkowe	658
Nakładanie powłok izolacyjnych na zawieszki	659
Literatura	659

a. Wprowadzenie

Rozpowszechnienie w galwanotechnice nowych technologii osadzania powłok, stosowanie nowoczesnych urządzeń produkcyjnych oraz wprowadzanie mechanizacji i automatyzacji procesów obróbki galwanicznej spowodowały znaczny wzrost wymagań techniczno-ekonomicznych dotyczących prawidłowego zaprojektowania galwanizerni. Przy projektowaniu galwanizerni szczególnie istotne są pro-

blemy właściwego doboru urządzeń galwanizerskich oraz prawidłowego zagospodarowania powierzchni galwanizerni.

Dla zapewnienia wysokiej efektywności wykorzystania środków inwestycyjnych w nowo budowanych lub modernizowanych galwanizerniach oraz dla stworzenia stosownych warunków ich eksploatacji niezbędne są m.in.

1) dokładne i kompleksowe sformułowanie przez inwestora zadania projektowego;

2) ścisła współpraca inwestora z projektantem podczas opracowywania projektu;

3) prawidłowy odbiór projektu przez inwestora.

Prawidłowe opracowanie parametrów wyjściowych i wzajemna współpraca projektantów, wykonawców oraz odbiorców inwestycji umożliwia biuro projektowemu racjonalne zaprojektowanie galwanizerni oraz służbom technicznym przyszłego użytkownika pełne zapoznanie się z charakterem urządzeń, stopniem ich mechanizacji i zagadnieniami organizacji produkcji.

Niniejszy rozdział ma na celu przybliżenie galwanotechnikom problematyki wybranych zagadnień z zakresu projektowania galwanizerni i umożliwienie im dokonywania niewielkich przedsięwzięć modernizacyjnych we własnym zakresie.

b. Podstawowe czynniki określające charakterystykę techniczno-ekonomiczną galwanizerni

Przystępując do opracowania projektu nowo budowanej galwanizerni lub modernizacji już istniejących urządzeń, należy rozważyć wszystkie istotne dla konkretnego przypadku uwarunkowania, które decydują o wyborze optymalnej koncepcji rozwiązania projektowego. W poradniku omówiono najważniejsze czynniki dotyczące budowy i organizacji produkcji istniejących lub nowo budowanych obiektów, zdefiniowanych określonymi założeniami wyjściowymi.

Charakterystyka wyrobu finalnego

Charakterystyka wyrobu finalnego, w tym elementów przewidzianych do obróbki galwanicznej, umożliwia ocenę prawidłowości doboru w dokumentacji konstrukcyjnej rodzaju i grubości powłok odpowiednich dla warunków eksploatacyjnych danego wyrobu oraz wybór właściwych środków produkcji.

Program produkcyjny

Wielkość programu produkcyjnego, geometria części, masa jednostkowa, rodzaj materiału konstrukcyjnego oraz rodzaje i grubości powłok mają decydujący wpływ na ustalenie procesów technologicznych, dobór środków produkcji, a w związku z tym na projektowanie galwanizerni. Należy więc przeprowadzić szczegółową analizę programu produkcyjnego, od wielkości którego zależą bezpośrednio nakłady inwestycyjne.

Przy projektowaniu galwanizerni nie można operować programem produkcyjnym obli-

czonym na podstawie aktualnie obowiązującego programu danego zakładu. Obowiązujący program produkcyjny zakładu powinien być jedynie punktem wyjściowym dla opracowującego program obróbki galwanicznej i chemicznej. Przy sporządzaniu programu dla galwanizerni należy uwzględniać prognozy przyszłościowe w zakresie wzrostu lub ograniczenia produkcji poszczególnych wyrobów, postępu technicznego w odniesieniu do konstrukcji i technologii wytwarzanych wyrobów oraz przewidywanego szerszego, ewentualnie ograniczonego, stosowania powłok. Ponadto przy opracowywaniu programu produkcyjnego należy uwzględniać braki mogące powstawać zarówno w procesach osadzania powłok jak i przy innych rodzajach obróbki, wykrywane w dalszych etapach procesu technologicznego.

Procentowy udział braków w odniesieniu do całego programu przedstawia się następująco:

1) osadzanie powłok na elementach stalowych przy obsłudze ręcznej średnio 5%;

2) osadzanie powłok na elementach stalowych w układzie zmechanizowanym 2—3%.

Przykład zbiorczego zestawienia programu produkcyjnego dla galwanizerni podano w tabl. 31-1.

Mechanizacja i automatyzacja procesów galwanicznych

Przy rozpatrywaniu zagadnienia mechanizacji i automatyzacji należy pamiętać, że jej wprowadzenie ma wówczas sens ekonomiczny, gdy poza otrzymaniem wysokiej jakości i jednorodności powłok galwanicznych i uzyskiwanymi oszczędnościami na robociznie nie następuje wzrost kosztów amortyzacji drogich urządzeń zmechanizowanych i zautomatyzowanych w porównaniu z kosztami amortyzacji urządzeń konwencjonalnych. Spełnienie takich wymagań zapewniają urządzenia o wysokiej wydajności przy dostatecznie dużych programach produkcji, o czym decyduje

1) właściwy dobór urządzenia do specyfiki wyrobów i wielkości programu produkcyjnego;

2) optymalny dobór procesu technologicznego i jednostkowego wsadu, zwłaszcza przy zróżnicowanym charakterze powlekanych części;

3) zastosowanie nowoczesnych kąpielii wysokosprawnych o dużym obciążeniu prądowym;

4) wyposażenie urządzeń w elementy sterujące i kontrolne, umożliwiające w sposób ciągły utrzymanie właściwych parametrów

Tablica 31-1. Zbiorcze zestawienie programu produkcji (przykład)

Rodzaj procesu	Charakterystyka przedstawiciela danej grupy części				Grubość powłoki μm	Program roczny			
	maksymalne wymiary m	powierzchnia m ²	masa kg	materiał		części średnie i duże		części drobne	
						kg	m ²	kg	m ²
Cynkowanie	0,12 × 0,6	0,16	1,5	stal	12	380 000	32 000	—	—
Cynkowanie drobny	M16 × 80	0,0062	0,24	jw.	7	—	—	960 000	60 000
Miedziowanie	0,2 × 0,35	0,12	0,8	jw.	7	125 000	12 000	—	—
Niklowanie	0,2 × 0,35	0,12	0,8	podwarstwa miedzi	8	125 000	12 000	—	—
Chromowanie	0,2 × 0,35	0,12	0,6	podwarstwa niklu	0,3	62 500	6 000	—	—
Chromowanie twarde	0,4 × 0,5	0,14	38	stal	50	3 800	140	—	—
Anodowanie aluminium	0,15 × 0,2	0,07	0,06	aluminium	7	3 000	3 500	—	—
Fosforanowanie	0,02 × 0,035	0,0015	0,02	stal	—	—	—	350 000	26 300

pracy poszczególnych kąpielii procesu technologicznego.

Pominięcie w rozważaniach którejkolwiek z przytoczonych czynności prowadzi do wzrostu kapitałochłonności, gorszego wykorzystania powierzchni produkcyjnej, zwiększenia nakładów inwestycyjnych, a więc pozbawia sensu wprowadzanie automatyzacji procesu.

Struktura organizacji produkcji

W zależności od wielkości programu produkcyjnego, jego stabilności, asortymentu i rodzaju części oraz lokalizacji i przebiegu produkcji rozróżnia się trzy zasadnicze odmiany struktury organizacji produkcji w galwanizerniach — technologiczną, przedmiotową i przedmiotowo-technologiczną.

Układ stanowisk o strukturze technologicznej. Struktura ta polega na ustawieniu stanowisk w wyodrębnione gniazda obróbcze, w których realizowane są określone technologie, np. gniazdo przygotowania powierzchni części, gniazdo cynkowania cyjankowego, gniazdo chromowania technicznego, itp. Tego typu rozwiązania stosowane są zwykle dla niewielkich programów produkcyjnych, o bardzo zróżnicowanym asortymencie części i częstej zmianie profilu produkcyjnego.

Układ stanowisk o strukturze przedmiotowej. Organizowanie komórek przedmiotowych o zamkniętym cyklu produkcyjnym przez określenie i wydzielenie niezbędnych maszyn i urządzeń do obróbki wybranych grup części, konstrukcyjnie i technologicznie podobnych, stwarza warunki dla mechanizacji i automatyzacji procesu, a tym samym dla wzmoczenia dyscypliny przebiegu produkcji oraz obniżenia jej kosztów. Struktura przedmio-

towa organizacji produkcji stosowana jest zwykle przy produkcji seryjnej i masowej, w przypadku niewielkiego asortymentu części, lecz znacznego programu produkcyjnego. Typowym przykładem struktury przedmiotowej są linie zmechanizowane oraz automaty przeznaczone do obróbki galwanicznej lub chemicznej określonego asortymentu części. Charakterystyczną cechą przebiegu produkcji jest ciągły przepływ tych samych części bądź grup części przez wszystkie stanowiska robocze.

Układ stanowisk o strukturze przedmiotowo-technologicznej. Jest to najczęściej stosowany układ stanowisk technologicznych w galwanizerniach, gdyż program produkcyjny przewidziany do realizacji jest na ogół bardzo szeroki zarówno pod względem rodzajów występujących powłok, jak i procentowego udziału poszczególnych powłok w ogólnym programie. Stąd też niektóre procesy są realizowane w gniazdach technologicznych, inne zaś w gniazdach bądź liniach przedmiotowych.

Lokalizacja i dysponowane czynniki energetyczne

Kształt projektowanej galwanizerni, przepływ w niej masy towarowej i często konstrukcja urządzeń zależą od lokalizacji i dysponowanych czynników energetycznych. Ważną więc rolę w projektowaniu danego obiektu spełnia pełne rozeznanie obejmujące dysponowaną powierzchnię i jej kształt oraz siatkę słupów i wysokość hali, przewidywane usytuowanie galwanizerni w stosunku do innych wydziałów produkcyjnych, orientacyjny przebieg produkcji, informacje na temat możliwości ewentualnego podpiwniczenia gal-

wanizerni, informację dotyczącą możliwości świadczenia usług dla galwanizerni przez inne wydziały, parametry dysponowanych czynników energetycznych, a ponadto — przy modernizacji galwanizerni — inwentaryzację stanu istniejącego z rozplanowaniem urządzeń i określeniem ich stopnia zużycia.

Dysponowany roczny fundusz czasu pracy

Właściwy dobór urządzeń galwanizerskich przy określonych zdolnościach produkcyjnych zależy w dużej mierze od wielkości dysponowanego rocznego funduszu czasu pracy określonego liczbą dni roboczych w roku, przyjętymi warunkami pracy w danej galwanizerni (zmianowością) oraz liczbą godzin pracy podczas jednej zmiany. Przygotowanie urządzeń do pracy (tzw. rozruch grzewczy) powinno być wyłączone z tego czasu.

c. Wytyczne doboru technologii obróbki, urządzeń produkcyjnych, stopnia ich mechanizacji oraz transportu technologicznego

Kryteria klasyfikacji części dla doboru technologii i urządzeń

Na rysunku 31-1 zestawiono najważniejsze kryteria będące w pewnym sensie kluczem, wg którego należy wyodrębnić z całego zadanego programu produkcyjnego grupy części

wykonanych z tego samego materiału lub różnych materiałów o zbliżonym składzie chemicznym (ze względu na wspólną technologię przygotowania powierzchni, podobieństwo kształtów lub taką samą obróbkę galwaniczną lub chemiczną).

W wyniku dokonanej analizy programu produkcyjnego można dla każdej wybranej grupy części dobrać odpowiednią technologię obróbki (tj. proces technologiczny i jego parametry) oraz metodę realizacji.

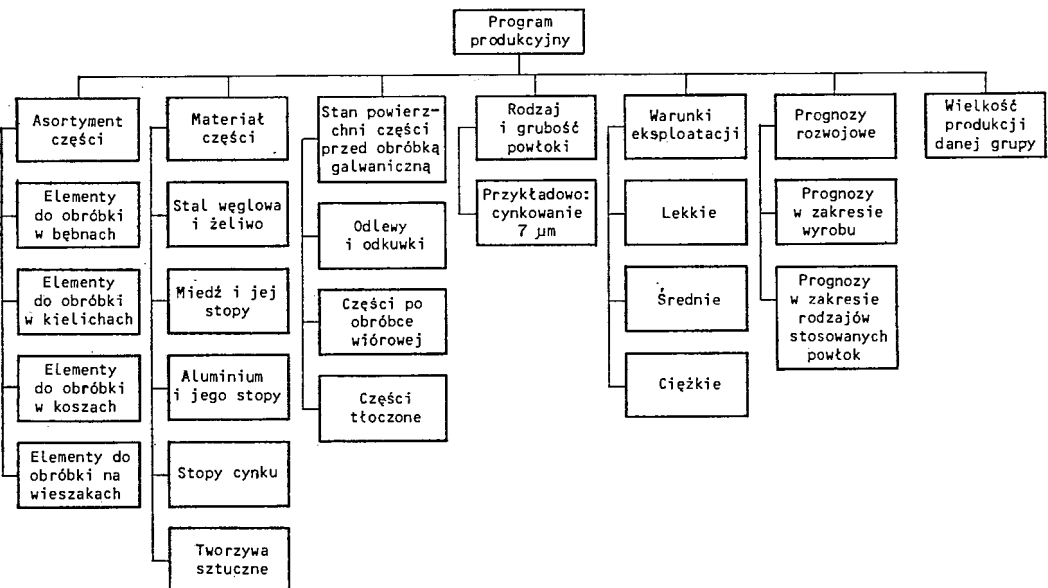
Dobór parametrów technologicznych

Korzystając z materiału zawartego w Poradniku, dla każdej wyodrębnionej grupy części można dobrać odpowiednią sekwencję procesu technologicznego, rodzaj i skład kąpeli oraz ich parametry pracy, tj. temperaturę, czasy technologiczne i warunki prądowo-napięciowe, co razem stanowi ramową technologię obróbki galwanicznej.

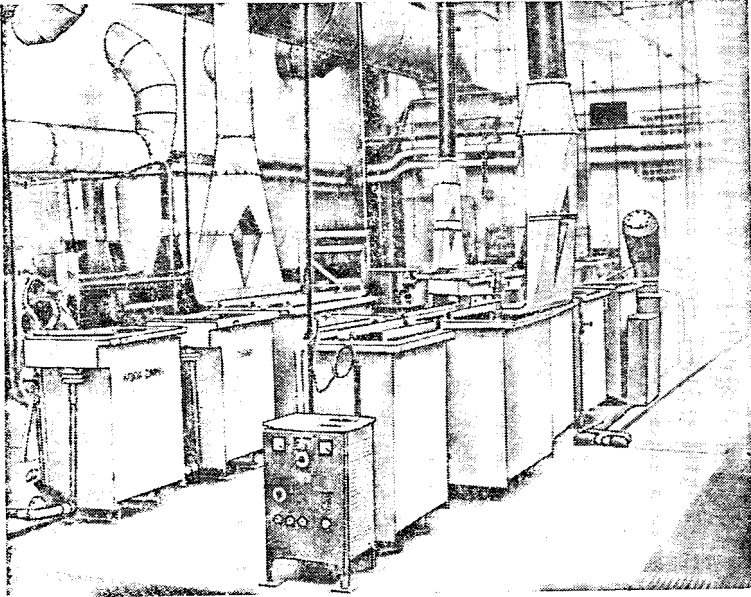
Dobór stopnia mechanizacji lub automatyzacji procesów technologicznych

Przy doborze odpowiedniego procesu technologicznego należy rozróżnić pod względem rodzajów urządzeń — urządzenia do obróbki na zawieszkach i w koszach, do obróbki drobniicy w bębnach i kielichach, oraz stopnia mechanizacji lub automatyzacji

1) linie lub gniazda z obsługą ręczną (ręczny transport międzyoperacyjny), składające



Rys. 31-1. Kryteria do analizy programu produkcji projektowanej galwanizerni

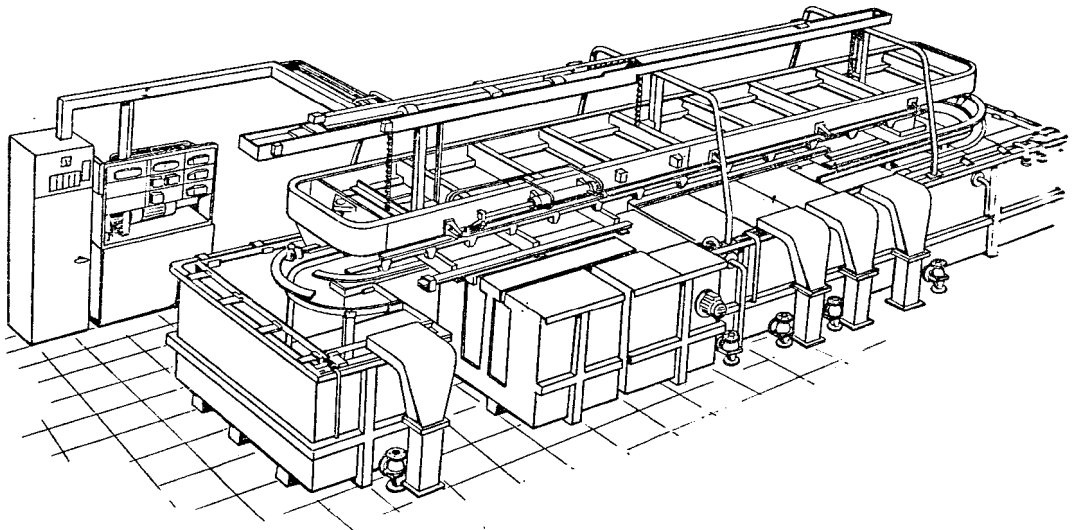


Rys. 31-2. Galwanizernia z urządzeniami indywidualnymi

się z urządzeń indywidualnych (wanien, kielichów, bębnow — rys. 31-2);

2) linie lub gniazda zmechanizowane (zmechanizowany transport międzyoperacyjny); w liniach zmechanizowanych mogą występować również pewne elementy automatyzacji, np. zatrzymywanie przenośnika nad stanowiskiem roboczym, regulacja temperatury, gęstości prądu, poziom kąpeli itp.;

3) zautomatyzowane linie technologiczne, w których automatyzacji podlega przede wszystkim sterowanie nośnikami obrabianego wsadu i pracą kąpeli (tj. sekwencją operacji, czasem ich trwania, temperaturą i gęstością prądu, poziomem kąpeli oraz przepływem wód płuczących — rys. 31-3). Niekiedy występuje także automatyczna regulacja pH kąpeli oraz automatyczne dozowanie dodatków



Rys. 31-3. Galwanizernia zautomatyzowana

do kąpeli. Przy dużej produkcji stosuje się również w tego typu urządzeniach automatyzację załadunku i wyładunku wsadów.

Rozróżnia się dwa odmienne rodzaje automatów galwanizerskich

automaty sztywne (pomostowe, owalne) o potoku produkcyjnym zsynchronizowanym, w którym występuje pełna równoczesność wszystkich operacji;

automaty sterowane programowo o potoku produkcyjnym asynchronicznym, oznaczające się znaczną elastycznością i realizujące kilka programów o stosunkowo dużym zróżnicowaniu technologicznym.

Jak już podano, o stopniu mechanizacji i automatyzacji decydują w zasadzie wielkość programu produkcyjnego, jakość powłok, warunki lokalizacji, produktywność urządzeń oraz kapitałochłonność produkcji. Znając ponadto ramowe technologie procesów galwanicznych, można podjąć próbę wstępnego wyboru urządzeń produkcyjnych do tych technologii.

Ze względu na różnorodność występujących w przemyśle zadań produkcyjnych i stosowanych struktur ciągów technologicznych nie jest możliwe ustalenie normatywnych lub granicznych wartości mierników ekonomicznych pracy urządzeń. Dlatego też w przypadkach wątpliwych niezbędne jest przeprowadzenie porównawczej oceny możliwych wariantów mechanizacji i automatyzacji produkcji w celu wybrania najbardziej korzystnego rozwiązania (np. linia zmechanizowana — automat sterowany programowo).

Jakkolwiek trudno jest zdefiniować jednym miernikiem właściwy dobór koncepcji stopnia mechanizacji, to jednak, korzystając z aktualnie produkowanych przez ZUGiL-Wieluń urządzeń, można sformułować ogólne następujące kryteria ich stosowania:

Przy produkcji wielkoseryjnej lub masowej o mało zróżnicowanym i stabilnym asortymencie części kwalifikujących się do obróbki na zawieszkach należy stosować urządzenie z serii automatów sztywnych typu Processmaster wg zasady

Osadzanie powłok jednowarstwowych

60 000—300 000 m²/r. — automaty jednorzędowe

200 000—460 000 m²/r. — automaty dwurzędowe

Osadzanie powłok wielowarstwowych

40 000—170 000 m²/r. — automaty jednorzędowe

120 000—300 000 m²/r. — automaty dwurzędowe

W przypadkach gdy planowana wielkość

produkcji leży poniżej podanych wartości, należy stosować automaty sterowane programowo, a powyżej górnej wartości — automaty specjalne lub większą liczbę automatów Processmaster.

Przy produkcji seryjnej w zakresie 40 000—160 000 m²/r. o zróżnicowanym asortymencie części kwalifikujących się do obróbki na zawieszkach zaleca się stosowanie automatów zawieszkowych sterowanych programowo.

W tym zakresie wydajności zasadniczo można stosować oba typy automatów. O wyborze jednego z nich dla określonych warunków decyduje poza aspektami technicznymi, np. kształt, wielkość i różnorodność wyrobów, również wielkość nakładów inwestycyjnych.

W zakresie wykonywania produkcji w granicach 12 000—35 000 m²/r. stosuje się linie zmechanizowane. Z uwagi na zbliżoną budowę do automatów sterowanych programowo można je traktować jako wstępny etap automatyzacji procesów w zakładach produkcji rozwojowej.

Zdarzają się przypadki, że nawet przy stosunkowo niewielkich programach produkcyjnych konieczne jest zainstalowanie linii zmechanizowanej. Dotyczy to zwłaszcza części przewidzianych do obróbki galwanicznej o znacznych gabarytach i masach jednostkowych.

Oddzielną grupę urządzeń stanowią urządzenia obrotowe do obróbki części drobnych. Jednostkowy wsad w tym przypadku jest ściśle uzależniony od charakterystyki technicznej danego urządzenia, zdefiniowanej dwoma podstawowymi parametrami — maksymalnym natężeniem prądu, którym można obciążyć urządzenie, oraz maksymalną masą wsadu.

Biorąc pod uwagę występujący w przemyśle zróżnicowany asortyment części drobnych o bardzo szerokiej rozpiętości stosunku powierzchni do masy własnej, najczęściej w zakresie 10—50 dm²/kg, trudno jest dokonać wyboru właściwej koncepcji stopnia mechanizacji procesu technologicznego bez dokładnej analizy programu produkcyjnego i określenia łącznej liczby wsadów. Odstępstwo od tej zasady prowadzi często do nieprawidłowego doboru urządzeń i w konsekwencji do niewłaściwego zaprojektowania galwanizerni.

Asortyment produkowanych przez ZUGiL-Wieluń urządzeń obrotowych, przeznaczonych do obróbki części drobnych, obejmuje urządzenia o produkcji od kilku do kilkudziesięciu ton rocznie (kielichy i bębny wolnostojące), a nawet powyżej 100 000 kg/r. (PUB-50)

oraz linie zmechanizowane i automaty sterowane programowo o zdolnościach produkcyjnych 200—1500 t/r. (pkt 31e).

Ustalenie stopnia mechanizacji procesów obróbki chemicznej (np. fosforanowanie, czernienia) sprowadza się w zasadzie do określenia maksymalnego wsadu jednostkowego, który może przemieścić, zgodnie ze swą charakterystyką techniczną, nośnik masy towarowej linii zmechanizowanej lub automatu sterowanego programowo. Z reguły są to wsady o masie od kilkudziesięciu do kilkuset kg i w takich przypadkach, jeżeli uzasadnia to wielkość programu produkcyjnego, niezbędna jest mechanizacja lub automatyzacja procesu. Niewielkie programy produkcyjne, kilkanaście t/r., nie uzasadniają wprowadzania mechanizacji procesu przy założeniu jednak, że masa pojedynczej części umożliwia ręczną obsługę stanowisk technologicznych.

Przytoczone ogólne kryteria nie są jedynymi, którymi należy się kierować przy ustalaniu stopnia mechanizacji procesów technologicznych. Dlatego też przed doбором urządzeń należy wykonać pełną analizę wszystkich czynników charakterystycznych dla danego

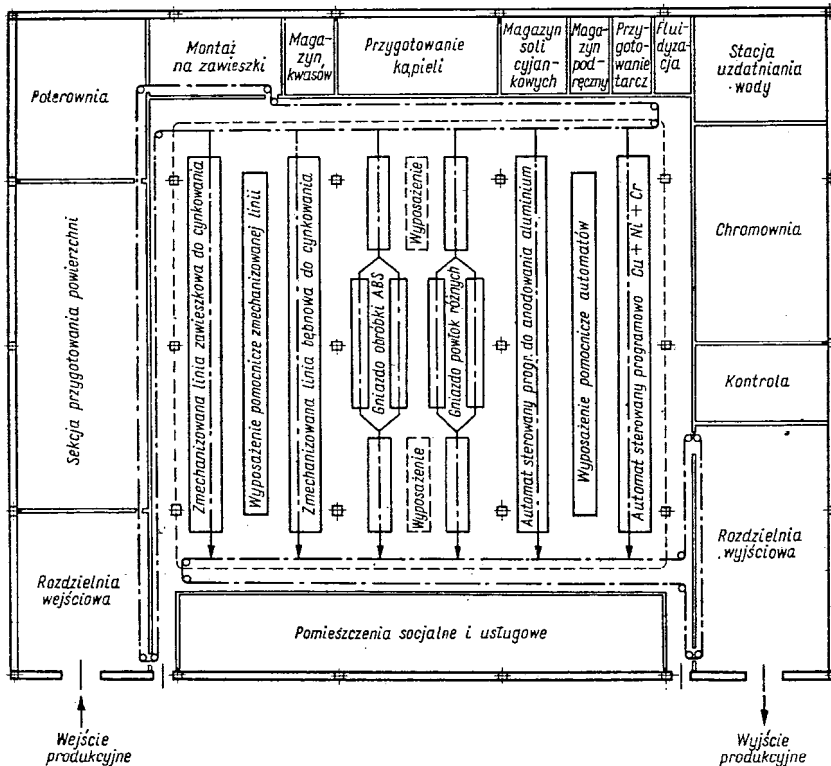
obiektu i przeprowadzić obliczenia uzasadniające wybranie takiej, a nie innej koncepcji stopnia mechanizacji procesów technologicznych.

Dobór rodzaju transportu technologicznego

Projektowany obiekt będzie spełniał wyznaczone mu funkcje, jeżeli prawidłowemu doborowi procesów technologicznych dla poszczególnych grup wyrobów i właściwemu przyporządkowaniu urządzeń produkcyjnych towarzyszy optymalna dla danych warunków organizacja produkcji. Do podstawowych czynników wpływających na jej charakter zalicza się lokalizację galwanizerni, strukturę organizacyjną poszczególnych gniazd obróbczych, przyływ i odpływ masy towarowej oraz odpowiednio dobrane środki transportu technologicznego.

Transport technologiczny w galwanizerniach można podzielić na trzy zasadnicze grupy, które są ze sobą ściśle powiązane.

Do pierwszej grupy zalicza się transport zewnętrzny zapewniający dostarczanie części z różnych wydziałów do rozdzielni wejściowej galwanizerni i przekazywanie ich po obróbce



Rys. 31-4. Przykład zmechanizowanego transportu wewnętrznego w galwanizerni

galwanicznej bądź chemicznej z rozdzielni wyjściowej do magazynu. W tym przypadku jest to zwykle transport ogólnozakładowy, tj. różnego rodzaju wózki ręczne i wózki akumulatorowe. W układach zblokowanych przy bezpośredniej współpracy galwanizerni z innymi wydziałami transport obrabianych elementów z rozdzielni wyjściowej galwanizerni do tych wydziałów może być mechaniczny, tj. za pomocą przenośników podwieszonych typu lekkiego, a nawet w szczególnych przypadkach przenośników adresowanych (typu King czy Teleflex).

Do drugiej grupy, najważniejszej z punktu widzenia projektanta-technologa, należy zaliczyć transport wewnętrzny obejmujący dostarczanie części z rozdzielni wejściowej do stanowisk technologicznych galwanizerni oraz ich przekazywanie po obróbce galwanicznej do rozdzielni wyjściowej. Tego typu transport, w zależności od rozmiaru programu produkcyjnego, realizowany jest zwykle w galwanizerniach małych i średnich za pomocą transportu ogólnozakładowego (wózków ręcznych, wózków akumulatorowych itp.) lub — przy znacznych programach produkcyjnych oraz w zmechanizowanych i zautomatyzowanych układach technologicznych — za pomocą przenośników. Generalna zasada transportu przenośnikowego polega na tym (rys. 31-4), że nie ma uzbrajania i rozbrajania zawieszek i pojemników z drobnymi elementami bezpośrednio przy stanowiskach technologicznych. Czynności te dokonywane są w rozdzielni.

Do grupy trzeciej zalicza się transport technologiczny wewnętrzny, obejmujący przekazywanie wsadu między poszczególnymi stanowiskami w czasie trwania procesu. W zależności od programu produkcyjnego i przyjętego systemu obróbki galwanicznej i chemicznej przekazywanie wsadu ze stanowiska do stanowiska może być dokonywane ręcznie (w wannach, kielichach, bębnach) lub mechanicznie (stosując zmechanizowane linie lub automaty).

d. Wybrane zagadnienia projektowe

Obliczanie i dobór urządzeń galwanizacyjnych

Pod pojęciem *obliczenia* należy rozumieć prawidłowy dobór zdolności urządzeń produkcyjnych przewidywanych do realizacji procesów wytwórczych w projektowanym obiekcie do założonego zadania produkcyjnego.

W przypadku obróbki galwanicznej miarą zdolności produkcyjnej jest w zasadzie powierzchnia powłoki galwanicznej określonego rodzaju i o określonej grubości, osadzonej w

ciągu roku na ustalonym asortymencie części wg przyjętej technologii i w danych urządzeniach.

Podstawowym ogniwem w ciągu technologicznym obróbki galwanicznej, decydującym o jego zdolności produkcyjnej, jest najdłuższą operacją tego ciągu, zazwyczaj operacja zasadnicza osadzania powłoki galwanicznej. Z tego też względu oddzielnie omówiono obliczanie zdolności produkcyjnej operacji zasadniczych dla urządzeń zawieszkowych i oddzielnie dla urządzeń obrotowych do obróbki części drobnych. Określono przy tym dane wyjściowe do obliczenia zdolności produkcyjnych oraz omówiono czynniki warunkujące te zdolności.

Elektywny fundusz czasu pracy urządzenia

Efektywny fundusz czasu pracy urządzenia

$$T_e = T_s \left(1 + \frac{t_p}{t_s} \right), \text{ h} \quad (1)$$

gdzie: T_e — efektywny fundusz czasu osadzania powłoki galwanicznej, h; t_p — czas pomocniczy operacji zasadniczej osadzania powłoki nie pokryty czasem głównym tej operacji, h; t_s — czas główny (aparaturowy) osadzania powłoki galwanicznej, h.

Czas główny

$$t_s = \frac{d_s J}{D_k 10^2}, \text{ h} \quad (2)$$

gdzie: d_s — średnia grubość powłoki, μm ;

$J = \frac{\gamma}{\eta C} \cdot A \cdot h / (\text{m}^2 \cdot \mu\text{m})$; γ — gęstość metalu powłoki, g/cm^3 ; η — wydajność katodowa prądu; C — równoważnik elektrochemiczny, $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$; D_k — gęstość katodowa prądu, A/dm^2 .

Efektywny fundusz czasu osadzania powłoki galwanicznej decydujący o zdolności produkcyjnej urządzenia i reprezentujący wielkość funduszu czasu netto w skali roku po odjęciu czasu przeznaczanego na regenerację kąpeli, rozruchy (tzw. napełnianie linii) oraz operacje pomocnicze nie objęte czasem głównym

$$T_d = T_a \frac{1 - \frac{T_r}{T_d} - \frac{L}{T_d} t_c}{1 + \frac{a}{\varepsilon} t_r + \frac{t_p}{t_s}}, \text{ h} \quad (3)$$

gdzie: T_d — dysponowany roczny fundusz czasu pracy, h; T_r czas pracy w ciągu roku przeznaczony na remont i konserwację urządzeń technologicznych, h; L — liczba rozruchów linii produkcyjnej w ciągu roku; t_c — czas jednego rozruchu linii (napełnianie linii),

tj. sumaryczny czas pracy od momentu założenia pierwszego wsadu do pierwszej operacji linii aż do momentu opuszczenia przez ten wsad operacji ostatniej, h ; a — rzeczywiste obciążenie prądowe kąpielii, A/l ; ε — trwałość kąpielii zależna od warunków eksploatacji, $A \cdot h/l$; t_r — czas jednej regeneracji kąpielii, h .

Dysponowany roczny fundusz czasu pracy T_d jest określony liczbą dni roboczych w roku oraz przyjętymi warunkami pracy w danej galwanizerni, tj. zmienowością i liczbą godzin pracy podczas jednej zmiany. Roczny fundusz czasu pracy

$$T_d = t_d i D_r - (N + S_w + S_0 - S_z) - 2i S_r, \quad h \quad (4)$$

gdzie: t_d — czas pracy jednej zmiany, h ; i — liczba zmian pracy; D_r — liczba dni w roku; N — liczba niedziel w roku; S_w — liczba świąt ustawowych w roku; S_0 — liczba wolnych od pracy sobót w roku; S_z — dodatkowa liczba świąt ustawowych przypadająca w wolne soboty w roku; S_r — liczba sobót roboczych w roku.

Analizując we wzorze (1) efektywny fundusz czasu pracy urządzenia T_e , należy stwierdzić, że jego wartość w przypadku automatów zawieszkowych Processmaster i wanień obsługiwanych ręcznie będzie praktycznie zbliżona do wartości czasu T_g , ponieważ w urządzeniach tych w czasie osadzania powłoki wymiana kolejnych zawieszek odbywa się stopniowo i czas operacji pomocniczych t_p jest znikomy.

Natomiast w zmechanizowanych liniach i automatach sterowanych programowo, gdzie wymianie podlega cały wsad z wanny i następuje przerwa w procesie, wartość czasu t_p jest większa, co odpowiednio zmniejsza zdolność produkcyjną tych urządzeń.

Obliczanie i dobór urządzeń zawieszkowych

Metoda obliczeń polega na doborze rozmiarów urządzeń i takiej ich liczby, jaka jest niezbędna do realizacji danego programu produkcyjnego, przewidzianego do osadzania odpowiedniej powłoki galwanicznej na danych wyrobach.

Dobór rozmiarów urządzeń do danego zadania produkcyjnego. — Wymiary urządzeń technologicznych w danym przypadku — długość \times szerokość \times głębokość ($l \times b \times h$) — ustala się na podstawie powierzchni jednorazowego wsadu wyrobów F (m^2), gwarantującego w wyznaczonym czasie realizację programu produkcyjnego. Powierzchnię tego wsadu F (m^2) określa pole powierzchni zawieszek $F_z = l_z h_z$ (m^2) oraz stopień ich wypełnienia $z = F/F_z$.

Wymiar wysokości zawieszek h_z zależy od głębokości wanny i tak np. dla typowych wanień o całkowitej głębokości $h = 0,95$ m wysokość zawieszek $h_z = 0,65$ m. Długość zawieszek wyznacza się z zależności $l_z = l - 0,1$ m.

Stopień wypełnienia zawieszek z zależy od rozmiarów i kształtów obrabianych wyrobów, ich rozmieszczenia na zawieszkach, od dostosowania rozmiarów wanień do wymiarów geometrycznych wyrobów oraz od rodzaju kąpielii. Jego wartość waha się dla kąpielii kwaśnych w granicach 0,75—1,5, a najczęściej 1—1,25; dla kąpielii alkalicznych, cyjankowych i przy anodowaniu odpowiednio 1,25—2,5 oraz 1,25—1,75.

Do obliczenia jednorazowego wsadu niezbędne są następujące dane charakteryzujące zadanie produkcyjne przewidziane do realizacji:

1. Rodzaj powłoki galwanicznej wyrażona gęstością osadzanego metalu γ (g/cm^3) oraz jego równoważnikiem elektrochemicznym C ($g/(A \cdot h)$).

2. Rodzaj kąpielii i parametry jej pracy — katodowa gęstość prądu D_k (A/dm^2), wydajność katodowa η oraz maksymalne dopuszczalne obciążenie prądowe kąpielii a_{max} (A/l).

3. Wielkość jednorazowej produkcji P (m^2/r), która ma być wykonana w ciągu roku oraz średnia grubość powłoki galwanicznej d_g (μm).

4. Efektywny fundusz czasu pracy T_g (h).

5. Czas pomocniczy t_p (h), nie pokryty czasem operacji zasadniczej t_g (h).

6. Współczynnik braków r ; ($r > 1$).

7. Współczynnik nieizolowanej powierzchni zawieszek

$$w = \frac{F + f_z}{F}$$

gdzie: F — powierzchnia jednorazowego wsadu (m^2); tj. — powierzchnia części, na których jednocześnie będzie osadzana powłoka galwaniczna; f_z — nieizolowana powierzchnia zawieszek (m^2).

8. Stopień wypełnienia pola powierzchni zawieszek z .

Powierzchnia jednorazowego wsadu

$$F = \frac{Pr}{\frac{T_g}{t_g} + L}, \quad m^2 \quad (5)$$

Jeżeli powierzchnię wsadu F zastąpi się polem powierzchni zawieszek F_z , to

$$F_z = \frac{Pr}{z \left(\frac{T_g}{t_g} + L \right)}, \quad m^2 \quad (6)$$

Po obliczeniu niezbędnej pola powierzchni zawieszek F_z ustala się niezbędną ich długość $l_z = F_z/h_z$ (m). Następnie w zależności od otrzymanej wartości l_z dobiera się długość i liczbę wanien.

Po wyborze wanien należy sprawdzić rzeczywiste obciążenie prądowe kąpeli $a = I/V < a_{\max}$ (A/l), gdzie V — całkowita objętość kąpeli operacji zasadniczej (l). Na podstawie granicznej wartości a_{\max} można również ustalić minimalną objętość kąpeli

$$V > \frac{PrwD_k 10^2}{a_{\max} \left(\frac{T_g}{t_g} + L \right)}, \quad (7)$$

lub

$$V > \frac{D_k w z F_z 10^2}{a_{\max}}, \quad (8)$$

oraz maksymalny dopuszczalny wsad jednostkowy

$$\frac{F_{\max}}{V} = f_{\max} < \frac{a_{\max}}{D_k w}, \quad \text{dm}^2/\text{l} \quad (9)$$

Jeżeli w określonych urządzeniach wanny należy wykonać roczny program produkcyjny P (m²/r.) obejmujący różne asortymenty części, to niezbędna powierzchnia zawieszek dla jednorazowego wsadu

$$F_z = \frac{Pr \left[\left(1 + \frac{a_s}{\varepsilon} t_r \right) \sum \frac{y_i t_{gi}}{z_i} + \sum \frac{y_i t_{pi}}{z_i} \right]}{T_d \left(1 - \frac{T_r}{T_d} \right) + L \left[\left(1 + \frac{a_s t_r}{\varepsilon} \right) \sum y_i t_{gi} + \sum y_i t_{pi} - \sum y_i t_{ci} \right]}, \quad \text{m}^2 \quad (10)$$

gdzie: $P_i = y_i P$ ($i = 1, 2, \dots, m$) — rozmiar produkcji asortymentu i ; y_i — udział asortymentu i w programie produkcyjnym; t_{gi} — czas główny; t_{pi} — czas pomocniczy; t_{ci} — czas rozruchu; z_i — stopień zapełnienia zawieszek.

Srednie rzeczywiste obciążenia kąpeli

$$a_s = f_z D_k 10^2 \frac{\sum y_i d_i w_i}{\sum \frac{y_i d_i}{z_i}} \quad \text{lub} \quad a_s = f_z J \frac{\sum y_i d_i w_i}{\sum \frac{y_i t_{gi}}{z_i}}, \quad \text{A/l} \quad (11)$$

gdzie: d_i — grubość powłoki części i , μm ; w_i — współczynnik nie izolowanej części zawieszek.

We wzorze (11) współczynnik $f_z = F_z/V$ (m²/l) jest określony wymiarami stosowanych urządzeń wanny.

Liczba niezbędnych amperogodzin w ciągu

roku wyniesie w tym przypadku $PrJ \sum y_i d_i w_i$.

Srednie wartości innych parametrów będą odpowiednio: czas rozruchu $t_{cs} = \sum y_i t_{ci}$, stopień zapełnienia zawieszek $z_s = \sum \frac{z_i}{y_i}$, czas główny $t_{gs} = \sum y_i t_{gi}$, czas pomocniczy $t_{gs} = - \sum y_i t_{pi}$.

Przykład

Dane wyjściowe:

Roczne zadanie produkcyjne osadzania powłoki galwanicznej niklowej $P = 100\,000$ m²/r., w tym $P_1 = 35\,000$ m²/r. o grubości $d_1 = 10$ μm , $P_2 = 40\,000$ m²/r. o grubości $d_2 = 20$ μm i $P_3 = 25\,000$ m²/r. o grubości 30 μm .

Gęstość metalu powłoki $\gamma = 8,8$ g/cm³, wydajność katodowa prądu $\eta_k = 0,88$, równoważnik elektrochemiczny $C = 1,095$ g/(A·h). Katodowa gęstość prądu $D_k = 3$ A/dm².

Poza tym przyjęto (opis symboli podano w tekście)

$$t_{p1} = t_{p3} = 2 \text{ min}, \quad t_{p2} = 3 \text{ min}, \quad w_1 = 1,1;$$

$$w_2 = 1,05, \quad w_3 = 1,15,$$

$$z_1 = 1,2; \quad z_2 = 1,15, \quad z_3 = 1,3, \quad f_z =$$

$$= 0,00084 \text{ m}^2/\text{l}, \quad r = 1,03,$$

$$\varepsilon = 600 \text{ A/l}, \quad T_d = 4270 \text{ h}, \quad T_r = 170 \text{ h},$$

$$t_r = 8 \text{ h}, \quad L = 254 \text{ dni},$$

$$t_{c1} = 51 \text{ min} = 0,85 \text{ h}, \quad t_{c2} = 69 \text{ min} = 1,15 \text{ h},$$

$$t_{c3} = 87 \text{ min} = 1,45 \text{ h}.$$

Obliczono

$$J = \frac{8,8}{0,88 \cdot 1,095} = 9,13 \text{ A} \cdot \text{h}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$$

$$t_{g1} = \frac{10 \cdot 9,13}{3 \cdot 10^2} = 0,31 \text{ h}; \quad t_{g2} = \frac{20 \cdot 9,13}{3 \cdot 10^2} = 0,61 \text{ h}$$

$$t_{g3} = \frac{30 \cdot 9,13}{3 \cdot 10^2} = 0,91 \text{ h}; \quad y_1 = 0,35; \quad y_2 = 0,4;$$

$$y_3 = 0,25$$

$$a_s = 0,00084 \cdot 9,13 \times$$

$$\times \frac{0,35 \cdot 10 \cdot 1,1 + 0,4 \cdot 20 \cdot 1,05 + 0,25 \cdot 30 \cdot 1,15}{\frac{0,35 \cdot 0,31}{1,2} + \frac{0,4 \cdot 0,61}{1,15} + \frac{0,25 \cdot 0,91}{1,3}} =$$

$$= 0,33 \text{ A/l}$$

$$\sum \frac{y_i t_{gi}}{z_i} = \frac{0,35 \cdot 0,31}{1,2} + \frac{0,4 \cdot 0,61}{1,15} + \frac{0,25 \cdot 0,91}{1,3} =$$

$$= 0,48 \text{ h}$$

$$\sum \frac{y_i t_{pi}}{z_i} = \frac{0,35 \cdot 0,033}{1,2} + \frac{0,4 \cdot 0,05}{1,15} +$$

$$+ \frac{0,26 \cdot 0,033}{1,3} = 0,033 \text{ h}$$

$$\sum y_i t_{gi} = 0,35 \cdot 0,31 + 0,4 \cdot 0,61 + 0,25 \cdot 0,91 = 0,58 \text{ h}$$

$$\sum y_i t_{pi} = 0,35 \cdot 0,033 + 0,4 \cdot 0,05 + 0,25 \cdot 0,033 = 0,04 \text{ h}$$

$$\sum y_i t_{ci} = 0,35 \cdot 0,85 + 0,4 \cdot 1,15 + 0,25 \cdot 1,45 = 1,12 \text{ h}$$

Pole powierzchni zawieszek

$$F_z = \frac{100000 \cdot 1,03 \left[\left(1 + \frac{0,33 \cdot 8}{600} \right) 0,48 + 0,033 \right]}{4270 \left(1 - \frac{170}{4270} \right) + 254 \left[\left(1 + \frac{0,33}{600} \cdot 8 \right) 0,58 + 0,04 - 1,12 \right]} = 13,35 \text{ m}^2$$

Obliczanie zdolności produkcyjnej danego urządzenia wannowego przy osadzaniu określonego rodzaju powłoki galwanicznej na wyrobach o ustalonej strukturze asortymentowej

Dysponując urządzeniem o znanej charakterystyce technicznej oraz posiadając pełne rozeznanie w zakresie asortymentu wyrobów podlegających obróbce galwanicznej, pola powierzchni F_z , stopnia zapelnienia zawieszek z , czasu osadzania powłoki t_g i czasu pomocniczego t_p , można obliczyć najpierw godzinową zdolność produkcyjną tego urządzenia

$$p = \frac{F}{r(t_g + t_p)} = \frac{zF_z}{r(t_g + t_p)}, \text{ m}^2/\text{h}$$

a następnie jego zdolność produkcyjną roczną

$$P = pT_c + \frac{F}{r}L \quad \text{lub} \quad P = \frac{F_z}{r} \left(\frac{T_z}{t_g} + L \right), \text{ m}^2/\text{t}. \quad (12)$$

W przypadku złożonej struktury asortymentowej części, zdolność produkcyjna urządzenia

$$P = \frac{F_z \left\{ T_d \left(1 - \frac{T_r}{T_d} \right) + L \left[\left(1 + \frac{a_s}{\varepsilon} t_r \right) \sum y_i t_{gi} + \sum y_i t_{pi} - \sum y_i t_{ci} \right] \right\}}{r \left[\left(1 + \frac{a_s}{\varepsilon} t_r \right) \sum \frac{y_i t_{gi}}{z_i} + \sum \frac{y_i t_{pi}}{z_i} \right]}, \text{ m}^2 \quad (12)$$

Obliczanie i dobór urządzeń obrotowych

Ze względu na duży wybór produkowanych obecnie urządzeń obrotowych (kielichów, bęb-

nów, linii i automatów bębnowych), projektowanie galwanizerni w zakresie obróbki części drobnych sprowadza się do prawidłowego obliczenia zdolności produkcyjnej urządzeń przewidzianych do realizacji danego zadania produkcyjnego.

Zdolność produkcyjna urządzeń obrotowych może być wyrażana w jednostkach masy części (kg/r.) i w jednostkach powierzchni pokrywanej, m^2/r .

W zasadzie wzory (6) i (10) lub (12) i (13) mogą być również zastosowane do obliczeń urządzeń obrotowych pod warunkiem wprowadzenia w miejsce wielkości odpowiadających wsadom jednorazowym do urządzeń zawieszkowych (w tym wielkości F_z i z) wielkości odpowiadające wsadom w urządzeniach obrotowych (w jednostkach masy lub powierzchni). Należy także wyeliminować z odpowiednich wzorów współczynnik nie izolowanej powierzchni zawieszek w .

W przypadku wprowadzenia wsadu w jednostkach masy należy zastąpić powierzchnię wsadu F iloczynem kG (gdzie k — stosunek pokrywanej powierzchni drobnicy do jej masy, G — masa wsadu w kg).

Wsady w urządzeniach obrotowych są ściśle uzależnione od charakterystyki technicznej urządzeń, a przede wszystkim od maksymalnego natężenia prądu, którym można obciążyć urządzenie, oraz od maksymalnej masy wsadu.

Maksymalne natężenie prądu obciążające urządzenie jest uwarunkowane nie tylko charakterystyką samego urządzenia, lecz również rodzajem kąpeli, jaką w nim zastosowano.

Tak więc, w zależności od przewodności kąpeli i jej dopuszczalnego obciążenia prądowego, dopuszczalnej anodowej gęstości prądu oraz od kształtu obrabianych części dobiera się dopuszczalne natężenie prądu w danym urządzeniu.

W tablicy 31-2 podano przykładowo wartości dopuszczalnego natężenia prądu w pół-

Tablica 31-2. Przykładowe wartości natężenia prądu w PUB-50 dla najczęściej spotykanych rodzajów kąpeli

Kąpiel	Natężenie prądu A
Do cynkowania lub kadmowania cyjankowego	250—350
Do miedziowania cyjankowego	100—150
Do mosiądzowania cyjankowego	80—100
Do niklowania	100—150

automatycznym urządzeniu bębnowym PUB-50 w zależności od rodzaju stosowanej w nim kąpieli, a w tabl. 31-18 charakterystykę techniczną urządzeń obrotowych, produkowanych w Zakładach Urządzeń Galwanicznych i Lakierniczych (ZUGiL) w Wieluniu.

Przy maksymalnym obciążeniu prądem I (A) danego urządzenia i przy założonej technologii osadzania powłoki o optymalnej wartości katodowej gęstości prądu D_{ko} (A/dm²) powierzchnia wsadu jednostkowego

$$F = \frac{I}{D_{ko}}, \text{ dm}^2 \quad \text{lub} \quad F = \frac{I}{D_{ko}10^2}, \text{ m}^2 \quad (14)$$

Należy pamiętać, że zmiana powierzchni wsadu (przy $I = \text{const}$) możliwa jest tylko w pewnych określonych granicach. Zwiększenie (powierzchni) wsadu powoduje zmniejszenie gęstości prądu oraz przedłużenie czasu t_g osadzania powłoki o żądanej grubości d . W krańcowym przypadku zwiększania wsadu przy katodowej gęstości prądu mniejszej od dopuszczalnej ($D_{k \text{ min}}$) wystąpią zakłócenia w procesie osadzania powłoki. Zmniejszenie wsadu prowadzi natomiast do zwiększenia katodowej gęstości prądu, której wartość nie może przekroczyć w granicznym przypadku górnej wartości dopuszczalnej dla danej kąpieli ($D_{k \text{ max}}$).

W przypadku zróżnicowanego programu produkcyjnego racjonalne wykorzystanie urządzeń obrotowych zależy od ustalenia dla każdego asortymentu części optymalnej powierzchni jednostkowego wsadu. Dla danego urządzenia o dopuszczalnym natężeniu prądu I i dopuszczalnej masie jednostkowego wsadu G oraz przy optymalnej katodowej gęstości prądu D_{ko} odpowiednia wartość współczynnika charakteryzującego stosunek powierzchni do jego masy

$$k_o = \frac{I}{D_{ko}G}, \text{ dm}^2/\text{kg} \quad (15)$$

Wartość współczynnika k w praktyce waha się w bardzo szerokim zakresie, najczęściej 10–50 dm²/kg, a jego wpływ na powierzchnię wsadu i godzinową zdolność produkcyjną p_F lub p_G można rozpatrzeć na podstawie następujących wzorów:

$$p_F = \frac{F}{t_g + t_p}, \text{ m}^2/\text{h} \quad (16)$$

$$p_G = \frac{G}{t_g + t_p}, \text{ kg/h} \quad (17)$$

$$p_G = \frac{p_F}{k}, \text{ kg/h} \quad (18)$$

Przy założeniu, że $k > k_o$ i $t_p = 0$, zdolność produkcyjna $p_F = F/t_g = I/dJ$ (m²/h). Oznacza to, że niezależnie od powierzchni wsadu F przy $I = \text{const}$ wydajność godzinowa będzie stała dla danej grubości powłoki d (μm). Zwiększenie lub zmniejszenie wsadu będzie kompensowane zmianą katodowej gęstości prądu i zmianą czasu głównego t_g osadzania powłoki. Biorąc pod uwagę, że przedłużenie czasu głównego powoduje ścieranie się osadzonej powłoki, należałoby utrzymać niezależnie od wartości k obrabianych części stałą powierzchnię wsadu $F = I/D_k$, odpowiadającą optymalnej gęstości prądu. Wtedy jednak masa wsadu G oraz zdolność produkcyjna, mierzona w jednostkach masy p_G , będą malały wraz ze wzrostem wartości k .

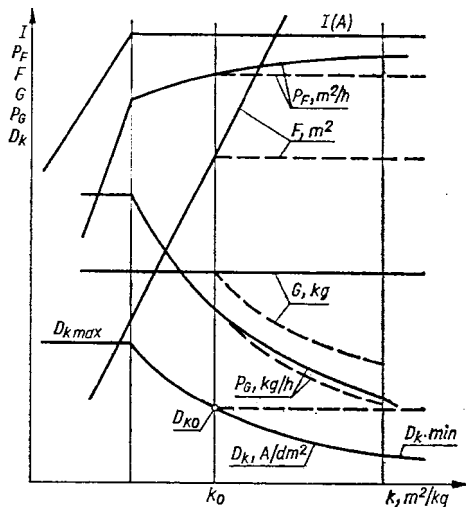
Ze względu jednak na to, że w rzeczywistości $t_p > 0$, zdolność produkcyjna

$$p_F = \frac{I}{dJ \left(1 + \frac{t_p I}{dJF}\right)}, \text{ m}^2/\text{h} \quad (19)$$

Jak wynika z podanego wzoru, wraz ze wzrostem F zwiększa się nieznacznie zdolność produkcyjna (przy $I = \text{const}$ i $d = \text{const}$). Wydłuża się również czas główny t_g , a skracca czas pomocniczy t_p . Tak więc szczególnie przy małych grubościach powłok d i znacznie dłuższym czasie t_p w stosunku do czasu t_g celowe jest zwiększanie — wraz ze wzrostem współczynnika k — powierzchni wsadu F , aby zwiększyć zdolność produkcyjną. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy $k > k_o$, przy czym dla każdej wartości k maksymalna powierzchnia wsadu F każdorazowo zależy od nieprzekraczalnej wartości maksymalnej masy wsadu G_{max} . Tak więc przy stałej wartości wsadu G nastąpi wraz ze wzrostem współczynnika k niewielki wzrost zdolności produkcyjnej p_F i jednocześnie (wskutek dłuższego czasu osadzania powłoki t_g) spadek zdolności produkcyjnej p_G (rys. 31-5).

Przyjęcie dla $k > k_o$ stałej masy wsadu G i zwiększającej się odpowiednio powierzchni wsadu F przy wydłużającym się czasie głównym t_g jest celowe przy mniejszych grubościach osadzonej powłoki d . Przy grubościach większych, gdy t_g wydłuża się nadmiernie, wpływ ścierania może znacznie zmniejszyć efekt wzrostu zdolności produkcyjnej spowodowanej zwiększeniem powierzchni wsadu F .

Zwiększenie powierzchni wsadu F wraz ze wzrostem wartości k może być ograniczone zbliżeniem się wartości katodowej gęstości prądu do dopuszczalnej wartości $D_{k \text{ min}}$. Wówczas przy wzroście współczynnika k po-



Rys. 31-5. Charakterystyka urządzeń obrotowych

wierzchnia wsadu F i zdolność produkcyjna p_F pozostają stałe, a masa wsadu G i zdolność produkcyjna p_G maleją.

Wzrost zdolności produkcyjnej p_F przy założeniu $G = \text{const}$ i przy $k > k_0$ występuje w sposób znaczący, szczególnie w kielichach zwykłych i kielichach zanurzeniowych oraz w urządzeniach z zainstalowanym bębnem na stałe, gdyż przy takich urządzeniach czas pomocniczy t_p jest stosunkowo długi. W liniach zmechanizowanych i w automatach udział czasu t_p związany z wymianą wsadu wraz z bębmem w wannie operacji podstawowej jest niewielki. Stąd też wzrost zdolności produkcyjnych przy wzroście k najczęściej będzie znikomy.

W przypadku gdy $k < k_0$ i przy stałej masie wsadu G powierzchnia wsadu F z konieczności musi maleć, a tym samym maleje również zdolność produkcyjna p_F . Jednocześnie jednak towarzyszący temu wzrost gęstości prądu D_k i skracanie czasu t_g prowadzi do wzrostu zdolności produkcyjnej p_G . Ten spadek zdolności produkcyjnej p_F może się odbywać do wartości k , przy której katodowa gęstość prądu osiągnie wartość graniczną $D_{k \max}$. Przy dalszym zmniejszaniu się wartości k niezbędne jest zmniejszenie natężenia prądu I , aby nie przekroczyć wartości $D_{k \max}$. Wskutek tego, gdy $k < k_{Dk \max}$ początkowo występuje gwałtowny spadek zdolności produkcyjnej p_F i ustabilizowanie się zdolności produkcyjnej p_G .

Jak wynika z przedstawionej analizy, przy obliczaniu zdolności produkcyjnych urządzeń

obrotowych należy przede wszystkim ustalić dla każdego urządzenia i danej kąpeli maksymalne obciążenie prądem oraz maksymalną masę wsadu, a następnie, w zależności od rodzaju części, tj. w zależności od wartości k i przyjętej katodowej gęstości prądu, określić masę wsadów, biorąc pod uwagę przedstawione rozważania.

Uwagi ogólne dotyczące obliczeń i doboru zmechanizowanych linii oraz automatów

Ze względu na duże zróżnicowanie: części podlegających obróbce galwanicznej, wymagań stawianych obrabianym elementom, procesów technologicznych i warunków lokalizacyjnych nie ma zautomatyzowanych linii uniwersalnych, lecz każdy automat wymaga odrębnego potraktowania w celu dostosowania do indywidualnych, konkretnych warunków produkcji. Nie wyklucza to, że automaty o określonym typie wytwarzane przez jednego producenta składają się zwykle z typowych elementów, opracowanych już wcześniej i wytwarzanych seryjnie.

Zmechanizowane linie i automaty realizują pełny proces technologiczny obróbki galwanicznej lub chemicznej, przewidziany dla danego rodzaju części. Ograniczenie się więc do obliczenia analitycznego urządzeń do procesów podstawowych nie wystarcza do sprecyzowania ostatecznego kształtu projektowanej jednostki. Istnieje wiele innych równie ważnych czynników, m.in. przyjęta sekwencja procesu technologicznego i jego parametry technologiczne, system transportu technologicznego w samym urządzeniu, rodzaj sterowania, układ stanowisk technologicznych (przelotowy, nawrotny, zamknięty), dobór liczby nośników wsadów poparty harmonogramem pracy urządzenia (w przypadku linii zmechanizowanych i automatów sterowanych programowo), które w istotny sposób wpływają na charakter dobieranego urządzenia.

Szczególnym zagadnieniem przy obliczaniu linii zmechanizowanych i automatów jest dobór optymalnych wymiarów zawieszek, a więc i wymiarów wanien. Wiąże się to z doбором odpowiedniej liczby stanowisk operacji podstawowej (najdłuższej) oraz taktu pracy urządzenia.

Wymienione elementy są ze sobą powiązane następującymi zależnościami:

$$F = fm = p(t_g + t_p)r \quad (20)$$

$$\tau = \frac{f}{pr} = \frac{t_g + t_p}{m} \quad (21)$$

gdzie: f — jednorazowy wsad w jednym stanowisku (wannie), m^2 ; m — liczba stanowisk operacji podstawowej (najdłuższej); p — produktywność godzinowa linii, m^2/h ; τ — takt pracy urządzenia, h ; r — współczynnik braków, t_g — czas operacji zasadniczej, t_p — czas pomocniczy.

W liniach zmechanizowanych i automatach sterowanych programowo im krótszy jest takt pracy τ , tym lepszy jest stopień szarmonizowania operacji pomocniczych z operacjami podstawowymi, tj. tym mniejsze będą straty czasu na stanowiskach, gdzie czas operacji jest krótki, i tym mniejsze będą poprzeczne wymiary wanian, co w sumie prowadzi do obniżenia kosztu urządzenia. Ale skrócenie taktu linii wymaga z kolei zwiększenia liczby stanowisk (wanien) operacji najdłuższej, co wydłuża urządzenie oraz może niekiedy prowadzić do zwiększenia liczby stosunkowo kosztownych przenośników wsadu. Zarówno wydłużenie linii jak i zwiększenie liczby przenośników wpływają na wzrost kosztów.

Jak wynika z powyższych rozważań, w każdym konkretnym przypadku doboru linii zmechanizowanej lub automatyzowanej niezbędne jest znalezienie rozwiązania kompromisowego i optymalnego z punktu widzenia rachunku ekonomicznego.

Przy obecnym poziomie techniki takt pracy automatów sterowanych programowo waha się w granicach 3—7 min, a dla linii zmechanizowanych 7—12 min.

W automatach sztywnych rola taktu pracy w doborze wymiarów automatu jest znacznie mniejsza. Takt minimalny jest uwarunkowany czasem przenoszenia wsadu z jednego stanowiska na drugie oraz czasem najkrótszej operacji.

Zagadnienie optymalizacji wymiarów automatu sztywnego koncentruje się wokół doboru podłużnego wymiaru pojedynczego stanowiska, a więc polega na określeniu szerokości i długości zawieszek, które decydują o wielkości podziału (skoku) automatu, a tym samym jego gabarytów i kosztów.

Dokonanie optymalnego doboru linii zmechanizowanej lub automatu do określonego zadania wymaga ścisłej współpracy inwestora, projektanta oraz producenta urządzeń.

Dobór urządzeń produkcyjnych do operacji pomocniczych

Liczbę urządzeń do operacji pomocniczych (np. wanian do dotrawiania, aktywowania powierzchni, neutralizacji itp.) przyjmuje się bez obliczeń ze względu na stosunkowo krótkie czasy obróbki w stosunku do czasów pro-

cesów podstawowych. W zasadzie dobór odpowiedniej liczby urządzeń produkcyjnych do procesów pomocniczych dotyczy wyłącznie niezmechanizowanej obróbki gniazdowej. W zmechanizowanych liniach i automatach dowolnego typu liczba urządzeń produkcyjnych do procesów pomocniczych wynika ze struktury przyjętego procesu technologicznego i zastosowanego systemu neutralizacji ścieków.

Obliczanie i dobór urządzeń pomocniczych

Urządzenia pomocnicze i osprzęt stanowią pewną grupę wyposażenia, które ma pośredni wpływ na przebieg procesów obróbki galwanicznej i chemicznej. Do grupy tej zalicza się źródła prądu stałego, suszarki, wirówki osuszające, urządzenia filtracyjne, wanny do przygotowania, magazynowania i przewożenia kąpieli, środki transportu ogólnozakładowego, regały i wózki do zawieszek, wyposażenie podręcznych magazynków i podręcznego laboratorium itp. Z reguły nie dokonuje się obliczeń wymienionego wyposażenia z wyjątkiem źródeł prądu stałego i suszarek. Za podstawę wyjściową do obliczeń i doboru źródeł prądu stałego przyjmuje się parametry pądowo-napięciowe, określone w schematach odpowiednich procesów technologicznych.

Przy projektowaniu nowoczesnych galwanizerni do zasilania urządzeń prądem stałym należy stosować wyłącznie prostowniki; zwykle dla każdego odbiornika oddzielny prostownik lub zespół prostowników. Możliwe jest również zasilanie z jednego źródła kilku odbiorników w przypadku prowadzenia tego samego procesu lub różnych procesów o bardzo zbliżonych parametrach prądowo-napięciowych. Podłączanie do jednego prostownika kilku urządzeń o różnym napięciu jest bardzo kłopotliwe w eksploatacji, bowiem wąski zakres regulacji oporników, które trzeba dodatkowo zainstalować przy każdym odbiorniku, uniemożliwia prawidłowe ustalenie parametrów poszczególnych procesów.

Rozmiar i liczbę prostowników prądu stałego oblicza się ustalając zapotrzebowanie energii elektrycznej dla poszczególnych urządzeń na podstawie powierzchni wsadu (dm^2) oraz gęstości prądu.

Natężenie prądu dla danego urządzenia

$$I = wD_k k_p, A \quad (22)$$

gdzie: w — wsad podlegający jednocześnie obróbce w urządzeniu, dm^2 ; D_k — katodowa gęstość prądu, A/dm^2 ; k_p — współczynnik zapasu uwzględniający między innymi powierzchnie kontaktowe zawieszek stosowanych

przy osadzeniu powłoki; wartość tego współczynnika wynosi 1,2—1,3.

Liczbę suszarek odpowiedniego typu określa się na podstawie jednorazowego wsadu i czasu suszenia w odpowiedniej temperaturze. Zwykle czas suszenia wynosi kilka do kilkunastu minut (tabl. 31-3). Dla zwiększenia

Tablica 31-3. Czas suszenia (min) części po obróbce galwanicznej i chemicznej

Rodzaj części	Suszarki konwekcyjne		Wirówki osuszające
	Temperatura suszenia		
	50—60°C	100—120°C	
Części o kształtach prostych	4—6	3—4	—
Części o kształtach wyprofilowanych	6—10	4—6	—
Części drobne	—	—	3—5

efektu suszenia, a tym samym skrócenia czasu jego trwania, powinno się przewidywać w procesach technologicznych, tuż przed operacją suszenia, płukanie ciepłe lub gorące w zależności od prowadzonego procesu. Pozostałe wyposażenie dobiera się bez dodatkowych obliczeń z katalogów odpowiednich central handlowych lub innych źródeł informacji.

Zestawienie wyposażenia i podstawowych danych urządzeń instalacyjno-eksploatacyjnych

Urządzenia do realizacji zadania produkcyjnego ustala się na podstawie obliczeń analitycznych i częściowo szacunkowo. Otrzymane dane zestawione w odpowiednie tablice wraz z określeniem pełnych charakterystyk w zakresie kosztów zakupu i montażu, chłonności czynników energetycznych potrzebnych do zainstalowania powierzchni i innych niezbędnych wymagań, wyznaczają obraz projektowanej galwanizerni.

Zasady rozplanowania pomieszczeń i zagospodarowania powierzchni galwanizerni

Podział powierzchni galwanizerni

Całkowitą powierzchnię galwanizerni w zależności od charakteru wykonywanych na niej prac dzieli się na powierzchnię produkcyjną, pomocniczą i socjalno-usługową.

Powierzchnia produkcyjna jest to powierzchnia zajmowana przez

- 1) wyposażenie do obróbki przygotowawczej, tj. do odtłuszczenia, trawienia, szlifowania, polerowania, montażu i demontażu zawieszek;

- 2) wyposażenie do prowadzenia procesów zasadniczych;

- 3) wyposażenie do obróbki wykańczającej;

- 4) wyposażenie pomocnicze, jak zbiorniki rezerwowe, układy filtracyjne, źródła prądu stałego itp.;

- 5) stanowiska kontroli bieżącej;

- 6) pomosty obsługi i przejścia między poszczególnymi ciągami technologicznymi.

Powierzchnię produkcyjną określa się na podstawie rozplanowania urządzeń obliczonych i dobranych zgodnie z punktem 31d oraz przyjętych pól odkładczych i przejść między rzędami ciągów technologicznych w myśl wytycznych Dz.U. Nr 11 z dnia 14.04.75, poz. 65.

Minimalna szerokość przejść między wanami lub innymi urządzeniami technologicznymi powinna wynosić

0,7 m, jeżeli przejście służy tylko do celów komunikacyjnych,

1,2 m, jeżeli ciągi technologiczne obsługiwane są tylko z jednej strony przejścia;

1,5 m, jeżeli ciągi technologiczne obsługiwane są z obu stron przejścia.

Pola odkładcze określa się na podstawie wielkości międzyoperacyjnego zapasu części, posługując się wskaźnikami, jak przy doborze wielkości pomieszczeń magazynów i rozdzielni.

Powierzchnia pomocnicza jest to powierzchnia przeznaczona na rozdzielnie (wejściową i wyjściową), pomieszczenia przygotowania kąpeli, podręczne magazyny chemikaliów, anod oraz innych materiałów i pomocy warsztatowych, warsztaty naprawy i zabezpieczania powierzchni zawieszek, laboratorium podręczne, pomieszczenie wentylatorów wyciągowych i nawiewnych, pomieszczenia biurowe oraz na przejścia główne.

Powierzchnię pomocniczą określa się na podstawie

- 1) rozplanowania urządzeń wraz z przejściami (laboratorium, warsztatu naprawczego, wentylatorów wyciągowych i nawiewnych, pomieszczeń do przygotowywania kąpeli);

- 2) norm składowania i zapasu magazynowego (rozdzielnie i magazyny podręczne);

- 3) wymiarów stosowanych środków transportu, dodając dodatkowo po 0,3 m na stronę (przejście główne).

Następujące wskaźniki składowania należy uwzględniać przy projektowaniu:

- 1) kwasy i inne chemikalia ciekłe 120—350 kg/m² przy ustawieniu pojemników na jednym poziomie,

- 2) ługi i inne stałe chemikalia 1200—1800 kg/m² przy wysokości do 1,3 m,

3) części metalowe drobne w skrzyniach 800—1500 kg/m² przy wysokości do 2,2 m,

4) części metalowe do obróbki na zawieszakach w skrzynkach 200—1300 kg/m² przy wysokości do 2,2 m.

Do powierzchni socjalno-usługowej zalicza się powierzchnie przewidziane na jadalnię, umywalnie, palarnie, szatnie brudne i czyste, ambulatorium, odkaźalnię odzieży, WC itp. W Dz.U. Nr 53 1953 r. są podane następujące wskaźniki dla powierzchni przeznaczonych na:

1) szatnie (minimum): czysta — 0,65 m², brudna — 0,5 m² powierzchni podłogi na każdego pracownika, który te pomieszczenia użytkuje,

2) jadalnie — 1,1 m² powierzchni podłogi na 1 pracownika spożywającego posiłki, przy czym nie mniej niż 8 m²,

3) palarnie — 0,1 m² powierzchni podłogi na 1 pracownika z tym, że nie mniej niż 8 m² i nie więcej niż 40 m²,

4) umywalnie — przynajmniej jedno stanowisko na 10 pracowników najliczniejszej zmiany.

Rozplanowanie urządzeń produkcyjnych i pomieszczeń galwanizerni

Rozplanowanie urządzeń i pomieszczeń w galwanizerni powinno

1) zapewniać właściwy przebieg produkcji przy skróceniu do niezbędnego minimum dróg transportowych między poszczególnymi urządzeniami, gniazdami obróbczymi, czy też całymimi ciągami technologicznymi, przez które przechodzi dany asortyment części, preferując ciągi w kolejności ich obciążenia, tj. najdogodniej usytuować trzeba ciągi najbardziej obciążone;

2) umożliwiać prawidłową obsługę urządzeń przez dobieranie odpowiedniej szerokości przejść między poszczególnymi ciągami technologicznymi;

3) umożliwiać czasowe składowanie obrabianych części na właściwie dobranych co do wielkości polach odkładczych w obrębie ciągów technologicznych;

4) zapewniać możliwość prawidłowego prowadzenia wszystkich instalacji technologicznych (wentylacji wyciągowej, prądu stałego i zmiennego, czynnika grzejjego, wody technologicznej, sprężonego powietrza i ścieków technologicznych);

5) zagwarantować swobodny dostęp do wszystkich punktów obsługi i konserwacji;

6) zapewniać prawidłowe (zgodnie z przepisami) szerokości głównych dróg i bezkolidyjny transport części między rozdzielnią

wejściową, urządzeniami technologicznymi, rozdzielnią wyjściową lub innymi wydziałami;

7) uwzględniać funkcjonalność usytuowania pomieszczeń pomocniczych w stosunku do głównej hali osadzania powłok;

8) preferować przy ręcznej obsłudze linii technologicznych ciągi o zamkniętym obiegu w celu eliminowania tzw. pustych powrotów;

9) uwzględnić ergonomiczne warunki pracy przy lokalizacji stanowisk zbrojenia zawieszek;

10) spełniać wszystkie wymagania określone odpowiednimi przepisami o bezpieczeństwie przeciwpożarowym oraz bezpieczeństwie i higienie pracy.

Dla lepszego zobrazowania sposobów zagospodarowania galwanizerni na rys. 31-6 przedstawiono ustawienie ciągów technologicznych urządzeń zmechanizowanych i zautomatyzowanych.

Obliczanie urządzeń grzejnych (chłodzących) Bilans ciepły urządzeń technologicznych galwanizerni

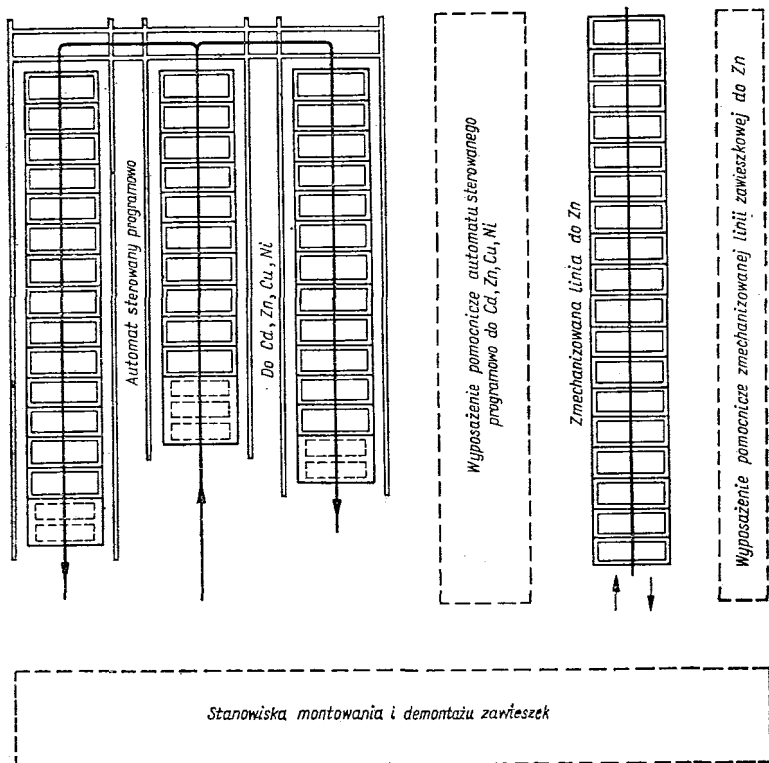
Dla zapewnienia odpowiedniej temperatury kąpieli zgodnie z wymaganiami procesu technologicznego niezbędne jest prawidłowe określenie wielkości urządzeń grzejnych lub chłodzących. Pierwszym krokiem w realizacji tego zadania jest obliczenie strumienia ciepłego Q dla dwóch etapów pracy urządzeń galwanizerskich: rozruchu ciepłego i pracy ciągłej. Strumień ciepły (moc ciepła) jest to ilość ciepła, jaka przepływa w procesie wymiany ciepła (ogrzewanie lub chłodzenie) w jednostce czasu. Strumień ciepły wymagany dla rozruchu ciepłego urządzeń galwanizerskich

$$Q_r = \left(Q_1 + \frac{1}{2} Q_2 + \frac{1}{2} Q_3 \right) \mu, W \quad (23)$$

gdzie: Q_1 ¹⁾ — strumień ciepły do ogrzania kąpieli, W; Q_2 — strumień (straty) ciepły doprowadzany przez ściany wanny, W; Q_3 — strumień (straty) ciepły odprowadzany z odkrytego lustra kąpieli, W; μ — współczynnik poprawkowy.

Straty ciepła przez ściany wanny (przewodzenie i promieniowanie) oraz z odkrytego lustra kąpieli (parowanie i promieniowanie) są tym większe, im większa jest różnica po-

¹⁾ Pominięto strumień ciepły odprowadzany do ogrzania konstrukcji wanny, gdyż na ogół wynosi on ok. 5% strumienia ciepłego Q_r .



Rys. 31-6. Schemat ustawienia zmechanizowanych i zautomatyzowanych urządzeń w galwanizerni

między temperaturą kąpeli a temperaturą otoczenia. Stąd, ponieważ przy rozruchu ciepłym temperatura kąpeli wzrasta od wartości początkowej, równej zazwyczaj temperaturze otoczenia, do wartości końcowej odpowiadającej zadanej temperaturze roboczej we wzorze (23) uwzględnia się połowę strumieni ciepłych Q_2 i Q_3 , odpowiadających końcowej wartości temperatury kąpeli. Występujący we wzorze współczynnik poprawkowy $\mu = 1,2-1,3$ uwzględnia uproszczenia w obliczeniach.

Strumień ciepły wymagany dla utrzymania temperatury kąpeli podczas pracy urządzeń galwanizerskich

$$Q_w = (Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 - Q_7)\mu, \text{ W} \quad (24)$$

gdzie: Q_2 i Q_3 — strumienie ciepłe odprowadzane odpowiednio przez ściany wanny i z odkrytego lustra kąpeli, W; Q_4 — strumień ciepły do ogrzania wsadu, W; Q_5 — strumień ciepły do ogrzania sprężonego powietrza mieszającego kąpiel, W; Q_6 — strumień ciepły do ogrzania wody uzupełniającej kąpiel, W; Q_7 — strumień ciepły wnoszony do kąpeli w wyniku zjawisk ciepłych towarzyszących przepływowi prądu elektrycznego

(ciepło Joule'a), W; μ — współczynnik poprawkowy jak we wzorze (23).

Jeżeli wartość strumienia ciepłego Q_w obliczona ze wzoru (24) jest dodatnia, kąpiel należy podgrzewać podczas pracy urządzeń i odwrotnie, jeżeli wartość Q_w wypadnie ujemna, kąpiel się chłodzi.

Strumień ciepły do ogrzania kąpeli

$$Q_1 = \frac{G'_{1-1} C_{1-1} \Delta t_1}{\tau_r}, \text{ W} \quad (25)$$

gdzie: G'_{1-1} — masa kąpeli, kg; C_{1-1} — ciepło właściwe kąpeli, w przybliżeniu można przyjąć równe 4187, J/(kg·°C); $\Delta t_1 = t_k - t_p$ — różnica temperatur kąpeli, °C; t_k — temperatura końcowa, °C; t_p — temperatura początkowa, °C; τ_r — czas rozruchu ciepłego, s.

Strumień ciepły odprowadzany przez ściany wanny

$$Q_2 = (F_{2-1} k_{2-1} + F_{2-2} k_{2-2}) \Delta t_2, \text{ W} \quad (26)$$

gdzie: F_{2-1} i F_{2-2} — odpowiednio powierzchnia nie izolowanych oraz izolowanych ścian wanny, m²; k_{2-1} i k_{2-2} — odpowiednio współczynniki przenikania ciepła przez nie izolo-

Tablica 31-4. Orientacyjne wartości współczynnika przenikania ciepła k

Czynnik oddający ciepło	Materiał przegrody ścianki	Czynnik pobierający ciepło	k W/(m ² · K)	Uwagi	
Powietrze	stal	powietrze	8	ogrzewanie	
		woda	23		
Woda		powietrze	12	straty ciepła	
		woda	300	ogrzewanie	
			180	chłodzenie	
Para nasycona		powietrze	17	ogrzewanie	
		woda	450—1050		
Para przegrzana			5—120		
Woda		tytan		350	
				300	chłodzenie
Para		700	ogrzewanie		
Woda	ołów		180		
	ściana ze stali izolowana cieplnie	powietrze	1,5—4	straty ciepła	

wane oraz izolowane ściany wanny, W(m² · °C); $\Delta t_2 = t_k - t_0$ — różnica temperatur kąpeli i otoczenia, °C; t_k — końcowa temperatura kąpeli, K; t_0 — temperatura otoczenia, °C.

Orientacyjne wartości współczynnika przenikania ciepła dla różnych przypadków wymiany ciepła podano w tabl. 31-4.

Strumień cieplny odprowadzany z odkrytego lustra kąpeli

$$Q_3 = F_3 q_3 f_3, W \quad (27)$$

gdzie: F_3 — powierzchnia lustra kąpeli, m²; q_3 — gęstość strumienia cieplnego z odkryte-

Tablica 31-5. Orientacyjne wartości gęstości strumienia cieplnego z odkrytego lustra kąpeli w temperaturze otoczenia (15°C)

Temperatura kąpeli, °C	q_3 , W/m ²
40	820
45	1100
50	1480
55	1920
60	2430
65	3150
70	3780
75	4400
80	5350
85	6300
90	7550
95	8800

go lustra kąpeli (parowanie i promieniowanie), W/m²; f_3 — współczynnik uwzględniający prędkość powietrza nad powierzchnią kąpeli.

Orientacyjne wartości gęstości strumienia cieplnego q_3 w różnych temperaturach kąpeli oraz w temperaturze otoczenia (15°C) podano w tabl. 31-5, a wartości współczynnika f_3 — w tabl. 31-6.

Strumień cieplny do ogrzania wsadu

$$Q_4 = (G_{4-1} C_{4-1} + G_{4-2} C_{4-2} + G_{4-3} C_{4-3}) \Delta t_4, W \quad (28)$$

Tablica 31-6. Wartości współczynnika f_3 uwzględniającego wpływ prędkości strumienia powietrza na gęstość strumienia cieplnego z odkrytego lustra kąpeli

Prędkość strumienia powietrza m/s	Temperatura kąpeli	
	80°C	80—100°C
0	1,0	1,0
0,5	1,5	2,0
1,5	2,2	2,8
3,0	3,5	4,3
4,5	4,6	5,8
6,0	5,7	7,0
7,5	6,7	8,3
9,0	7,6	9,6
10,5	8,5	10,7
12,0	9,4	11,9
13,5	10,2	12,9
15,0	11,2	14,0

gdzie: G_{4-1} , G_{4-2} i G_{4-3} — masy przechodzących przez wannę w jednostce czasu części podlegających obróbce pojemników na te przedmioty (zawieszek, bębnow, koszy) oraz powłoki ochronnej zabezpieczającej powierzchnie pojemników przed działaniem kąpieli, kg/s; C_{4-1} , C_{4-2} i C_{4-3} — ciepła właściwe materiału wyrobów podlegających obróbce, pojemników wsadu i ich powłoki ochronnej, J/(kg·°C) — tabl. 31-7; Δt_4 — różnica tempe-

Tablica 31-7. Ciepło właściwe materiałów konstrukcyjnych stosowanych do budowy urządzeń i instalacji galwanizerskich

Materiał konstrukcyjny	Temperatura, °C	Ciepło właściwe J/(kg·°C)
Guma	20	1424
Metapleks (plexiglas)	20	1670
Miedź	20—100	386—396
Mosiądz	20—100	381—389
Nikiel	20—100	443—467
Olów	20—100	125—134
PCW	20	1100
Poliamid	20	1680
Polietylen	20	2300
Porcelana	20—100	795—879
Stal węglowa	20—100	477—514
Stal nierdzewna austenityczna	20—100	477—507
Stal chromowo-niklowa	20	477
Szkło	20	837
Teflon	20	1040
Tytan	20	526
Wata szklana	20	837
Wełna żuźlowa	20	754
Żywica epoksydowa	20	1210
Żywica poliestrowa	20	2300

ratur, °C; $\Delta t_4 = t_k - t_{ws}$, t_k — końcowa (robocza) temperatura kąpieli, °C; t_{ws} — temperatura przedmiotów i pojemników wsadu przed zanurzeniem ich do kąpieli, °C.

Strumień ciepły do ogrzania sprężonego powietrza

$$Q_5 = G_5 q_5, W \quad (29)$$

gdzie: G_5 — masowe natężenie przepływu powietrza mieszającego kąpiel w wannie, kg/s; q_5 — strata ciepła związana z wprowadzeniem do wanny 1 kg sprężonego powietrza (tabl. 31-8).

Strumień ciepły Q_5 ze względu na małą wartość bywa często pomijany w obliczeniach.

Strumień ciepły do ogrzania wody uzupełniającej kąpieli

$$Q_6 = G_6 C_6 t_6, W \quad (30)$$

gdzie: G_6 — masowe natężenie przepływu wody zasilającej wannę, kg/s; C_6 — ciepło właściwe wody, równe 4187 J/(kg·°C), w temp. 15°C; $t_6 = t_k - t_w$ — różnica temperatur; t_k — końcowa (robocza) temperatura kąpieli, °C; t_w — temperatura wody, °C.

Strumień ciepły wnoszony do wanny w wyniku zjawisk cieplnych towarzyszących przepływowi prądu elektrycznego (ciepło Joule'a)

$$Q_7 = UI, W \quad (31)$$

gdzie: U — napięcie, V; I — natężenie prądu, A.

Strumienie ciepłe na rozruch Q_r i do utrzymania temperatury kąpieli Q_w oblicza się z powyższych wzorów dla każdego stanowiska technologicznego wymagającego ogrzewania lub ochładzania. Uzyskane wartości Q_r oraz Q_w , przy czym te ostatnie tylko dodatnie, przyjmuje się jako podstawę do określenia rozmiaru urządzeń grzejnych. Ujemne wartości Q_w przyjmuje się natomiast za podstawę do określenia rozmiaru urządzeń chłodzących. Pożądane jest ze względów ekonomicznych, a także z uwagi na łatwość regulacji temperatury, aby strumienie ciepłe na rozruch Q_r i do utrzymania temperatury kąpieli Q_w nie różniły się od siebie więcej niż o 50%. Jeżeli ze wstępnych obliczeń wynika, że różnica pomiędzy strumieniami Q_r i Q_w wypadnie znaczna, wówczas należy skorygować założony czas rozruchu τ_r , który w zasadniczy sposób wpływa na wielkość Q_r poprzez Q_1 — wzory (23) i (25). Optymalna wartość czasu rozruchu cieplnego urządzeń galwanizerskich wynosi 2—3 h. Dla utrzymania właściwych proporcji między Q_r i Q_w przyjmuje się zarówno bardzo krótkie czasy rozruchu (1 h), jak i długie (do 8 h).

Odrębną pozycją w bilansie cieplnym galwanizerni jest proces suszenia przedmiotów po ostatniej operacji płukania, dla której strumień ciepły (moc cieplna) w suszarkach konwekcyjnych

Tablica 31-8. Strata ciepła q_5 związana z wprowadzeniem do wanny 1 kg powietrza o temp. 15°C

Temperatura kąpieli, °C	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
Strata ciepła $q_5 \cdot 10^{-3}$, J/kg	168	210	250	293	375	520	730	835	1250	1670	2500	4200

$$Q_s = K_w \frac{I_2 - I_0}{x_2 - x_0}, \quad W \quad (32)$$

gdzie: K — współczynnik uwzględniający uproszczenie w obliczeniach, m.in. pominięcie strat ciepła w suszarce, na które składają się następujące zysy: strata ciepła na ogrzanie wsadu i pojemników wsadu, strata ciepła przez ściany suszarki oraz strata ciepła przez otwór wejściowy i wyjściowy lub przez drzwi suszarki w czasie ich otwarcia; z dokładnością wystarczającą do uwzględnienia procesu suszenia w bilansie cieplnym galwanizerni można przyjmować $K = 1,25-1,40$, przy czym mniejsze wartości odnoszą się do suszarek wannowych i komorowych wyposażonych w drzwi, większe — do suszarek przelotowych z odkrytymi otworami wejściowymi i wyjściowymi; w — wydajność suszarki w odniesieniu do odparowanej wody, kg/s; I_2 — entalpia powietrza opuszczającego suszarkę, J/kg powietrza suchego; I_0 — entalpia powietrza przed wejściem do nagrzewnicy suszarki, J/kg powietrza suchego; x_2 — zawartość wilgoci w powietrzu opuszczającym suszarkę, kg/kg powietrza suchego; x_0 — zawartość wilgoci w powietrzu przed wejściem do nagrzewnicy suszarki, kg/kg powietrza suchego.

Masowe natężenie przepływu powietrza suchego potrzebne do odprowadzenia odparowanej wody

$$G_L = \frac{w}{x_2 - x_0}, \quad \text{kg/s} \quad (33)$$

Do obliczeń mogą być przyjmowane z wystarczającą dokładnością następujące wartości x_0 i x_2 :

$x_0 = 0,007$ kg/kg powietrza suchego,

$x_2 = 0,019$ kg/kg powietrza suchego — dla suszarek o temperaturze suszenia 120°C bez recyrkulacji powietrza,

$x_2 = 0,029$ kg/kg powietrza suchego — dla suszarek o temperaturze suszenia 120°C z recyrkulacją powietrza,

$x_2 = 0,011$ kg/kg powietrza suchego — dla suszarek o temperaturze suszenia 60°C bez recyrkulacji powietrza,

$x_2 = 0,017$ kg/kg powietrza suchego — dla suszarek o temperaturze suszenia 60°C z recyrkulacją powietrza.

Nominalną temperaturę suszenia części podlegających obróbce galwanicznej przyjmuje się najczęściej w granicach $50-60^\circ\text{C}$ oraz $100-120^\circ\text{C}$. Mniejszy z wymienionych zakresów temperatury jest mniej korzystny z punktu widzenia skuteczności suszenia i bywa stosowany tylko w tych przypadkach, gdy proces technologiczny nie dopuszcza wyższej tem-

peratury, np. cynkowanie z pasywacją chromianową.

Przeprowadzając bilans cieplny galwanizerni, sumuje się strumienie ciepłe obliczone dla poszczególnych urządzeń oddzielnie — na rozruch cieplny urządzeń w celu utrzymania temperatury pracy stanowisk technologicznych oraz chłodzenia stanowisk technologicznych.

Straty ciepła w instalacjach zasilających uwzględnione są we współczynniku $z = 1,05-1,1$.

Systemy ogrzewania i chłodzenia

Ogrzewanie bezpośrednie polega na wykorzystaniu wymiany ciepła pomiędzy czynnikiem grzejnym (gorącą wodą, parą, energią elektryczną, gazem) a kąpielą jako czynnikiem ogrzewanym w sposób bezpośredni, bez udziału czynnika pośredniczącego. Wymiana ta odbywa się na zasadzie przenikania ciepła od czynnika grzejącego do kąpeli poprzez ścianki rur, płaszczy grzejnych, osłon grzejników elektrycznych itp. Urządzenia grzejne stosowane w systemie ogrzewania bezpośredniego dzielą się na wewnętrzne i zewnętrzne. Do urządzeń grzejnych wewnętrznych należą wszelkiego rodzaju nagrzewnice wodne i parowe oraz grzejniki elektryczne, których wspólną cechą charakterystyczną jest to, że zainstalowane są wewnątrz wanien.

Do grupy urządzeń grzejnych zewnętrznych zalicza się różnego typu wymienniki ciepła umieszczone poza wannami. Urządzenia grzejne wewnętrzne mają prostą konstrukcję, są łatwe do instalowania i wiążą się z niskimi kosztami inwestycyjnymi. Zajmują jednak znaczną część przestrzeni roboczej wanien, narażone są na bezpośrednie oddziaływanie chemiczne i elektrochemiczne procesu, są więc potencjalnym źródłem zanieczyszczeń kąpeli oraz przyczyną wpływów prądu stałego przez instalację. W porównaniu z urządzeniami grzejnymi zewnętrznymi mają znacznie niższe współczynniki przenikania ciepła. Zewnętrzne urządzenia grzejne nie wykazują tych wad, jednak są droższe, mają bardziej złożoną konstrukcję i wymagają układów pomp wymuszających przepływ kąpeli.

Ogrzewanie pośrednie polega na tym, że wymiana ciepła od czynnika grzejącego do kąpeli odbywa się za pośrednictwem dodatkowego czynnika ciekłego, którym może być woda, olej, gliceryna itp. System ten można zastosować tylko do ogrzewania wanien o specjalnej konstrukcji, tzw. wanien z płaszczem wodnym. Czynnikiem grzejnym najczęściej używanym do ogrzewania pośredniego jest energia elektryczna. Do zalet ogrzewania po-

średniego zalicza się brak bezpośredniego kontaktu urządzeń grzejnych z ogrzewanymi kąpielami, co eliminuje konieczność stosowania kosztownych materiałów chemooodpornych na elementy osłoneowe tych urządzeń, równomierne nagrzewanie kąpeli dla wszystkich stron oraz łatwość utrzymania stałej temperatury kąpeli, co jest szczególnie istotne przy chromowaniu i niklowaniu. Natomiast wadą ogrzewania pośredniego jest ograniczony zakres stosowania — tylko w wannach z płaszczem, których konstrukcja jest złożona, a produkcja kłopotliwa.

Podane informacje dotyczące systemów ogrzewania (bezpośredniego i pośredniego) oraz podziału urządzeń grzejnych na wewnętrzne i zewnętrzne odnoszą się również do chłodzenia kąpeli i urządzeń chłodzących z tą różnicą, że przepływ ciepła w przypadku chłodzenia odbywa się od kąpeli do czynnika chłodzącego, którym jest najczęściej zimna woda lub solanki chłodnicze.

Ogrzewanie elektryczne

Energia elektryczna znajduje zastosowanie zarówno w systemie bezpośredniego, jak i pośredniego ogrzewania kąpeli. Obecnie możliwe jest wykonywanie osłon elementów grzejnych z materiałów metalowych (stali chromowo-niklowo-molibdenowo-tytanowej, tytanu, stopów ołowiu z antymonem, ołowiu z cyną i in.) oraz niemetalowych (teflonu, ceramiki kwasoodpornej) praktycznie odpornych na wszystkie kąpiele stosowane w galwanotechnice. Ogrzewanie elektryczne jest poza tym bardzo korzystne z punktu widzenia automatyzacji procesu na odcinku regulacji temperatury. Czynnikiem hamującym powszechne stosowanie energii elektrycznej do celów grzejnych w galwanotechnice jest wyższy jej koszt w porównaniu z innymi czynnikami grzejnymi, co znajduje swoje niekorzystne odbicie szczególnie w kosztach eksploatacyjnych. Elektryczne urządzenia grzejne (grzejniki) dobierane są na podstawie strumieni ciepłych Q_r , Q_w i Q_s obliczonych ze wzorów (23), (24) i (32).

Ogrzewanie wodne

Do ogrzewania kąpeli galwanicznych stosuje się najczęściej wodę o temp. 150°C, doprowadzoną do urządzeń grzejnych pod ciśnieniem, którego wartość nie może być mniejsza od 0,485 MPa dla uniknięcia tworzenia się pary. Powierzchnia wymiany ciepła

$$F = \frac{Q_0}{k\Delta t_0}, \text{ m}^2 \quad (34)$$

gdzie: Q_0 — obliczeniowy strumień ciepła (W), równy kolejno strumieniom Q_r i Q_w wyzna-

czonym ze wzorów (23) i (24); k — współczynnik przenikania ciepła, W/(m²·K); Δt_0 — średnia obliczeniowa różnica temperatur, °C.

W tablicy 31-4 zestawiono orientacyjnie wartości współczynnika k dla niektórych przypadków wymiany ciepła, które z dostateczną dla praktyki dokładnością można wykorzystać bezpośrednio do obliczeń cieplnych. Wartości średnic różnic temperatur Δt_0 przy ogrzewaniu wodnym za pomocą urządzeń grzejnych dla najczęściej występujących w galwanotechnice przypadków wymiany ciepła zestawiono w tabl. 31-9.

Różnicę pomiędzy temperaturą t_1 wody grzejnej wchodzącej do nagrzewnicy a temperaturą t_2 wody grzejnej opuszczającej nagrzewnicę na końcu rozruchu cieplnego oraz w warunkach ustalonej wymiany ciepła przyjmuje się w granicach 40—60°C w zależności od końcowej temperatury kąpeli. Im wyższa ma być temperatura robocza kąpeli t_k , tym mniejszy powinien być spadek temperatury wody grzejnej, który przy określonym strumieniu ciepła Q_0 wpływa na wielkość masowego natężenia przepływu wody G oraz powierzchni wymiany ciepła F . Należy pamiętać o utrzymaniu wymaganej minimalnej wartości tzw. *spiętrzenia temperatury* na odpływie wody z nagrzewnicy, $f_s = t_2 - t_k$. Wielkość tego spiętrzenia uwarunkowana jest oporem cieplnym, na jaki napotyka strumień ciepła, przenikając przez przegrodę oddzielającą czynnik grzejny od kąpeli. Opór ten uniemożliwia zrównanie się temperatury t_2 czynnika grzejnego z temperaturą t_k kąpeli nawet w najkorzystniejszych warunkach wymiany ciepła przez przegrodę, w tym przypadku są to ściany rur nagrzewnicy. Uwzględniając wzrost oporu cieplnego w miarę upływu czasu pracy urządzenia grzejnego wskutek tworzenia się osadów na ściankach rur należy przyjmować $f_s \geq 5-10^\circ\text{C}$. Przyjęcie większej wartości f_s jest korzystne z punktu widzenia wymiany ciepła i prowadzi do zmniejszenia powierzchni grzejnej, jednak przy zmniejszeniu wartości spadku temperatury wody $t_1 - t_2$ następuje wzrost masowego natężenia przepływu G .

Większą z obliczonych ze wzoru (34) wartości powierzchni wymiany ciepła (dla warunków cieplnego rozruchu przy $Q_0 = Q_r$ i Δt_0 , a dla warunków pracy ciągłej przy $Q_0 = Q_w$ i Δt_0) przyjmuje się jako podstawę do skonstruowania lub dobrania nagrzewnicy.

Masowe natężenie przepływu wody grzejnej przez nagrzewnicę gdzie: Q_0 — oblicze-

$$G = \frac{Q_0}{\Delta t_w C}, \text{ kg/s} \quad (35)$$

Tablica 31-9. Wartości temperatury t_2 i t_{2sr} czynnika oraz średniej obliczeniowej różnicy temperatur Δt_0 dla niektórych przypadków wymiany ciepła

Charakter wymiany ciepła	Czynnik energetyczny	Wielkość	Temperatura robocza kąpieli t_k , °C								
			30	40	50	60	70	80	90	120	
Nieustalony — podgrzewanie kąpieli od $t_p = 15^\circ\text{C}$ do t_k (rozruch cieplny)	I	t_2	70	70	70	80	90	100	110	—	
		t_{2sr}	65,0	61,5	58,0	65,0	73,5	83,0	94,0	—	
		Δt_0	71,0	62,5	52,0	52,0	51,5	51,5	51,5	—	
	II	t_2	70	70	70	80	90	100	110	130	
		t_{2sr}	66,5	60,0	56,5	63,5	70,0	79,0	88,0	112,0	
		Δt_0	76,5	69,5	58,5	57,5	57,5	56,5	56,0	55,0	
	III	Δt_0	100,0	92,0	87,0	81,0	74,0	67,5	60,0	—	
	IV	Δt_0	131,0	124,0	118,0	112,0	106,0	99,0	93,0	70,0	
	Ustalony — podgrzewanie kąpieli w celu utrzymania temperatury t_k	I	t_2	70	70	70	80	90	100	110	—
			Δt_0	65,5	55,0	43,5	40,0	36,5	33,0	26,0	—
		II	t_2	70	70	70	80	90	100	110	130,1
			Δt_0	73,0	62,0	50,0	46,5	43,5	40,0	36,5	22,0
III		t_0	90,0	80,0	70,0	60,0	50,0	40,0	30,0	—	
IV		Δt_0	120,0	110,0	100,0	90,0	80,0	70,0	60,0	30,0	
Ustalony — chłodzenie kąpieli		V	t_2	20,0	25,0	35,0	45,0	—	—	—	—
			Δt_0	12,5	19,5	23,5	27,5	—	—	—	—

Czynnik energetyczny:

I — woda gorąca $t_1 = 130^\circ\text{C}$

II — woda gorąca $t_1 = 150^\circ\text{C}$

III — para nasycona $t_n = 120^\circ\text{C}$

IV — para nasycona $t_n = 151^\circ\text{C}$

V — woda zimna $t_1 = 15^\circ\text{C}$

t_2 — temperatura wody grzejnej opuszczającej nagrzewnicę na końcu rozruchu cieplnego, °C.

t_{2sr} — wartość średnia temperatury wody grzejnej opuszczającej nagrzewnicę podczas rozruchu cieplnego, °C.

niowy strumień ciepła (W) dla następujących warunków rozruchu cieplnego: $Q_o = Q_r$ — ze wzoru (23) — dla warunków pracy ciągłej urządzenia; $Q_o = Q_w$ — ze wzoru (24); Δt_w — różnica temperatur wody grzejnej na wejściu i na wyjściu z nagrzewnicy, °C; dla warunków rozruchu cieplnego $\Delta t_w = t_1 - t_{2sr}$, dla warunków pracy ciągłej urządzenia $\Delta t_w = t_1 - t_2$; C — ciepło właściwe wody grzejnej, J/(kg·°C); można przyjmować $C = 4250$ J/(kg·°C). Średnica przewodów rurowych doprowadzających i odprowadzających wodę do urządzenia grzejnego

$$d = \sqrt{\frac{4G}{\pi v \rho}}, \text{ m} \quad (36)$$

gdzie: G — większa z wartości masowego natężenia przepływu wody grzejnej, obliczonych dla warunków rozruchu cieplnego i pracy

ciągłej urządzenia ze wzoru (35), kg/s; $v = 0,8-1,5$ — prędkość przepływu wody grzejnej w przewodzie doprowadzającym i odprowadzającym, m/s; ρ — gęstość wody, kg/m³ dla wody o temperaturze $t_1 = 150^\circ\text{C}$ i $t_2 = 110^\circ\text{C}$, kg/m³ ($\rho = 934$ kg/m³).

Wodne urządzenia grzejne wewnętrzne, nazywane nagrzewnicami lub węzownikami grzejnymi, wykonuje się najczęściej z rur metodą gięcia i spawania, rzadziej tłoczy się i spawa z blach. Nagrzewnicę wykonuje się ze stali węglowej stopowej, odpornej na korozję, z tytanu, ołowiu, niklu, teflonu oraz z tworzyw węglowych.

Ogrzewanie parowe

Do ogrzewania kąpieli galwanicznych stosuje się zarówno parę nasyconą, jak i przegrzaną. Ciśnienie pary zasilającej nagrzewnicę w wan-

nach nie powinno być mniejsze niż 0,07 MPa. Para przegrzana jako czynnik grzejny charakteryzuje się niskim współczynnikiem przenikania ciepła. Dlatego w przypadku stosowania pary przegrzanej do zasilania urządzeń grzejnych tak doбира się powierzchnię wymiany ciepła, aby zachodziło ochładzanie pary do temperatury nasycenia oraz jej kondensacja. Dla zapewnienia całkowitej kondensacji pary w urządzeniu grzejnym i wykorzystania wydzielającego się przy tym ciepła na rurociągu powrotnym instaluje się specjalne urządzenie zwane odwadniaczem, które umożliwia wyłącznie przepływ kondensatu, zapobiegając przedostawaniu się do rurociągu powrotnego (odprowadzającego kondensat) nie skroplonej pary.

Masowe natężenie przepływu pary nasyconej niezbędne do zapewnienia obliczeniowego strumienia ciepła

$$G = \frac{Q_0}{i'' - i'}, \text{ kg/s} \quad (37)$$

gdzie: Q_0 — obliczeniowy strumień ciepła, W; $Q_0 = Q_r$ dla warunków rozruchu i $Q_0 = Q_w$ dla warunków pracy ciągłej urządzenia; i'' — entalpia właściwa pary nasyconej, odpowiadająca ciśnieniu robocznemu p i temperaturze pary nasyconej t_n , J/kg; i' — entalpia właściwa kondensatu pod ciśnieniem p i w temperaturze pary nasyconej t_n , J/kg; $\tau = i'' - i'$ — ciepło parowania pod ciśnieniem p i w temperaturze t_n .

Powierzchnia wymiany ciepła niezbędna do kondensacji pary nasyconej w temperaturze t_n

$$F = \frac{G(i'' - i')}{k\Delta t_0}, \text{ m}^2 \quad (38)$$

gdzie: G — masowe natężenie przepływu pary odpowiednio dla warunków rozruchu lub pracy ciągłej urządzenia, kg/s; k — współczynnik przenikania ciepła dla pary nasyconej, W/(m²·°C); Δt_0 — średnia obliczeniowa różnica temperatur pomiędzy parą nasyconą a kąpielą, °C (tabl. 31-9).

Wartości entalpii pary wodnej podano w tabl. 31-10.

Najwyższa, możliwa do osiągnięcia, temperatura kąpeli t_k uwarunkowana jest wielkością najmniejszego spiętrzenia temperatury na wylocie z nagrzewnicy, $f_s = t_n - t_k$. Przy ogrzewaniu parowym powinno się przyjmować $f_s \geq 3 - 6^\circ\text{C}$.

Większą z obliczonych ze wzoru (38) wartości F (dla warunków rozruchu cieplnego i pracy ciągłej urządzenia) przyjmuje się jako podstawę do konstruowania lub doboru na-

Tablica 31-10. Własności cieplne pary wodnej nasyconej

Wyszczególnienie	Wartość	
	Ciśnienie bezwzględne p , kPa	196
Ciśnienie robocze p , kPa	98	392
Temperatura pary nasyconej, t_n , °C	120	151
Gęstość ρ , kg/m ³	1,11	2,62
Entalpia właściwa pary nasyconej i'' , kJ/kg	2706	2748
Entalpia właściwa kondensatu, i' , kJ/kg	502	637

grzewnicy. Średnicę przewodu rurowego doprowadzającego parę do urządzenia grzejnego wyznacza się ze wzoru (36), podstawiając następujące wielkości: G — większa z wartości masowego natężenia przepływu pary, obliczonych dla warunków rozruchu cieplnego i pracy ciągłej urządzenia, kg/s; $v = 30 - 40$ — przyjmowana prędkość pary w przewodzie doprowadzającym, m/s; ρ — gęstość pary pod ciśnieniem i w temperaturze jak na wejściu do nagrzewnicy, kg/m³.

Średnica przewodu doprowadzającego kondensat powinna być nie mniejsza od średnicy nominalnej odwadniacza (garnka kondensacyjnego), dobranego wg katalogu producenta dla wydajności kondensatu równej większej wartości masowego natężenia przepływu pary, obliczonego odpowiednio dla warunków rozruchu cieplnego i pracy ciągłej urządzenia.

Chłodzenie kąpeli

Chłodzenie kąpeli galwanicznych wymagane jest w procesach elektrochemicznych przebiegających przy znacznych gęstościach prądu i w niskich temperaturach roboczych. Chłodzenie zapobiega wówczas nadmiernemu wzrostowi temperatury kąpeli w wyniku zjawisk cieplnych towarzyszących przepływowi prądu przez kąpiel. Chłodzenie kąpeli podczas ciągłej pracy urządzeń galwanizerskich wymagane jest m.in. przy miedziowaniu kwaśnym, chromowaniu, cynkowaniu, elektropolerowaniu i anodowaniu. Do chłodzenia kąpeli stosowane są zarówno urządzenia zanurzone w kąpeli, jak i zewnętrzne — wymienniki ciepła, w których chłodzenie zachodzi podczas wymuszonego przepływu obydwu czynników — kąpeli i czynnika chłodzącego. W przypadku wanień o niedużych pojemnościach do chłodzenia stosuje się zazwyczaj urządzenia (chłodnice) zanurzone w kąpeli. Konstrukcja tych chłodnic nie odbiega od konstrukcji nagrzewnic zanurzonych w

kąpielach. Niekiedy do chłodzenia małych ilości kąpeli, np. podczas chromowania stosuje się wanny z płaszczem wodnym. Czynnikiem chłodzącym najczęściej i najchętniej stosowanym w galwanotechnice jest bieżąca woda o temp. 12–15°C. Tam gdzie występuje brak lub niedostatek takiej wody, trzeba stosować inne, kłopotliwe i kosztowne metody chłodzenia, polegające na zamkniętym obiegu czynnika chłodzącego, którym może być woda, solanki chłodnicze oraz inne czynniki stosowane w technice chłodniczej. Jeżeli kąpiel chłodzi się okresowo w dłuższych odstępach czasu, np. obróbka w niskich temperaturach kąpeli cyjankowej do cynkowania w celu strącenia węglanów sodu, wówczas zastosować można, zależnie od niezbędnej temperatury albo jedną z wyżej opisanych metod, albo skorzystać z prymitywnych, ale tanich sposobów, np.

1) przygotowuje się odpowiedni zapas kąpeli i umieszcza go w okresie zimy w specjalnych zbiornikach rezerwowych stojących na zewnątrz budynku;

2) stosuje się natrysk zimną wodą na ściany wanny lub zbiornika rezerwowego, w wyniku czego następuje odparowywanie rozpylonej wody, a tym samym chłodzenie kąpeli;

3) umieszcza się worki foliowe z lodem w kąpeli lub obkłada lodem ściany wanny.

Powierzchnię wymiany ciepła wewnątrznych urządzeń do chłodzenia kąpeli (chłodnic) dla ustalonych warunków ciągłej pracy urządzeń oblicza się z ogólnego wzoru (34). We wzorze tym należy przyjmować Q_0 — obliczeniowy strumień ciepła (W) równy strumieniowi Q_w , jeżeli jego wartość obliczona ze wzoru (24) okaże się ujemna, k — współczynnik przenikania ciepła (W/(m²·°C)) odpowiednio dobrany z tabl. 31-4, Δt_0 — średnia obliczeniowa różnica temperatur — z tabl. 31-9.

W danym przypadku t_2 oznacza temperaturę czynnika chłodzącego na wyjściu z chłodnicy.

W przypadku zastosowania jako czynnika chłodzącego zimnej bieżącej wody o temperaturze $t_1 = 12-15^\circ\text{C}$ do chłodzenia kąpeli o temperaturze roboczej w granicach 30–60°C, przyjmuje się temperaturę wody na wyjściu z chłodnicy t_2 większą od 3 do 5°C od temperatury t_1 . Temperatura t_2 uwarunkowana jest najmniejszym wymaganym spiętrzeniem temperatury na wylocie z chłodnicy, $f_s = t_k - t_2$; powinno się przyjmować dla chłodzenia wodą $f_s \geq 10-15^\circ\text{C}$.

Jeżeli zachodzi konieczność ochłodzenia pewnej masy kąpeli w określonym czasie

od temperatury t_{k1} do t_{k2} (przypadek nieustalanej wymiany ciepła, analogicznie jak rozruch cieplny), wówczas do wzoru (34) podstawią się

$$Q_0 = \frac{G' C \Delta t_k}{\tau}, \text{ W} \quad (39)$$

$$\Delta t_0 = \frac{t_{k1} - t_{k2}}{2,31 \lg \frac{t_{k1} - t_1}{t_{k2} - t_1}} \frac{A - 1}{2,31 \lg A}, \text{ }^\circ\text{C} \quad (40)$$

gdzie: G' — masa kąpeli podlegającej chłodzeniu, kg; C — ciepło właściwe kąpeli, J/(kg·°C); można przyjmować z dostatecznym przybliżeniem $C = 4187$ J/(kg·°C), jak dla wody; τ — czas w jakim ma nastąpić ochłodzenie kąpeli, s; $\Delta t_k = t_{k1} - t_{k2}$ — różnica temperatur kąpeli; t_{k1} — temperatura początkowa kąpeli, °C; t_{k2} — temperatura końcowa kąpeli, °C; t_1 — temperatura czynnika chłodzącego wchodzącego do chłodnicy, °C; temperatura t_1 jest stała w czasie ochładzania kąpeli; t_2 — temperatura czynnika chłodzącego opuszczającego chłodnicę na końcu czasu τ ochładzania kąpeli, °C; temperatura czynnika chłodzącego opuszczającego chłodnicę maleje w czasie τ od pewnej wartości początkowej do wartości końcowej t_2 . Wartość średnia tej temperatury

$$t_{2sr} = t_1 + \Delta t_0 2,31 \lg A, \text{ }^\circ\text{C} \quad (41)$$

Występująca we wzorach (40) i (41) wielkość

$$A = \frac{t_{k2} - t_1}{t_{k2} - t_2} \quad (42)$$

Masowe natężenie przepływu czynnika chłodzącego

$$G = \frac{Q_0}{\Delta t_{cht} C_{cht}}, \text{ kg/s} \quad (43)$$

gdzie: Q_0 — obliczeniowy strumień ciepła dla warunków ustalonej wymiany ciepła lub dla przypadku okresowego ochładzania kąpeli, W; Δt_{cht} — różnica temperatur czynnika chłodzącego na wejściu i wyjściu z chłodnicy, °C (dla warunków ustalonej wymiany ciepła $\Delta t_{cht} = t_2 - t_1$; dla warunków okresowego ochładzania kąpeli $\Delta t_{cht} = t_{2sr} - t_1$); C_{cht} — ciepło właściwe czynnika chłodzącego, J/(kg·°C); w przypadku chłodzenia zimną wodą o temp. 12–15°C $C_{cht} = 4180$ J/(kg·°C).

Średnicę przewodu doprowadzającego i odprowadzającego czynnika chłodzącego oblicza się ze wzoru (36), podstawiając G — masowe natężenie przepływu czynnika chłodzącego, odpowiednio dla warunków ustalonej wymiany ciepła lub okresowego ochładzania kąpeli

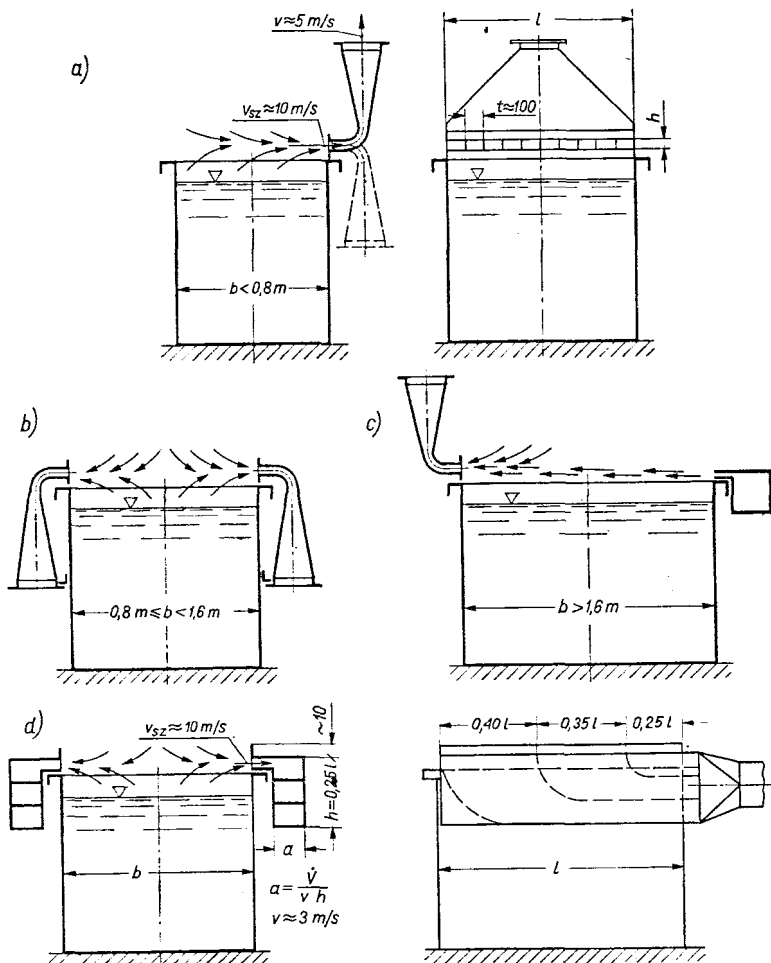
wg wzoru (43), kg/s; v — prędkość czynnika chłodzącego; dla cieczy należy przyjmować 0,8—1,5 m/s; ρ — gęstość czynnika chłodzącego; dla wody o temp. 12—15°C $\rho \approx 1000$ kg/m³.

Obliczanie układów wentylacji

Wyciągi miejscowe

Wyciągi miejscowe są to urządzenia wentylacyjne wychwytyjące zanieczyszczenia powietrza bezpośrednio w miejscu ich powstawania i odprowadzające te zanieczyszczenia wraz z powietrzem do urządzeń oczyszczających oraz na zewnątrz galwanizerni. Zasadniczą częścią wyciągów miejscowych są urządzenia do chwytania zanieczyszczeń — obudowa, okapy i ssawki szczelinowe. Z uwagi na to, że podstawowym wyposażeniem technologicznym

galwanizerni jest urządzenie wannowe, najszersze zastosowanie w wentylacji wyciągowej galwanizerni znajdują ssawki wentylacyjne różnych typów (rys. 31-7). Ssawki jednostronne zaleca się stosować do wanien o szerokości wewnętrznej do 0,8 m. Dla szerokości wewnętrznej 0,8—1,6 m stosuje się ssawki dwustronne. Przy szerokości wewnętrznej powyżej 1,6 m zachodzi konieczność instalowania po jednej stronie wanny ssawki szczelinowej, po przeciwnej zaś urządzenia nawiewnego w postaci szczeliny lub dysz, stwarzającego zasłonę powietrzną nad lustrem kąpeli. Skuteczność takiej zasłony jest jednak problematyczna w przypadku zmechanizowanych linii galwanizerskich i automatów, ponieważ urządzenia transportowe przecinają strumień nawiewanego powietrza, osłabiając



Rys. 31-7. Ssawki szczelinowe

jego działanie osłaniające. Jest to jeden z zasadniczych czynników podważających celowość budowania urządzeń wannowych o dużych szerokościach wewnętrznych.

Wysokość szczeliny w ssawkach szczelinowych przyjmuje się w granicach 15—150 mm. Stosunek długości szczeliny do jej wysokości, z uwagi na równomierność zasysania, nie powinien przekraczać 10:1, w granicznych przypadkach 15:1. Należy unikać projektowania ssawek o długości szczeliny ssącej powyżej 1,0 m. Poziomą kąpielą powinien znajdować się w odległości 100—200 mm od górnej krawędzi wanny. Prędkość powietrza w szczelinie wynosi 10—12 m/s, maksymalnie 15 m/s.

W celu stworzenia korzystnych warunków dla równomiernego zasysania powietrza na długości szczeliny w niektórych rozwiązaniach ssawek stosuje się pomiędzy szczeliną a przewodem odprowadzającym powietrze przewężenie o szerokości ok. 0,5 wysokości szczeliny. Podobny efekt można osiągnąć, stosując podział szczeliny na jej długości za pomocą prostokątnych płytek lub odpowiednio ukształtowanych kierownic (rys. 31-7a,d). Prędkość powietrza w przewodzie łączącym ssawkę z przewodem zbiorczym powinna wynosić ok. 10 m/s. Małe prędkości powietrza

na tym odcinku wyciągu sprzyjają wytrącaniu się osadów i zarastaniu ssawek. Współczynnik oporów miejscowych dla ssawek szczelinowych wynosi zależnie od ich konstrukcji 1,7—3,0 w odniesieniu do prędkości powietrza w szczelinie. Odpowiada to stracie ciśnienia $\Delta p_{sz} = 10 - 27$ Pa.

Ilość powietrza zasysanego przez ssawkę szczelinową (objętościowe natężenie przepływu)

$$V_{sz} = v_{sz} L h, \text{ m}^3/\text{s} \quad (44)$$

gdzie: v_{sz} — prędkość powietrza w szczelinie ssawki, m/s; L — długość szczeliny, m; h — wysokość szczeliny, m.

Prędkość powietrza w szczelinie należy przyjmować w podanych wyżej granicach, przy czym wartości bliższe górnej granicy powinny być przyjmowane przy mniejszym stosunku długości do szerokości szczeliny, przy większej różnicy pomiędzy temperaturą kąpeli a temperaturą otoczenia oraz w przypadku ustawienia wanny z dala od ścian i innych urządzeń. O skuteczności działania ssawki decyduje nie sama prędkość powietrza w szczelinie, lecz ilość powietrza dobrana na podstawie odpowiedniej dla danych warunków pracy szybkości porywania. W tabl. 31-11

Tablica 31-11. Zalecane ilości odciągane powietrza V_w' w odniesieniu do 1 m² lustra kąpeli

Rodzaj procesu	Stężenie kąpeli g/l	Temperatura kąpeli °C	Ilość odciągane powietrza m ³ /(m ² · s)
Trawienie w kwasie solnym	200	20—40	1,10
Trawienie w kwasie siarkowym	100—300	40—60	—
Trawienie Al w kwasie azotowym	100—300	20—30	0,53
Trawienie Cu w kwasie azotowym*)	100—500	20—30	0,81
Trawienie w kwasie fluorowodorowym*)	50—100	20—50	1,10
Trawienie stopów Cu w kwasie siarkowym i azotowym	500/500	20—30	1,10
Trawienie w kwasie fosforowym	100—500	50—80	0,53
Trawienie elektrolityczne	—	< 60	0,815
Trawienie w CrO ₃ + H ₂ SO ₄	100/100	< 60	—
Płukanie zimne i ciepłe	—	< 50	—
Płukanie gorące	—	60—90	0,81
Odtłuszczanie chemiczne	100	90	1,10
Dotrawianie cyjankowe	50	20	0,53
Pokrycia cyjankowe (Zn, Cd, Cu, Ag, Au, mosiądzowanie itp.)	—	≤ 60	0,53
Dotrawianie kwaśne w HCl i H ₂ SO ₄	< 50	20	—
Niklowanie z polyskiem	—	60	0,53
Cynkowanie kwaśne aminochlorkowe i potasowe	—	< 30	—
Ołowianowanie kwaśne	—	< 40	0,53
Chromianowanie Al, Cd, Zn, Hg, stopy miedzi	—	< 40	—
Chromianowanie Ag i Sn	—	< 90	0,81
Chromowanie	100—400	< 60	1,10
Fosforanowanie	—	70—98	0,81
Fosforanowanie	—	< 60	0,53
Oksydowanie stali	—	145	1,10
Anodowanie Al	—	20	0,81

*) Wymagany absorber.

podano zalecane ilości powietrza odciąganego z nad waniem w odniesieniu do 1 m² lustra kąpielii dla trzech grup procesów galwanicznych. Uwzględniając dane z tablicy, ilość powietrza odciąganego z nad lustra kąpielii w wannie określa się ze wzoru

$$V_w - FV'_w, \text{ m}^3/\text{s} \quad (45)$$

gdzie: F — powierzchnia lustra kąpielii, m²; V'_w — ilość odciąganego powietrza odniesiona do 1 m² lustra kąpielii (tabl. 31-11), m³/(s·m²).

Porównując obydwa wzory (44) i (45) można obliczyć wysokość szczeliny po założeniu odpowiedniej jej długości

$$h = \frac{FV'_w}{v_{sz}L}, \text{ m} \quad (46)$$

Należy przy tym zachować podane wyżej warunki dotyczące stosunku L/h , długości L i prędkości powietrza w szczelinie v_{sz} .

Bilans przepływu powietrza w galwanizerni

Niezależnie od wyciągów miejscowych galwanizernia powinna być wyposażona dodatkowo w wentylację wywiewną ogólną w górnej strefie budynku. Łącznie wyciągi miejscowe oraz wentylacja wywiewna ogólna muszą zapewniać przeciętnie 30—50 wymian powietrza w ciągu godziny. Ubytki powietrza wskutek wentylacji wywiewnej powinny być uzupełniane nawiewem świeżego, odpowiednio przygotowanego, powietrza. Pożądane jest, aby nawiew odbywał się za pomocą ciśnieniowych przewodów perforowanych, zapewniających równomierny rozdział powietrza. Ilość powietrza nawiewnego jest zazwyczaj o ok. 10% mniejsza w porównaniu z ilością powietrza wywiewanego w jednostce czasu. Oznacza to, że brakujące 10% ilości powietrza po stronie nawiewu dopływać będzie do pomieszczeń galwanizerni w sposób niezorganizowany z zewnątrz, co zapobiega sytuacji odwrotnej, tj. wydostawaniu się powietrza z galwanizerni do najbliższego otoczenia i pomieszczeń sąsiadujących.

Bilans przepływu powietrza w galwanizerni

$$V_n = 0,9 \left(\sum V_w + \sum V_s + \sum V_x + V_0 \right), \text{ m}^3/\text{s} \quad (47)$$

gdzie: V_n — ilość powietrza nawiewanego, m³/s; V_w — ilość powietrza odciąganego przez wyciągi miejscowe waniem, m³/s; V_s — ilość powietrza odprowadzanego z suszarek, m³/s; V_x — ilość powietrza odciąganego przez wyciągi miejscowe z innych urządzeń w galwanizerni (np. kabin do trawienia, urządzeń do

mycia, aparatów do odtłuszczania w rozpuszczalnikach itp.), V_0 — ilość powietrza wywiewanego w ramach ogólnej wentylacji wywiewnej galwanizerni, m³/s.

W przypadku suszarek niekiedy znane jest tylko masowe natężenie przepływu powietrza suchego G_L niezbędnego do odprowadzenia odparowanej wody — wzór (33). Ponieważ powietrze to pobierane jest zazwyczaj w galwanizerni, można określić ilość powietrza odprowadzanego z suszarek, uwzględniając G_L oraz warunki panujące w galwanizerni

$$V_s = G_L \frac{R_p t_0}{B - \varphi P_{nas}}, \text{ m}^3/\text{s} \quad (48)$$

gdzie: G_L — masowe natężenie przepływu powietrza suchego potrzebne do odprowadzenia odparowanej wody, kg/s; R_p — stała gazowa powietrza, równa 287 J/(kg·K); t_0 — temperatura powietrza w galwanizerni (temperatura otoczenia), B — ciśnienie barometryczne, MPa; φ — wilgotność względna powietrza w galwanizerni; P_{nas} — ciśnienie pary nasyconej w temperaturze t_0 .

Przyjmując następujące warunki dla galwanizerni: $B = 0,1$ MPa, $t_0 = 15^\circ\text{C}$, $\varphi = 0,7$ i $P_{nas} = 1,7$ MPa

$$V_s \approx 0,835 G_L, \text{ m}^3/\text{s} \quad (49)$$

Sposoby prowadzenia i kształtowania przewodów wentylacyjnych w galwanizerni

Istnieją następujące możliwości prowadzenia przewodów wentylacyjnych wyciągów miejscowych w galwanizerni:

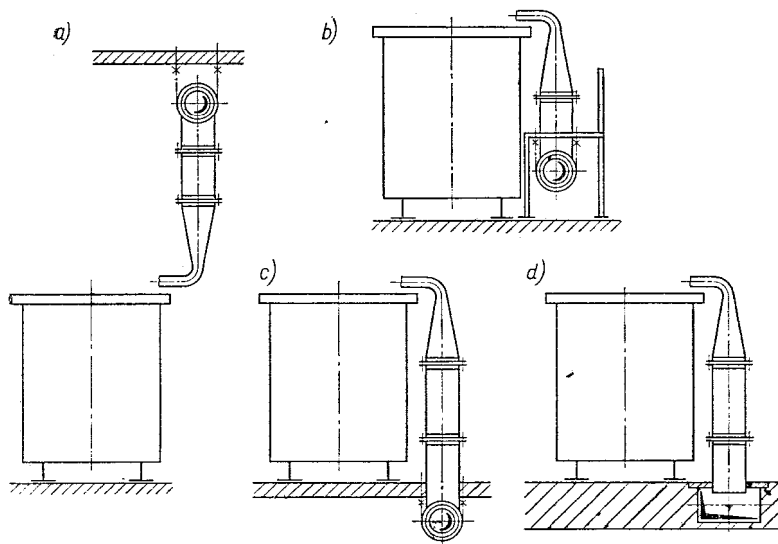
Prowadzenie górne — przewody podwieszane są do stropu hali lub specjalnych konstrukcji wsporników (rys. 31-8a).

Prowadzenie dolne nad podłogą galwanizerni — przewody wentylacyjne układane są nisko nad podłogą, w polu obsługi ukryte pod pomostami (rys. 31-8b).

Prowadzenie dolne pod podłogą galwanizerni — przewody wentylacyjne podwieszane są w piwnicy pod podłogą galwanizerni (rys. 31-8c).

Przewody wentylacyjne wykonane są w podłodze w postaci kanałów typu budowlanego (rys. 31-8d).

Niezależnie od wymienionych powyżej sposobów prowadzenia przewodów wentylacyjnych obowiązują zasady dotyczące łączenia strumieni powietrza zawierających zanieczyszczenia o różnym charakterze. Można łączyć ze sobą i odprowadzać wspólnymi przewodami powietrze z zanieczyszczeniami alka-



Rys. 31-8. Sposoby prowadzenia przewodów wentylacyjnych

licznymi i kwaśnymi oraz alkalicznymi i cyankowymi. Nie należy łączyć ze sobą powietrza z zanieczyszczeniami kwaśnymi i cyankowymi z uwagi na możliwość tworzenia się cyjanowodoru. Powietrze z zanieczyszczeniami kwaśnymi przed wejściem do wspólnego przewodu kwaśno-alkalicznego powinno być oczyszczone, np. w wykraplaczu lub pochłaniaczu mgły kwasu chromowego. Wydmuch powietrza do atmosfery odbywa się z prędkością 20–25 m/s przez wyrzutnię typu pochodniowego.

Wtyczne projektowe dotyczące doprowadzenia wody do wanien

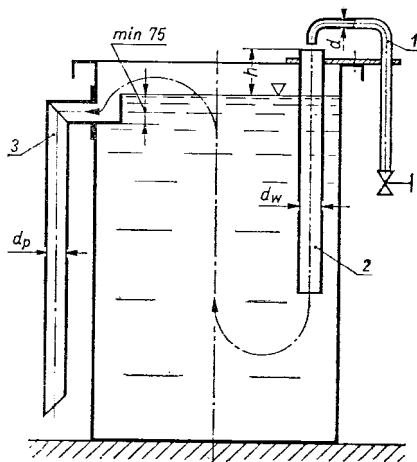
Srednica wewnętrzna rury doprowadzającej wodę do wanny

$$d = 1,5 \cdot 10^4 \sqrt[4]{\frac{V^2}{\Delta p}}, \text{ mm} \quad (50)$$

gdzie: V — objęściowe natężenie przepływu wody, m^3/s ; Δp — strata ciśnienia przy przepływie wody przez rurę doprowadzającą z całkowicie otwartym zaworem.

Uzyskany wynik zaokrągla się w górę do najbliższej wartości z szeregu średnic nominalnych rurociągów; powyższy wzór można stosować tylko do obliczeń w zakresie średnic nominalnych 10–25 mm.

W wannach do płukania świeżą wodę wprowadza się poniżej lustra kąpieli (rys. 31-9). Zespół doprowadzający wodę składa się w



Rys. 31-9. Zespół doprowadzenia wody z przelewem 1 — rura doprowadzająca, 2 — rura wlewowa, 3 — rura przelewowa

tym przypadku z rury doprowadzającej wraz z zaworem i rury wlewowej przymocowanej do wanny współśrodkowo z rurą doprowadzającą. Zużyta woda płuczająca odprowadza się rurą przelewową. Zalecane średnice nominalne rur doprowadzających, skojarzonych z nimi rur wlewowych i przelewowych oraz odpowiadające im natężenia przepływu wody w zależności od straty ciśnienia podano w tabl. 31-12.

Tablica 31-12. Zespół doprowadzenia wody z przelewem. Zalecane wymiary zasadnicze i odpowiadające im natężenia przepływu wody

Wymiary zasadnicze, mm				Strata ciśnienia na rurze doprowadzającej z całkowicie otwartym zaworem, kPa					
d	d _w	d _p	h minimum	50	100	150	200	250	300
				natężenie przepływu wody, l/s					
10	32	40	75	0,15	0,21	0,26	0,30	0,34	0,37
	40		50						
15	40	50	75	0,35	0,49	0,60	0,70	0,78	0,86
	50		50						
20	50	65	75	0,62	0,87	1,07	1,24	1,30	1,52
	65		50						
25	65	80	75	0,97	1,37	1,68	1,94	2,17	2,38
	80		50						

Oznaczenia wg rys. 31-10.

Zagadnienia projektowe dotyczące urządzeń doprowadzających sprężone powietrze do mieszania kąpieli

Zapotrzebowanie sprężonego powietrza

Ilość powietrza doprowadzanego do wanny w jednostce czasu w przeliczeniu na ilość powietrza zassanego pod ciśnieniem 0,1 MPa, w temp. 0°C

$$V_p = FV_p', \text{ m}^3/\text{s} \quad (51)$$

gdzie: F — powierzchnia lustra kąpieli w wannie, m²; V_p — zużycie jednostkowe sprężonego powietrza w przeliczeniu na 1 m² lustra kąpieli w wannie, m³/(s·m²); dla procesów wymagających małej intensywności mieszania, np. anodowe utlenianie aluminium $V_p' = 0,0033 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$; dla procesów wymagających średniej intensywności mieszania, np. cynkowanie, kadmowanie, srebrzenie, miedziowanie cyjankowe, płukanie zimne $V_p' = 0,0050 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$; dla procesów wymagających dużej intensywności mieszania, np. miedziowanie kwaśne, niklowanie kwaśne, $V_p' = 0,0075 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$.

Do wanny wprowadza się powietrze pod ciśnieniem 30 kPa na 1 m słupa kąpieli. Zatem dla wanny o wysokości słupa kąpieli $h(m)$ ciśnienie sprężonego powietrza

$$\Delta p = 30h, \text{ kPa} \quad (52)$$

Wskazówki konstrukcyjne

Perforowane rury do mieszania układa się nad dnem wanny w płaszczyźnie każdej szyny katodowej. Jeśli szerokość robocza zawieszki (wymiar mierzony prostopadle do szyny katodowej) przekracza 150 mm, wskazane jest, aby pod każdą szyną katodową znajdowały się symetrycznie umieszczone równoległe dwie rury perforowane; odległości między osiami rur wynosi 150—200 mm. Odległość w świetle pomiędzy grzbietem rury perforowanej a dolną powierzchnią zawieszki powinna wynosić ok. 150 mm, a odległość w świetle pomiędzy spodem rury perforowanej a dnem wanny 25—75 mm. Otwory dla wypływu powietrza należy wierceć zgodnie z rys. 31-10. Zalecana jest średnica otworów 3—4 mm oraz średnica wewnętrzna rury perforowanej 20 i 25 mm. Pomiędzy liczbą otworów dla wypływu powietrza, ich średnicą oraz wewnętrzną średnicą rury perforowanej powinna zachodzić następująca zależność:

$$0,7d_p^2 \leq nd_o^2 < d_p^2 \quad (53)$$

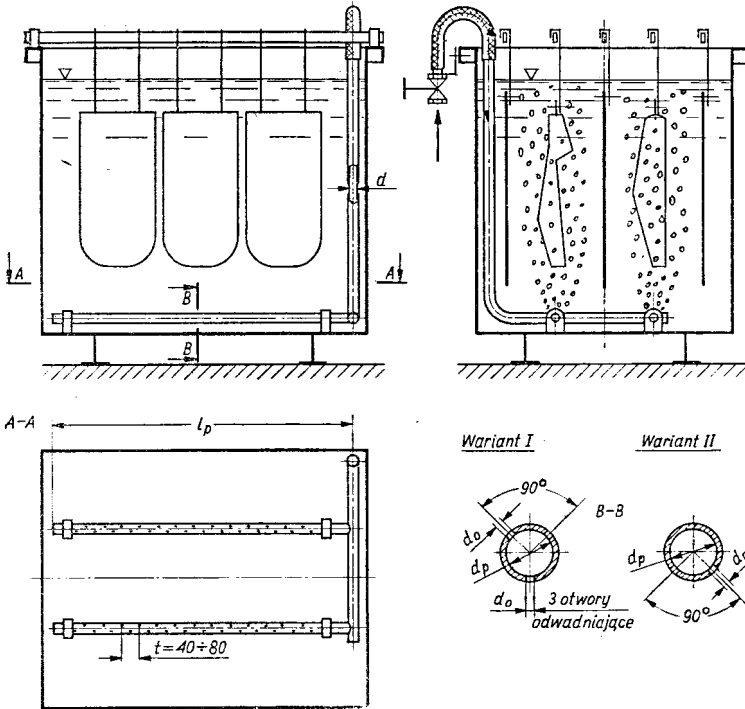
gdzie: d_p — średnica wewnętrzna rury perforowanej; n — liczba otworów dla wypływu powietrza w jednej rurze perforowanej; d_o — średnica otworu dla wypływu powietrza.

Średnica wewnętrzna rury doprowadzającej powietrze powinna być tak dobrana, aby odpowiadająca jej powierzchnia przepływu była równa lub nieco większa od sumy powierzchni przepływu odpowiadających średnicom wewnętrznym przyłączonym do niej rur perforowanych (rys. 31-10). Długość rury perforowanej nie powinna być za duża ze względu na gorsze warunki równomiernego rozdziału powietrza w otworach wypływowych. Zaleca się, aby długość jednej rury perforowanej nie przekraczała 2,5 m.

Rurę doprowadzającą powietrze oraz rury perforowane wykonuje się z materiałów nieprzewodzących prądu oraz odpornych na działanie kąpieli, w której są zanurzone.

Źródła sprężonego powietrza

Doprowadzane powietrze do wanien galwanizerskich musi być czyste. Szczególnie szkodliwe z punktu widzenia procesu technologicznego jest zanieczyszczenie powietrza olejem, który może przedostawać się tą drogą do kąpieli. Dlatego sprężarki tłokowe, w których powietrze bezpośrednio się styka z olejem używanym do smarowania gładzi cylindrów, nie są odpowiednim źródłem sprężonego powietrza dla potrzeb galwanotechniki. Wady tej nie mają dmuchawy bezolejowe różnych typów, w których smarowanie elementów trą-



Rys. 31-10. Zespół mieszania sprężonym powietrzem

cych o siebie w komorze sprężania odbywa się samoistnie przez przepływające powietrze. Wydajność dmuchaw bezolejowych stosowanych w galwanotechnice waha się w granicach 0,025—12 m³/s pod ciśnieniem do 80 kPa i sprawności do 80%. Wydajność dmuchawy

$$V_{dm} = K \sum_{i=1}^n V_p, \text{ m}^3/\text{s} \quad (54)$$

gdzie: V_p — ilość powietrza doprowadzonego do wanny w jednostce czasu, obliczona wg wzoru (51), m³/s; n — liczba wanien z mieszaniem sprężonym powietrzem; $K = 1,1$ — $1,2$ — współczynnik zapasu.

Różnica ciśnień (spiętnienie)

$$\Delta p_{dm} = 30h_{max} + \Delta p_r, \text{ kPa} \quad (55)$$

gdzie: h_{max} — wysokość słupa kąpieli w najgłębszej wannie wyposażonej w zespół mieszania sprężonym powietrzem, m; Δp_r — strata ciśnienia w rurociągu obliczeniowym, Pa; jako rurociąg obliczeniowy przyjmuje się jego odcinek od dmuchawy do najbardziej oddalonej rury perforowanej w wannie.

Stratę ciśnienia w rurociągu oblicza się przy pomocy wzorów, nomogramów i tablic podanych w literaturze.

Wielkość i moc dmuchawy określa się na

podstawie wymaganej wydajności dmuchawy i różnicy ciśnień oraz wykorzystując charakterystyki fabryczne podawane przez producentów w postaci tabel lub wykresów.

Przygotowanie sprężonego powietrza przed wprowadzeniem do wanien

Jeżeli źródłem sprężonego powietrza jest dmuchawa bezolejowa, nie zachodzi konieczność oczyszczania powietrza po stronie tłocznej, przed podaniem go do wanien. Wystarczy filtr na ssaniu uwalniający powietrze od zanieczyszczeń mechanicznych i wilgoci; z reguły filtr wchodzi w skład wyposażenia dmuchawy. Filtry takie dobrze spełniają swoje zadanie i nie ma potrzeby stosowania dodatkowych urządzeń do oczyszczania powietrza. Nie trzeba również stosować dodatkowych urządzeń regulujących ciśnienie. Przy prawidłowym doborze dmuchawy wystarcza zawór bezpieczeństwa, dostarczany na ogół razem z dmuchawą, główny zawór odcinający przy dmuchawie oraz zawory odcinające na rurach doprowadzających przy wannach. Jeżeli w zakładzie istnieje centralna sieć sprężonego powietrza, wytwarzanego przez sprężarki tłokowe, powietrze to może być użyte do mieszania kąpieli w tych procesach i ope-

racjach, w których wprowadzenie nieznacznych ilości oleju technolog uzna jako dopuszczalne. W każdym jednak przypadku stosowania dla potrzeb galwanotechniki sprężonego powietrza, którego źródłem jest sprężarka tłokowa, przed podaniem do wanny powietrze to należy możliwie najdokładniej oczyścić z oleju za pomocą różnego typu filtrów powietrza. W celu lepszego oczyszczenia powietrza filtry te często łączy się po 2 lub 3 szeregowo. Filtry zmniejszają wprawdzie zawartość oleju w powietrzu wprowadzanym do wanien, nie gwarantują jednak doskonałego, pełnego odolejenia powietrza. Drugim warunkiem, który należy spełnić, jest redukcja ciśnienia. W ogólnofabrycznych sieciach sprężonego powietrza nadciśnienie wynosi 0,4—0,8 MPa. Do mieszania kąpieli natomiast potrzebne jest nadciśnienie 0,1 MPa. Redukcję ciśnienia uzyskuje się w różny sposób. W najprostszych przypadkach stosuje się zwężki lub kryzy dławiące, wbudowane w rurociąg zasilający, oraz zwykłe zawory przelotowe nastawiane ręcznie. Lepszym rozwiązaniem jest zainstalowanie na rurociągu zasilającym specjalnego zaworu redukcyjnego, który utrzymuje samoczynnie ciśnienie za zaworem na odpowiednim poziomie.

Zapotrzebowanie materiałów do procesów obróbki galwanicznej

Zużycie materiałów w procesach obróbki galwanicznej i chemicznej jest ściśle uzależnione od wielkości pokrywanej powierzchni, grubości osadzanych powłok oraz od rodzaju wyrobów, stosowanej technologii, parametrów prowadzenia procesu technologicznego, rodzaju urządzeń produkcyjnych i ich wyposażenia, rodzaju i jakości stosowanych materiałów oraz od organizacji przebiegu produkcji.

Ustalenie zużycia materiałów wymaga nakładu pracy i możliwe jest do przeprowadzenia tylko w warunkach produkcyjnych.

Wytyczne mają na celu umożliwienie dokonania podczas wykonywania projektu przybliżonego szacunku zużycia najważniejszych składników kąpieli podstawowych, anod i składników kąpieli pomocniczych, co jest niezbędne do określenia organizacji gospodarki materiałowej i magazynowej w projektowanej galwanizerni oraz przy dokonywaniu oceny techniczno-ekonomicznej tej galwanizerni.

Pojęcia podstawowe

Występujące w procesach galwanicznych materiały można podzielić na podstawowe i technologiczne.

Materiały podstawowe wchodzące całkowicie lub częściowo w skład danego wyrobu w postaci osadzonej powłoki galwanicznej są to anody i składniki kąpieli zasadniczych, a ściślej sole metali. Dla anod rozpuszczalnych przynależność do grupy materiałów podstawowych jest jednoznaczna. Podobnie jest z solami osadzanych metali w kąpielach, z anodami nierozpuszczalnymi, choć równocześnie pełnią one funkcję materiałów technologicznych jako nośniki zachodzących procesów elektrochemicznych.

Materiały technologiczne biorące udział w procesach technologicznych, głównie jako nośnik tych procesów, wpływające bezpośrednio na zmianę fizykochemicznych własności materiałów podstawowych, są to kąpiele z anodami rozpuszczalnymi oraz składniki kąpieli pomocniczych.

Osobną grupę tworzą materiały wchodzące w skład oprzyrządowania, tj. zawieszki, kosze anodowe itp.

O zużyciu materiałów podstawowych i technologicznych w procesach obróbki galwanicznej decyduje więc zużycie materiału na tworzenie powłoki, straty technologiczne i straty pozatechnologiczne.

Do *strat technologicznych* zalicza się wynoszenie kąpieli przez obrabiane przedmioty, straty spowodowane wentylacją, straty wskutek rozkładu składników, np. cyjanków, straty wynikające z konserwacji kąpieli oraz z oczyszczania okresowego, filtracji itp.

Straty pozatechnologiczne wynikają z powstawania braków, awarii, niewłaściwego składu kąpieli, niewłaściwego prowadzenia procesów technologicznych itp. Jednostkowy normatyw zużycia materiału, tj. wskaźnik zużycia, jest proporcjonalny do pokrywanej powierzchni i grubości powłoki w przypadku anod, soli, metali, dodatków blaskotwórczych itp. lub jedynie do pokrywanej powierzchni, np. przy wynoszeniu kąpieli z wanien zabiegowych.

Obliczanie zapotrzebowania materiałów

Zapotrzebowanie materiałów obejmuje ilości materiałów niezbędnych do pierwszego wyposażenia urządzeń dla przeprowadzenia rozruchu technologicznego oraz materiałów zużywanych w czasie rocznej eksploatacji projektowanej galwanizerni.

Przy projektowaniu stosuje się uproszczone metody obliczania zapotrzebowania, które umożliwiają z wystarczającą dokładnością określenie niezbędnych ilości chemikaliów oraz masy anod do realizacji przewidzianego programu produkcyjnego.

Zużycie anod rozpuszczalnych oblicza się ze wzoru

$$G = 0,001F\gamma k_1 k_2 k_3, \text{ kg} \quad (56)$$

gdzie: γ — gęstość osadzonej powłoki, g/cm³; d — średnia grubość osadzonej powłoki, μm ; F — powierzchnia obrabianych detali, m²; k_1 — współczynnik uwzględniający stosunek anodowej wydajności prądu do wydajności katodowej, k_2 — współczynnik uwzględniający straty metalu w postaci wiórów, końcówek i szlamu; k_3 — współczynnik uwzględniający straty spowodowane osadzaniem powłoki na nie izolowaną powierzchnię zawieszek.

Zużycie składników kąpeli z anodami rozpuszczalnymi można określić z rozmiaru podstawowych strat technologicznych związanych z wynoszeniem kąpeli na częściach i przez

wentylacją, z rozkładem niektórych z nich w czasie procesu (np. cyjanków) oraz z konserwacją kąpeli.

Wielkość tych strat jest uwarunkowana przede wszystkim rodzajem kąpeli, jej stężeniem, lepkością i napięciem powierzchniowym, temperaturą pracy, rodzajem obrabianych części itp.

W tablicach 31-13—31-16 zestawiono przykładowo straty kąpeli i zużycie anod, na podstawie których można obliczać z wystarczającą dokładnością zapotrzebowanie materiałów dla celów projektowych.

W procesach z anodami nierozpuszczalnymi oprócz strat technologicznych zużywane są również sole metalu na tworzenie się powłoki galwanicznej, które dla warstwy o grubości 1 μm oblicza się z następującego wzoru:

$$N = \frac{\gamma}{m}, \text{ g/(m}^2 \cdot \mu\text{m)} \quad (57)$$

gdzie: γ — gęstość metalu powłoki, g/cm³; m — zawartość metalu w jego soli, g/g.

Łączne zapotrzebowanie poszczególnych składników w tym przypadku będzie więc sumą obydwu rodzajów zużycia.

Wtyczne dla projektów budowlanych i instalacyjnych

Różnorodność prowadzonych procesów, specyfika stosowanych kąpeli i materiałów, wymagania energetyczne oraz bhp i ochrony środowiska sprawiają, że projektowanie wydziałów do osadzania powłok galwanicznych jest o wiele bardziej skomplikowane niż innych wydziałów produkcyjnych. Pociąga to za sobą konieczność ustalania specyficznych wymagań w odniesieniu do projektów budowlano-instalacyjnych, zapewniających spełnienie wszystkich niezbędnych warunków do prawidłowej eksploatacji przyszłego obiektu. Ważnym zatem zagadnieniem w procesie projektowania wydziałów powłok galwanicznych

Tablica 31-13. Przykładowe wskaźniki zużycia anod rozpuszczalnych odniesione do 1 m² osadzonej powłoki o grubości 1 μm (przy 100% wydajności katodowej prądu równej wydajności anodowej)

Metal powłoki	Zużycie anod g/(m ² · μm)
Cynk	7,67
Miedź	9,61
Nikiel	9,5
Kadm	9,33
Cyna	7,86
Ołów	12,27
Mosiądz (40% Zn, 60% Cu)	8,72
Srebro	10,5
Złoto	19,5
Żelazo (stal o małej zawartości węgla)	8,5

Uwaga: Zużycie anod odniesione do 1 m² osadzonej powłoki o danej grubości otrzymuje się, mnożąc podane w tablicy wskaźniki przez grubość powłoki w μm .

Tablica 31-14. Zużycie cyjanków przy różnych procesach galwanicznych

Nazwa procesu	Wydajność prądowa procesu %	Ilość elektryczności zużytej do osadzenia 1 m ² powłoki o grubości 1 μm A · h	Zużycie cyjanków w g/m ² powłoki o grubości 1 μm , przy założeniu strat w g/(A·h) wynoszących					
			0,4	0,5	0,6	0,65	0,7	0,75
			w temperaturze o. oczenia		w temp. do 45°C		w temp. powyżej 45°C	
Cynkowanie	80	7,305	2,922	3,652	4,383	4,748	5,113	5,478
Kadmowanie	95	4,300	1,72	2,15	2,58	2,795	3,01	3,225
Miedziowanie	70	5,390	2,156	2,695	3,234	3,503	3,773	4,042
Mosiądzowanie	70	6,035	2,414	3,018	3,621	3,923	4,225	4,526
Srebrzenie	95	2,745	1,098	1,272	1,647	1,784	1,9922	2,058
Złocenie	85	3,102	1,241	1,551	1,861	2,016	2,171	2,326

Tablica 31-15. Przykładowe zużycie roztworów i materiałów w operacjach przygotowania i wykończenia powierzchni

Lp.	Operacja	Zużycie na 1 m ² powierzchni	
		roztworów l	materiałów g
1	Odtłuszczenie chemiczne w ługach	0,55—0,7	
2	Odtłuszczenie elektrolityczne	0,4—0,5	
3	Trawienie chemiczne walcowanej stali	0,65—0,8	
4	Trawienie chemiczne żeliwa i stali	0,55—0,7	
5	Trawienie chemiczne tłoczzonej stali po obróbce cieplnej	1—1,2	
6	Trawienie elektrolityczne stali i żeliwa	50% materiałów zużytych przy trawieniu chemicznym poz. 3,4 i 5	
7	Trawienie wstępne miedzi i jej stopów	0,5—1,5	
8	Trawienie na połysk miedzi i jej stopów	0,5—1,5	
9	Trawienie części aluminiowych	0,5—0,8	
10	Aktywacja stali	0,2	
11	Aktywacja miedzi i jej stopów	0,3	
12	Neutralizowanie	0,25	
13	Trawienie i usuwanie powłok	0,25	
14	Odtłuszczenie w trójchloroetylenie	—	15—25
15	Przecieranie wapnem wiedeńskim	—	100—200
16	Mycie w naftie	—	50—100

Tablica 31-16. Straty kąpieli związane z porywaniem przez urządzenia wentylacyjne oraz z konserwacją (odniesione do 1 m² obrabianej powierzchni)

Nazwa procesu	Straty kąpieli, 1/m ²	
	związane z wentylacją	przy konserwacji kąpieli (uzupełnianie, filtrowanie itp. łącznie)
1) <i>Procesy prowadzone w kąpielach kwaśnych</i> cynkowanie, cynowanie, miedziowanie, niklowanie, ołowiowanie — na zawieszkach, w kielichach i bębnach	0,005	0,065
chromowanie dekoracyjne	0,040	0,065
chromowanie techniczne	0,100—0,300	0,065
2) <i>Procesy prowadzone w kąpielach alkalicznych — na zawieszkach w kielichach i bębnach</i> cynowanie, cynkowanie, kadmowanie, miedziowanie, mosiądzowanie	0,010—0,020	0,065
srebrzenie, złocenie	0,005—0,020	0,020

jest dokładne sprecyzowanie założeń do wszystkich projektów branżowych.

Założenia budowlane

W zasadzie występują dwa odmienne przypadki lokalizacji projektowanych galwanizerni

1) w budynkach istniejących już, gdzie w ramach dysponowanych warunków należy wkomponować projektowany obiekt;

2) zaprojektować nowy obiekt na podstawie ustalonego modułu siatki słupów i konfiguracji budynku.

Niezależnie od tego, z którą z wymienionych alternatyw ma się do czynienia, należy

pamiętać, że nie wszystkie rodzaje budynków można wykorzystać do umieszczenia w nich wydziałów powłok galwanicznych. Najlepszym rozwiązaniem jest budynek o konstrukcji stalowej. Dopuszcza się również lokalizację galwanizerni w budynku o konstrukcji żelbetonowej, ale odpowiednio wzmocnionej w myśl obowiązujących przepisów. Konstrukcje kablo- i strunobetonowe nie nadają się do tego celu.

Minimalna wysokość projektowanej hali od posadzki do podciągów dla galwanizerni zmchanizowanych i zautomatyzowanych wynosi 6 m, dla galwanizerni zaś wyposażonych w

urządzenia indywidualne — 4,2 m, przy czym w budynkach istniejących nie może być mniejsza niż 3,2 m.

Założenia budowlane w ogólnych zarysach powinny obejmować

1) dokładne rozplanowanie poszczególnych pomieszczeń;

2) grubości ścian z jednoczesnym zaznaczeniem, które z nich mają być nośne, a które od pewnej wysokości przeszklone; ścianki pełne murowane o grubości 0,25 m stosowane są dla oddzielenia galwanizerni od innych wydziałów oraz w trawialniach, chromowniach, magazynku soli cyjankowych i przygotowalni kąpeli cyjankowych; a ścianki przeszklone powyżej 1,5 m od posadzki w przypadku pozostałych pomieszczeń galwanizerni;

3) kształt posadzki pod urządzenia;

4) wielkości otworów drzwiowych i ich lokalizację;

5) wielkości otworów w posadzce w przypadku galwanizerni z podpiwniczeniem;

6) w miarę potrzeby otwory pod śruby kotwowe przy zachowaniu odpowiednich odległości od krawędzi nadlewów;

7) wymiary kanałów ściekowych i kierunki spadków;

8) lokalizację wpustów podłogowych (kratek ściekowych) z podaniem wielkości wpustu, rodzaju ścieków i maksymalnej intensywności przepływu;

9) rozgraniczenie pól ściekowych;

10) sposób mocowania torów jezdnych w przypadku podczepiania ich do stropu;

11) masa urządzeń i rozkład obciążeń;

12) ogólne wytyczne odnośnie wymagań w zakresie zabezpieczeń antykorozyjnych ścian, konstrukcji stalowych oraz posadzki;

13) rodzaj pomostów obsługi i ich wysokości, jeśli nie stanowią integralnej części danego urządzenia.

Należy nadmienić, że z uwagi na specyficzny i dość skomplikowany charakter zagospodarowania podłogi w galwanizerniach założenia budowlane określają jedynie ukształtowanie podłogi według wymiarów brutto, tzn. w stanie gotowym, natomiast nie precyzują rodzaju wykładzin, ich grubości i sposobu osadzania. Opracowanie projektów wykładzin posadzkowych należy każdorazowo zlecać instytucjom specjalistycznym, zajmującym się projektowaniem i wykonawstwem tego rodzaju prac.

Założenia do projektu zasilania energią ciepłą technologiczną

Większość procesów obróbki galwanicznej przebiega w podwyższonej temperaturze ką-

pieli. Wyższe temperatury pracy uzyskuje się poprzez zainstalowanie bezpośrednio w kąpielach elementów grzejnych lub wymienników ciepła poza urządzeniami produkcyjnymi. System bezpośredniego ogrzewania jest częściej stosowany i można go realizować w zależności od rodzaju dysponowanego czynnika, jakim jest woda gorąca, para technologiczna lub energia elektryczna. Ogrzewanie gazem w galwanizerniach stosuje się w sporadycznych przypadkach.

Założenia do projektu zasilania ciepłem technologicznym powinny obejmować:

1) wykaz urządzeń pobierających czynnik grzejny,

2) pełną charakterystykę wszystkich punktów odbioru czynnika grzejjego w poszczególnych urządzeniach,

3) zużycie ciepła technologicznego na rozruch cieplny i pracę ciągłą,

4) rodzaj czynnika grzejjego z określeniem wymagań odnośnie jego parametrów,

5) inne wymagania, np. sposób izolacji zabezpieczającej przed upływem prądu stałego lub sposób zabezpieczeń przeciwporażeniowych w przypadku ogrzewania energią elektryczną.

Założenia do projektu zasilania energią elektryczną

Na wydziałach powłok galwanicznych jest duże zużycie energii elektrycznej niezbędnej do zasilania układów grzejnych, prostowników, układów napędowych, sterowania, oświetlenia itp.

Niezależnie od zasilania urządzeń produkcyjnych prądem zmiennym zasilają się je również prądem stałym (głównie z prostowników).

Do opracowania projektów zasilania energią elektryczną niezbędne są następujące założenia:

1) wykaz urządzeń zasilanych prądem stałym z podaniem natężenia prądu i napięcia;

2) określenie źródeł prądu stałego dla poszczególnych urządzeń;

3) wytyczne odnośnie prowadzenia i podłączenia szyn zasilających;

4) wykaz urządzeń zasilanych prądem zmiennym;

5) pełna charakterystyka odbiorników prądu zmiennego;

6) wymagania odnośnie zabezpieczeń przeciwporażeniowych;

7) wymagania odnośnie sztucznego oświetlenia;

8) wytyczne w zakresie łączności przewodowej.

Założenia do projektu zasilania gazem

W sporadycznych przypadkach może wystąpić konieczność zastosowania gazu. Należy wówczas podać

- 1) wykaz urządzeń pobierających gaz;
- 2) charakterystykę punktów odbioru poszczególnych urządzeń;
- 3) rodzaj gazu i jego parametry;
- 4) wymagany sposób zabezpieczeń przed awariami.

Założenia do projektu zasilania sprężonym powietrzem

Dla wielu kąpeli wymagane jest mieszanie sprężonym powietrzem. Powietrze to musi być odpowiednio czyste oraz mieć zalecane technologią parametry techniczne. Najkorzystniejszym źródłem zasilania sprężonym powietrzem są dmuchawy bezolejowe. Korzystanie z ogólnozakładowej sieci sprężonego powietrza jest kłopotliwe i wymaga znacznej redukcji ciśnienia oraz stosowania różnych urządzeń oczyszczających, które z reguły nie dają pełnej gwarancji prawidłowego oddzielenia zanieczyszczeń.

Założenia do projektu zasilania sprężonym powietrzem powinny obejmować

- 1) wykaz urządzeń pobierających sprężone powietrze,
- 2) charakterystykę punktów odbioru w każdym z urządzeń,
- 3) łączne zapotrzebowanie powietrza i jego ciśnienie,
- 4) wymagany stopień czystości powietrza.

Założenia do projektu wentylacji wywiewnej, nawiewnej i ochrony środowiska

Specyfika wydziałów obróbki galwanicznej wymaga zapewnienia skutecznej wentylacji wywiewno-nawiewnej. Ilość odciąganego powietrza zależy od stopnia agresywności kąpeli i jej temperatury roboczej. Do przeprowadzenia pełnego bilansu powietrza w galwanizerni i prawidłowego zaprojektowania wentylacji galwanizerni niezbędne jest

- 1) sporządzenie wykazu urządzeń wymagających wentylacji,
- 2) określenia pełnej charakterystyki króćców wentylacyjnych tych urządzeń,
- 3) zdefiniowanie ilości odciąganego powietrza, rodzaju zanieczyszczeń i ich stężenia,
- 4) określenie temperatury pracy galwanizerni i krotności wymiany powietrza w ramach wentylacji ogólnej galwanizerni (minimum 30 wymian/h),
- 5) sprecyzowanie sposobu prowadzenia ciągów wentylacyjnych i ich łączenia.

Założenia do projektu oczyszczalni ścieków

Ze względu na szkodliwy charakter ścieków obiekty osadzania powłok galwanicznych muszą mieć odpowiednio rozwiązany problem unieszkodliwiania ścieków. Niektóre technologie oczyszczania ścieków wywierają znaczny wpływ na charakter technologii procesów galwanicznych, co w konsekwencji znajduje odbicie w ilości powstających ścieków oraz w budowie urządzeń do obydwu procesów.

Założenia do opracowania projektu oczyszczalni ścieków powinny zawierać

- 1) sprecyzowanie rodzaju przewidywanej technologii unieszkodliwiania ścieków (przepływ okresowy, przepływ ciągły, metoda zintegrowana itp.);
- 2) określenie charakterystyki chemicznej poszczególnych strumieni ścieków ciągłych;
- 3) natężenie splywu ścieków w jednostce czasu (ilość ścieków na godzinę — pkt 24A);
- 4) specyfikę chemiczną kąpeli podlegających zrzutom okresowym z podaniem czasu zrzutów, objętości kąpeli i ich temperatur.

Założenia do projektu gospodarki wodnej

W galwanizerniach woda zużywana jest do przygotowywania kąpeli, do uzupełniania strat kąpeli powstających przez parowanie, do płukania, do chłodzenia i do prac porządkowych.

Założenia do projektu gospodarki wodnej powinny obejmować

- 1) wykaz urządzeń pobierających odpowiedni rodzaj wody,
- 2) charakterystykę punktów odbioru w poszczególnych urządzeniach,
- 3) określenie rodzaju wody (surowa, uzdatniona itp.) z podaniem jej parametrów i stopnia czystości,
- 4) wykaz punktów odbiorów okresowych i ich lokalizację.

Wtyczne w zakresie pomieszczeń sanitarnych

Z uwagi na szkodliwy charakter różnego rodzaju substancji wydzielających się w procesach obróbki galwanicznej i chemicznej przy projektowaniu galwanizerni przewiduje się specjalne pomieszczenia socjalne, sanitarne i pomocnicze, wraz z odpowiednim wyposażeniem, w celu zmniejszenia do minimum zagrożenia dla życia i zdrowia człowieka. Do pomieszczeń tych zalicza się szatnie brudne i czyste, jadalnie, palarnie, umywalnie, WC, podręczne odrębne magazyny cyjanków i kwasów, przygotowalnie kąpeli cyjankowych oraz często laboratorium.

Każde z tych pomieszczeń powinno mieć odpowiednie wyposażenie, np. jadalnia od-

powiednią liczbę stołów i krzeseł; szatnie indywidualne dla każdego pracownika szafki do odzieży; umywalnia, natryski z wodą zimną i ciepłą; magazyn cyjanków i przygotowalnia kąpeli cyjankowych specjalne pojemniki do przenoszenia cyjanków, wydzieloną część zwaną odkażalnią odzieży z natrykiem i umywalnią, wanny do przygotowania kąpeli wyposażone w wyciągi miejscowe. Podręczny magazyn cyjanków oraz przygotowalnia kąpeli cyjankowych nie powinny być lokalizowane w bliskim sąsiedztwie podręcznego magazynu kwasów. Pomieszczenia zajęte przez te magazyny oraz przygotowalnię kąpeli muszą mieć skuteczną działającą wentylację ogólną, a zainstalowane tam urządzenia pomocnicze — również wentylację miejscową (obudowy, okapy, ssawki szczelinowe).

Przy projektowaniu wentylacji omawianych magazynów i przygotowalni kąpeli obowiązuje oczywiście zasada oddzielania od siebie strumieni powietrza z zanieczyszczeniami cyjankowymi i kwaśnymi.

Dodatkowym wyposażeniem sanitarnym dla załogi galwanizerni są ubrania robocze chemoodporne, fartuchy, rękawice, okulary ochronne, maski przeciwgazowe i tlenowe.

Poza specjalnymi pomieszczeniami socjalno-sanitarnymi i pomocniczymi wraz z odpowiednim wyposażeniem w samej galwanizerni przewiduje się jeszcze instalacje i urządzenia zabezpieczające załogę przed szkodliwym wpływem agresywnego środowiska, np. instalacje wentylacyjne z dodatkowym urządzeniem do wyłapywania toksycznych substancji z odprowadzanego powietrza (np. wyłapywanie chromu), hydranty z węzami rozmieszczone w różnych punktach galwanizerni, umożliwiający udzielenie pierwszej pomocy w przypadku poparzenia kwasami lub ługami, oraz umywalki z wodą ciepłą i zimną, rozmieszczone w głównej hali galwanizerni.

Oddzielnym zagadnieniem jest instalacja ściekowa z całym systemem urządzeń do odtruwania ścieków.

Ocena technologiczno-ekonomiczna galwanizerni

Podejmowanie decyzji odnośnie realizacji dowolnego przedsięwzięcia inwestycyjnego musi być oparte na szczegółowej analizie techniczno-ekonomicznej uzasadniającej taką decyzję. Ocena techniczno-ekonomiczna sprowadza się głównie do dokonania analizy porównawczej dysponowanych i możliwych do zastosowania w danych warunkach wariantów wytwarzania powłok. Ocenę tę można przeprowadzić na podstawie mierników technicz-

nych wynikających z wymagań zadania produkcyjnego, stosowanych technologii osadzania powłok i rodzaju urządzeń oraz mierników ekonomicznych określających stosunek nakładów do wyników produkcji.

Najprostszą, a zarazem najbardziej ogólną, oceną jest porównanie wskaźników techniczno-ekonomicznych rozpatrywanych wariantów projektowych odniesionych do 1 m² wytworzonej powłoki w zakresie

1. Wydajności produkcji, tj. wielkości rocznej produkcji (m²) na
 - 1 robotnika produkcyjnego (wraz z robotnikami pomocniczymi),
 - 1 pracownika (grupy przemysłowej),
 - 1 m² powierzchni produkcyjnej,
 - 1 m² powierzchni roboczej.
2. Kapitałochłonności (zł) na 1 m² wytworzonej powłoki galwanicznej, w tym urządzeń produkcyjnych (bez kosztów niematerialnych), powierzchni roboczej (tj. powierzchni produkcyjnej i pomocniczej),
3. Czynników energetycznych, tj.
 - wody, l/m²,
 - energii elektrycznej, kW·h/m²,
 - energii cieplnej, J/m²,
 - powietrza wydmuchiwanego na zewnątrz, m³/m²,
 - sprężonego powietrza, m³/m².
4. Technologicznych kosztów jednostkowych produkcji na 1 m² wytworzonej powłoki galwanicznej, obejmujących materiały (anody i podstawowe chemikalia), robociznę, amortyzację urządzeń oraz powierzchni zajętej przez te urządzenia, oprzyrządowanie, energię technologiczną, naprawy (remonty eksploatacyjne).

W zakresie kształtowania się technologicznych kosztów wytwarzania należy wziąć pod uwagę koszty związane z ewentualną automatyzacją. Przy wprowadzaniu automatyzacji nastąpią zmiany w kształtowaniu się poszczególnych składników kosztów technologicznych. Tak więc koszty materiałów, robocizny, energii i amortyzacji powierzchni będą miały tendencję do zmniejszania się, natomiast amortyzacja urządzeń i koszty ich konserwacji będą wzrastać.

Istotnym czynnikiem wprowadzania amortyzacji w galwanotechnice jest poza tym podniesienie jakości wytwarzanych powłok. Rachunek ekonomiczny dla różnych wariantów realizacji procesów technologicznych podano w rozdz. 32.

e. Podstawowe urządzenia galwanizerskie produkowane w kraju

W celach poglądowych wybrano niektóre urządzenia galwanizerskie (produkowane w 1980 r.) z zastrzeżeniem, że ich dobór w fazie projektowania galwanizerni może być dokonywany wyłącznie po uzgodnieniu z aktualnymi katalogami producenta, tj. ZUGiL-Wieluń.

Urządzenia wannowe

Następujące wanny są stosowane jako indywidualne stanowiska technologiczne, pracujące w gniazdach obróbczych (tabl. 31-17): do płukania w wodzie zimnej, do płukania kaskadowego zimnego, do płukania w wodzie

Tablica 31-17. Charakterystyka wanien produkowanych przez ZUGiL

Wielkość wanny	Wymiary wewnętrzne, mm			Pojemność wanny 1	Objętość kąpeli 1
	długość	szerokość	głębokość		
01	750	500	950	350	310
02	1000	700		650	590
03		900		840	760
04	1500*	700		980	880
05		900		1260	1140
10	2000	700		1300	1180
11		900		1580	1520

* Uwaga. Wielkości 04 i 05 stosuje się tylko w uzasadnionych przypadkach.

cieplej, w wodzie gorącej, do procesów chemicznych zimnych, ciepłych i gorących, do procesów elektrochemicznych zimnych, ciepłych i gorących, do odtłuszczania chemicznego i elektrochemicznego, do fosforowania, chromowania oraz do czernienia. Wnętrza wanien wyłożone są wykładzinami chemoodpornymi.

Kąpiele w wannach mogą być ogrzewane wodą gorącą, parą za pomocą węzownic lub elektrycznie — grzałkami w specjalnej obudowie. Szkodliwe opary odciągane są przez brzegowe ssawki wentylacyjne.

Wanny (płuczki i wanny do niektórych procesów zasadniczych, jak niklowanie czy miedziowanie) mogą być wyposażone w urządzenia do mieszania kąpeli powietrzem sprężonym. Płuczki zimne mają ponadto natryski do spłukiwania detali wodą czystą. Jeden

typ urządzeń wannowych obejmuje kilka długości i szerokości wanien.

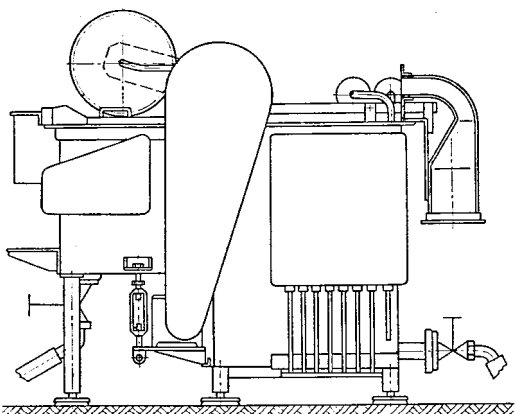
Urządzenia obrotowe do pokrywania drobnicy

Urządzenia te można najogólniej podzielić wg roboczego ułożenia osi obrotu oraz kształtu pojemnika, w którym znajdują się części podlegające obróbce, na urządzenia kielichowe (kielichy) i urządzenia bębnowe (bębny). Urządzenia kielichowe (z pojemnikami bez perforacji), w których obróbka galwaniczna danej partii wsadu odbywa się bez ciągłego uzupełniania i wymiany kąpeli, nazywane są kielichami galwanizerskimi stałymi (tabl. 31-18).

Bardziej wydajnymi urządzeniami obrotowymi do obróbki drobnicy są aparaty kielichowe i bębnowe zanurzeniowe. Są one wyposażone w pojemniki perforowane, zamontowane odpowiednio na wannach galwanizerskich, np. aparat kielichowy zanurzeniowy

Tablica 31-18. Charakterystyka techniczna kielichów galwanizerskich stałych, produkowanych przez ZUGiL

Dane techniczne	KG-10	KG-25	KG-50
Pojemność robocza pojemnika, m ³	0,010	0,025	0,050
Maksymalny wsad jednorazowy, kg	1—3	8—12	15—20
Obroty pojemnika, obr/min	10	6; 8; 12	6; 8; 12
Maksymalne obciążenie prądem stałym, A	60	80	150
Wentylacja (miejscowa), m ³ /h	—	1200	1200
Masa urządzenia (bez kąpeli i wsadu), kg	40,0	238,0	249,0



Rys. 31-11. Półautomatyczne urządzenie bębnowe PUB-50

KGZ-30 i KGZ-50 oraz półautomatyczne urządzenie bębnowe PUB-50 (rys. 31-11).

W kielichach galwanizerskich zanurzeniowych typu KGZ kąpiel można podgrzewać lub chłodzić, co wpływa na większą uniwersalność stosowania tych urządzeń w procesach obróbki galwanicznej niż kielichów stałych.

Dostępne na rynku krajowym kielichy zanurzeniowe mają następujące charakterystyki techniczne:

	KGZ-30	KGZ-50
Maksymalny wsad do kielicha, kg	24	40
Pojemność robocza kielicha, l	30	50
Pojemność robocza wanny, l	500	700
Dopuszczalne obciążenie prądem stałym, A	150	400
Obroty kielicha	6; 8; 12	6; 8; 12
Czas nagrzewania kąpeli od temp. 20 do 50°C, h	3	3
Zapotrzebowanie wody chłodzącej o temp. 12°C, l/h	500	1100
Ilość odciąganego powietrza, m ³ /h	3100	3500
Masa urządzenia bez kąpeli, kg	410	480
Masa urządzenia z kąpielą, kg	910	1100
Średnice perforacji kielicha wynoszą 3 mm, a na specjalne życzenie 2 mm.		

Do realizacji większych programów obróbki galwanicznej drobnicy w zakresie 100—150 t/r. może służyć półautomatyczne urządzenie bębnowe PUB-50. W zasadzie można w nim prowadzić wszystkie podstawowe procesy galwaniczne, jak cynkowanie, kadmowa-

nie, miedziowanie, niklowanie, srebrzenie i cynowanie, z wyjątkiem chromowania.

Dzięki wannie dwustanowiskowej półautomatyczne urządzenie bębnowe PUB-50 umożliwia wykonywanie oprócz operacji zasadniczej (osadzanie powłoki) także operacji płukania odzyskowego lub płukania w wodzie bieżącej zimnej. Cykl obróbki może być sterowany ręcznie lub automatycznie.

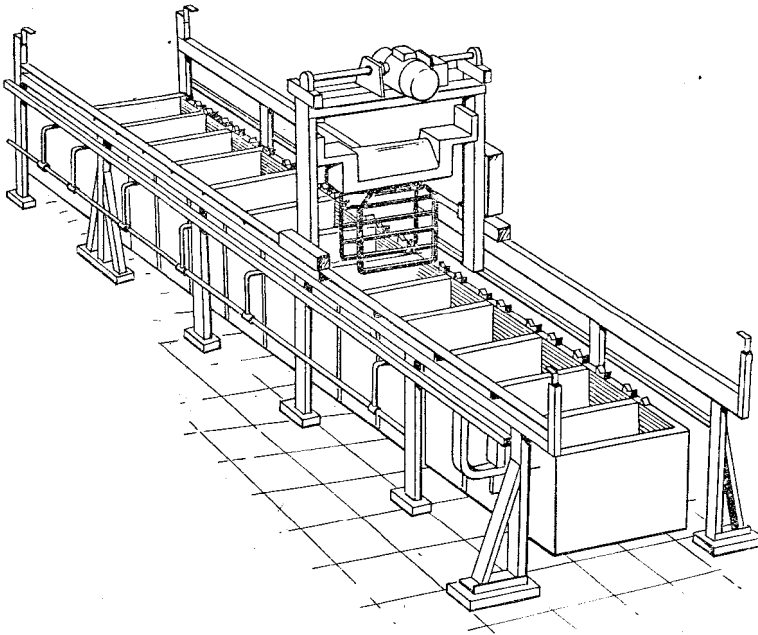
Charakterystyka techniczna tego urządzenia jest następująca:

Maksymalny wsad do bębna, kg	30
Pojemność całkowita bębna, l	50
Pojemność robocza wanny zasadniczej, l	700
Pojemność robocza płuczki, l	300
Dopuszczalne obciążenie prądem stałym, A	400
Napięcie prądu stałego, V	6—15
Obroty bębna, min ⁻¹	6
Masa urządzenia bez kąpeli, kg	720
Masa urządzenia z kąpielą, kg	1720
Najwyższa dopuszczalna temperatura kąpeli w wannie zasadniczej, °C	60
Bęben może mieć średnią perforację 2; 3; 4 mm w zależności od wielkości obrabianych części.	

Pojemniki (bębny, kielichy) wszystkich urządzeń obrotowych do obróbki galwanicznej części drobnych wykonuje się z płyt polipropylenowych odpornych na działanie kąpeli galwanicznych.

Linie galwanizerskie zmechanizowane

Do realizacji w sposób ciągły pełnego procesu technologicznego obróbki elektrochemicz-



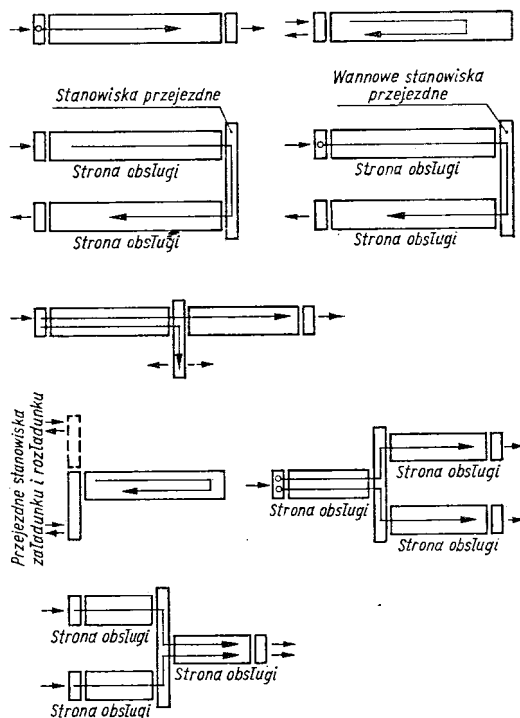
Rys. 31-12. Widok ogólny linii zmechanizowanej

nej lub chemicznej metodami zmechanizowanymi i częściowo zautomatyzowanymi budowane są linie galwanizerskie.

Mechanizacja obróbki galwanicznej polega na całkowitym wyeliminowaniu transportu ręcznego od momentu załadunku wsadu na stanowisku załadunku do momentu jego wyładunku na stanowisku wyładunku. Automatyzacja obróbki polega z reguły na sterowaniu transportem, regulacji czasów operacji technologicznych i na utrzymywaniu stałej temperatury w kąpielach.

Zadaniem bezpośredniej obsługi jest załadunek i wyładunek pojemników wsadu, sterowanie wciągnikami przenoszącymi pojemniki zgodnie z opracowanym dla danego procesu harmonogramem pracy linii oraz kontrola i regulacja parametrów procesu.

W skład zmechanizowanej linii (rys. 31-12) wchodzi układ wanien galwanizerskich, najczęściej typowych, dobranych odpowiednio do danego procesu, układ transportu technologicznego, składający się z toru jezdnego i odpowiedniej liczby wciągników galwanizerskich (rys. 31-13) — najczęściej 2, rzadziej 1 lub 3 — szafy zasilająco-sterowniczej, pomostu obsługi (w miarę potrzeby) oraz instalacji wentylacyjnej, rurowej i elektrycznej. Zasilanie prądem stałym odbywa się z prostowników, przy czym najczęściej każda wana do operacji elektrochemicznej zasilana jest z odrębnego prostownika.



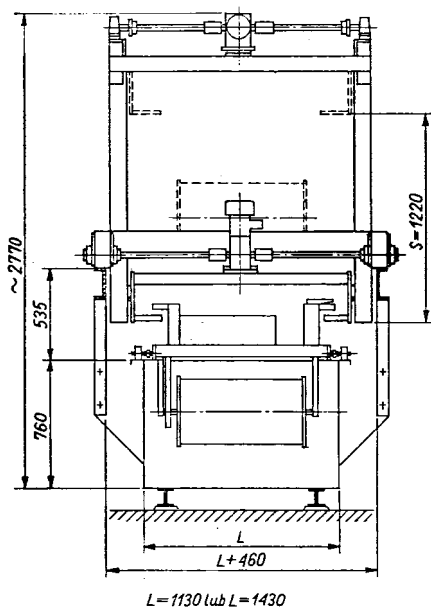
Rys. 31-14. Stosowane układy zmechanizowanych linii i automatów sterowanych programowo

Ze względu na system obróbki linie zmechanizowane mogą być wykonane jako zwieszkowe, bębnowe i koszowe. Pod względem układu mogą być wzdłużne przelotowe, wzdłużne nawrotne i w układzie łamanym. Na rys. 31-14 przedstawiono przykładowe ustawienie zmechanizowanych linii i automatów sterowanych programowo.

Automaty galwanizerskie

Są to urządzenia, które realizują cykl obróbki galwanicznej wg z góry zadanego programu, wykonując samoczynnie we właściwej kolejności wszystkie operacje przygotowawcze, zasadnicze i wykończeniowe, zapewniając obrabianym przedmiotom jednolitość i odpowiednią jakość osadzonej powłoki poprzez utrzymywanie wymaganych parametrów procesu.

Bezpośrednia obsługa urządzenia ogranicza się do załadunku wsadu, odbierania gotowych obrabianych części oraz ogólnej kontroli aparatury sterującej, regulacyjnej i pomiarowej. Dodatkowe wyposażenie automatu w układ do automatycznego załadunku eliminuje ręczne ładowanie i odbieranie wsadu.



$L = 1130$ lub $L = 1430$

Rys. 31-13. Schemat wciągnika galwanizerskiego
 $L = 1130$, $L = 1430$

Automaty galwanizerskie można klasyfikować następująco:

1) pod względem systemu transportu technologicznego — na automaty sztywne o potoku produkcyjnym zsynchronizowanym i niesztwyne, czyli sterowane programowo o potoku produkcyjnym asynchronicznym;

2) pod względem układu konstrukcyjnego — na automaty owalne, wzdłużne przelotowe, wzdłużne nawrotne i wzdłużno-poprzeczne;

3) pod względem systemu obróbki galwanicznej — na automaty zawieszkowe, bębnowe i koszowe;

4) ze względu na zakres technologiczny realizowanej obróbki galwanicznej — na automaty jednopokryciowe i wielopokryciowe.

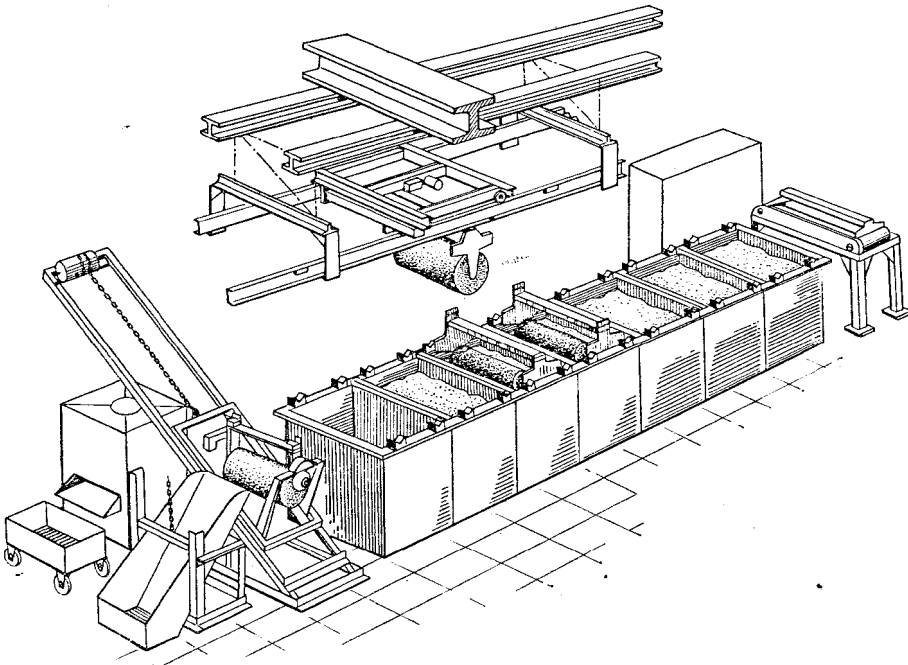
W skład automatów sterowanych programowo wchodzi takie główne zespoły, jak zestaw stanowisk technologicznych z pełnym wyposażeniem (wanny, suszarka), układ transportu technologicznego (tory jezdne, wciągarki), szafa zasilająco-sterownicza z kompletnym wyposażeniem elektrycznym, układy instalacji rurowych, wentylacyjnych i elektrycznych, nośniki obrabianego wsadu (szyny katodowe, bębny, kosze), wyposażenie pomocnicze (zbiorniki rezerwowe i do przygotowywania kąpeli, układy filtracji, dmuchawy bezolejowe itp.), pomosty obsługi.

Automaty sterowane programowo (rys. 31-15) i linie zmechanizowane budowane są dla wariantów o następujących wymiarach gabarytowych:

	Długość m	Szerokość m	Głębokość m
Automaty i Linie bębnowe	1,5	0,75; 0,85; 0,95	0,95
Automaty i Linie zawieszkowe	1,5; 2,0; 3,0	0,6—1,2	1,35
Automaty i Linie koszowe	2,0	0,7—0,9	1,35

Tory jezdne wsparte są na wannach, przymocowane do posadzki lub podwieszane do stropu hali. Odpowiednio do przyjętego rozwiązania toru jezdneho stosuje się wciągarki natorowe albo podwieszane, o dwóch zakresach udźwigów 200 i 500 kg. Wciągarki galwanizerskie wyposażone są w układy jazdy („w przód”, „wstecz”) i układy podnoszenia („góra”, „dół”). Ponadto każdy wciągark ma skrzynkę sterowniczą z manipulatorem używanym do obsługi linii zmechanizowanej lub obsługi ręcznej automatu sterowanego programowo w przypadku awarii układu programującego.

Instalacja rurowa w zależności od potrzeb składa się z obiegu wody zimnej z sieci wodociągowej, wody uzdatnionej, wody chłodzącej, czynnika grzejącego, powietrza sprężonego, wód płucznych (przy zamkniętym syste-



Rys. 31-15. Automat sterowany programowo

Tablica 31-19. Charakterystyka techniczna automatów sztywnych typu Processmaster

Typ automatu	Seria 25/1	Seria 40/1	Seria 40/2	Seria 65/1	Seria 65/2
Wyszczególnienie					
Wydajność zawieszek (szt./h) w zależności od ich rozmiaru	30—90	30—90	60—180	30—90	16—180
Wymiar zawieszki (długość x szerokość), mm	300 x 150 400 x 200 600 800 1000	300 x 150 400 x 200 600 800 1000 1200 1400 1600	2 zawieszki — każda 300 x 150 400 x 200 600 800 1000 1200	300 x 150 400 x 200 600 800 1000 1200 1400 1600 1800	2 zawieszki — każda 300 x 150 400 x 200 400 x 230 600 800 1000 1200 1400 1600
Wysokość, mm					
Maksymalna masa zawieszki, kg	25	40	40	65	65
Osie anod, mm	450 550	450 550	450 550	450 550	450 550
Obciążenie prądowe haka, A	brąz 500 miedź 800 chromowa 800	brąz 500 miedź 800 chromowa 800	brąz 500 miedź 1800 chromowa 1800	brąz 500 miedź chromowa 800	brąz 900 miedź chromowa 2000
Odległość między osiami automatu, m	8—16	8—22	8—22	8—22	8—22

mie ścieków), obiegu kąpeli i spustów ścieków. Orientacyjne wydajności automatów sterowanych programowo w zależności od gabarytów wanien i automatu, grubości powłok, parametrów prądowo-napięciowych (nie dotyczy automatów do obróbki chemicznej), rodzaju kąpeli itp. są następujące:

automaty bębnowe	600 000—1 500 000 kg/r.
automaty zawieszkowe	30 000—80 000 m ² /r.
automaty koszowe	1 200 000—3 000 000 kg/r.

Automaty sztywne produkowane przez ZUGiL-Wieluń (tabl. 31-19) przeznaczone są do osadzania wszystkich podstawowych powłok galwanicznych na częściach obrabianych na zawieszkach (rys. 31-16).

Automat sztywny składa się z zespołu wanien z suszarką, ramy nośnej, układu szyn prądu stałego, mostu stałego i mostu ruchomego, toru jezdnego i układów napędowych, instalacji elektrycznej, hydraulicznej, rurowej i wentylacyjnej, wyposażenia pomocniczego oraz z pomostu obsługi.

Działanie automatu w cyklu produkcyjnym polega na przenoszeniu zawieszek przez kolejne stanowiska, w których odbywają się poszczególne operacje technologiczne z zachowaniem parametrów procesu, na które automat został zaprojektowany.

Ruch zawieszek odbywa się w sposób taktowy jednocześnie we wszystkich stanowiskach. Takt jest regulowany w granicach

30—120 s (co daje wydajność 120—30 zawieszek w ciągu godziny). Mosty ruchomy i stały o podobnej konstrukcji zmontowane są z segmentów. Mechanizm opóźniający (sterowany w miarę potrzeby) jest mechanizmem specjalnym umożliwiającym późniejsze zanurzenia zawieszki do współpracującej wanny jedno-stanowiskowej lub jej ominięcie.

Automaty budowane są w układzie jednorzędowym z pojedynczą zawieszką lub w układzie dwurzędowym z zawieszką podwójną (duże wydajności).

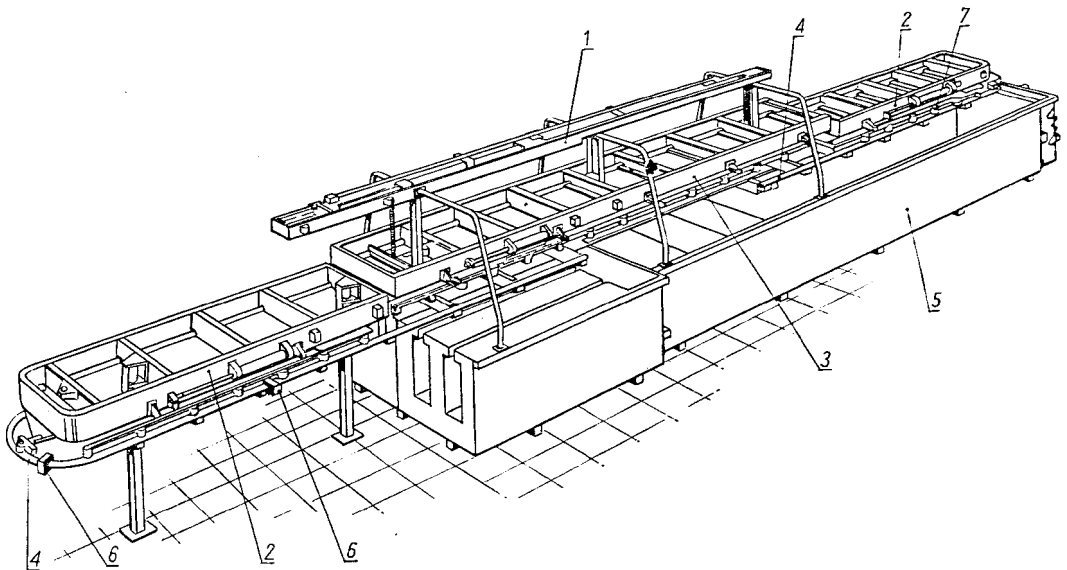
Automaty sztywne mogą występować w następujących wariantach układu konstrukcyjnego mostów:

Wariant podstawowy — bez tzw. wydłużeń. Nad całym układem wannowym oraz nad strefą załadunku (wyładunku) znajduje się most ruchomy.

Wariant z jednym wydłużeniem do osadzania powłoki — nad zasadniczą wanną (czołową) jest most stały.

Wariant z jednym wydłużeniem dla załadunku (wyładunku) — nad strefą załadunku (wyładunku) jest most stały.

Wariant z dwoma wydłużeniami: jednym do osadzania powłoki, drugim dla załadunku (wyładunku) — w układzie znajdują się dwa mosty stałe nad wanną zasadniczą (czołową) i nad stanowiskiem załadunku (wyładunku).



Rys. 31-16. Automat sztywny

1 — rama nośna, 2 — mosty stałe, 3 — most ruchomy, 4 — tory jezdne, 5 — zespół wanien, 6 — głowice zawieszek, 7 — układ listew napędowych

Wyposażenie pomocnicze jest analogiczne do wyposażenia automatów sterowanych-programowo.

Urządzenia półtechniczne do pokryć galwanicznych

Do tego celu nadają się produkowane z segmentów stoły galwanizerskie typu SG (rys. 31-17).

Stoły galwanizerskie są wyposażone m.in. w wanienkę, bęben galwanizerski, kielich galwanizerski, filtry z wymiennikami ciepła, wymienniki do chłodzenia, np. kąpiel chromo-

Urządzenie czterokolumnowe pracuje na tych samych zasadach co dwukolumnowe, lecz jest tak zbudowane, aby mogło pracować w układzie szeregowym lub równoległym.

Dane techniczne *Typ dwukolumnowy*

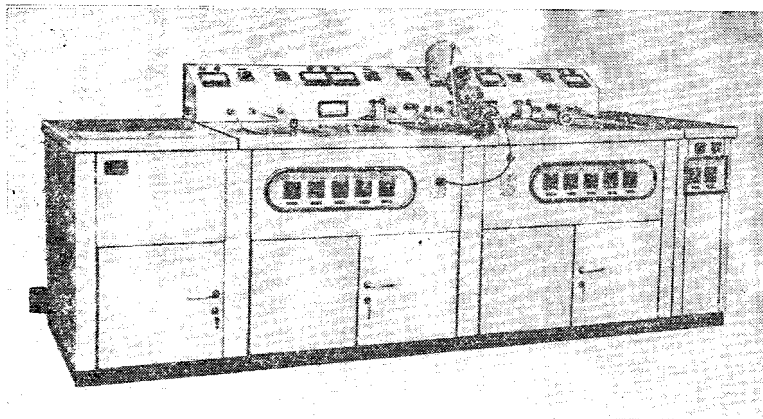
Wymiary gabarytowe, mm 1020×620×1650

Średnica kolumn, mm 300

Wydajność urządzenia, l/h 900

Czystość wody mierzona jej przewodnością, $\mu\text{S/cm}$ 5—15 w zależności od składu wody surowej

Czas regeneracji, min 60



Rys. 31-17. Stół galwanizerski typu SG

wej itp. Regulacja napięcia bezstopniowa jest oparta na tyrystorach. Segменты stołów o długości 1,2 m kompletuje się w zależności od potrzeb w odpowiednie zestawy. Pojemność pojedynczych waniek wynosi ok. 60 l. Stoły te są szczególnie przydatne do pokrywania małych elementów przemysłu precyzyjnego, do badań laboratoryjnych, do osadzania powłok z metali szlachetnych.

Urządzenia do demineralizacji wody na złożach jonowymiennych

Produkuje się dwa typy urządzeń dwukolumnowe i czterokolumnowe. Kolumny wypełnione są jonitami — jedna kolumna kationitem, a druga anionitem. W urządzeniu czterokolumnowym są 2 kolumny kationitowe i 2 anionitowe. Urządzenia są wyposażone w centralny rozrząd, który bardzo ułatwia obsługę i eliminuje możliwości pomyłek w ustawieniu zaworów.

Urządzenie wyposażone jest w aparaturę kontrolno-pomiarową, tj. konduktometr (miernik przewodności), komorę sondy z elektrodą zanurzeniową, termometr, manometr i wodomierz.

Typ
czterokolumnowy

Wymiary gabarytowe, mm 1870×620×1650

Średnica kolumn, mm 300

Wydajność urządzenia, l/h

przy pracy szeregowej 900

przy pracy równoległej 1800

Czystość wody mierzona jej przewodnością, $\mu\text{S/cm}$

przy pracy równoległej 5—15

przy pracy szeregowej 0,2—0,8

Czas regeneracji, min 60

Do regeneracji żywicy kationitowej używa się 8-proc. roztworu HCl, natomiast do regeneracji żywicy anionitowej 5-proc. roztworu NaOH.

Źródła prądu stałego

W galwanotechnice stosuje się źródła prądu stałego o dużym natężeniu i stosunkowo niskim napięciu. W zależności od rodzaju prądu wyprostowanego waha się w granicach 1—60, a nawet 100 V, natomiast w zależności od wielkości produkcji lub powierzchni obrabianej jednocześnie natężenie prądu kiero-

wanego do urządzenia galwanizerskiego może się wahać od 10 do kilkudziesięciu tysięcy amperów. W tabl. 31-20 zestawiono rodzaje procesów i wymagane dla nich zakresy stosowanego napięcia i gęstości prądu.

Tablica 31-20. Napięcia i gęstości prądu stosowane w galwanotechnice

Proces	Napięcie V	Gęstość prądu A/dm ²
Arsenowanie	3,0	0,4
Chromowanie dekoracyjne	3 — 6	8 —20
techniczne	3 — 8	30 —80
Cynkowanie	1 — 3	1 — 6
cyjankowe	1 — 4	0,5— 4
kwaśne	0,6— 2	0,8— 2
alkaliczne	4 — 6	1 — 2
Kadmowanie cyjankowe	2 — 4	0,5— 2
Kobaltowanie	2 — 3	1 — 3
Miedziowanie kwaśne	0,8— 4	1 — 6
cyjankowe	0,8— 3	0,4— 6
Molibdenowanie	2	0,2— 0,3
Mosiądzowanie cyjankowe	0,8— 3,5	0,3— 3
Niklowanie	1,5— 4	0,4— 6
z polyskiem	2 — 8	0,5—10
Platynowanie	3 — 4	1
Srebrzenie matowe	0,5— 1,5	0,3
z polyskiem	0,8— 3	1 — 5
Zdejmowanie niklu	4 — 6	2 — 4
chromu	6 — 8	5 — 8
miedzi	4 —10	1 — 4
Elektropolerowanie stali	10 —30	20 —40
mosiądzu	15 —25	10 —20
aluminium	12 —20	10 —40
Odtłuszczanie	3 —10	0—5—15

Wartości podano dla normalnego odstepu między elektrodami, tj. 200 mm, przy odstepie większym wartości napięcia są większe. Wartości zależą zarówno od parametrów kąpeli jak i jej składu; dla konkretnej kąpeli należy oprzeć się na recepturze technologicznej.

Należy zwrócić uwagę, że decydującym parametrem dla prawidłowego osadzania powłoki jest gęstość prądu (A/dm² obrabianej części), a napięcie (mierzone na szynach wanny) jest wypadkową zależną od wielkości wsadu, rodzaju kąpeli, jego temperatury, stosunku powierzchni anodowej do katodowej, ich odległości, stosowanej gęstości prądu, sumy oporów związanych z czystością i rodzajem kontaktów, rodzajem koszy anodowych, przekrojem i rodzajem materiałów stosowanych na zawieszki. Z tych też względów zespoły prostownicze przeznaczone dla galwanotechniki powinny być wyposażone w możliwość płynną i prostą regulację.

Powszechnie stosowane do lat 30-tych zespoły silnik-prądnicza zastąpiono zespołami

transformator-prostownik selenowy (powszechnie zwane prostownikami), przy czym transformator przetwarza prąd zmienny z sieci na prąd o przydatnym w galwanotechnice niskim napięciu, a prostownik spełnia rolę zaworu przepuszczającego prąd tylko w jednym kierunku.

Do zalet prostowników należy zaliczyć wyeliminowanie hałasu, wytwarzanego przez przetwornicę, małe wymagania konserwacyjne, lepszą sprawność — znacznie mniej zależną od stopnia wykorzystania mocy nominalnej. Sprawność zespołu silnik-prądnicza spada z ok. 70% przy pełnym obciążeniu do 50% przy obciążeniu 25%, podczas gdy prostownik zachowuje w całym zakresie obciążenia prawie niezmienną sprawność wynoszącą 80—85%. Do wad prostowników zalicza się starzenie się stosów selenowych, duże gabaryty urządzenia, pulsację napięcia prądu wyprostowanego oraz trudności w uzyskaniu zmiany kierunku prądu przy dużych mocach.

Dalszy postęp w budowie transformatorów oraz zastosowanie w zespołach prostowniczych diod germanowych a następnie krzemowych umożliwiło wprowadzenie do przemysłu prostowników o płynnej, bezstopniowej, zdalnie sterowanej regulacji napięcia, dalsze podniesienie ich sprawności oraz żywotności, pracę w wyższych temperaturach oraz obniżenie pulsacji do wartości poniżej 5% w całym zakresie pracy. Zapewniło to tym prostownikom przydatność do wszystkich procesów galwanicznych.

Zastosowanie w latach 70-tych tyrystorów w zespołach prostowniczych umożliwiło wprowadzenie automatycznej regulacji napięcia, natężenia prądu wyprostowanego oraz innych parametrów (np. gęstości prądu) związanych z dostarczaniem prądu stałego do urządzeń galwanicznych. Nowoczesny prostownik w zależności od potrzeby może być wyposażony w urządzenia umożliwiające automatyczną regulację natężenia prądu, napięcia oraz gęstości prądu, programowaną w czasie zmianę napięcia, automatyczne odmierzenie i liczenie ilości prądu dostarczanego do urządzenia, ograniczenie maksymalnej wartości prądu i napięcia oraz pełne automatyczne zabezpieczenie prostownika przed zniszczeniem (przeciążeniem, przegrzaniem itp.).

Konstrukcja prostowników przystosowanych do pełnej automatyzacji oparta jest przede wszystkim na transformatorze mocy oraz wielofazowym tyrystorowym układzie prostowniczym. Prostowniki tego typu są bardzo wrażliwe na przeciążenia, przegrzanie, krótkie zwarcia w obwodzie prądu stałego oraz na

warunki otoczenia. Dla zapewnienia im bezawaryjnej pracy w galwanizerni wymagane jest dodatkowe wyposażenie w postaci hermetyzacji, automatycznego utrzymywania stałej temperatury pracy (chłodzenia lub ogrzewania) oraz urządzeń bardzo szybko zabezpieczających przed przeciążeniem prądem. Wymienione wymagania powodują znaczny wzrost kosztów wykonania tego typu prostowników w porównaniu z prostownikami krzemowymi o płynnej regulacji, zdalnie sterowanych. Ponadto znacznie większa jest pulsacja napięcia prądu pobieranego z prostownika tyrystorowego i w większym stopniu zależna od obciążenia prostownika (tabl. 31-21).

W zespołach prostownikowych do zasilania urządzeń galwanizerskich produkowanych w kraju są zastosowane 3 sposoby regulacji napięcia prądu wyprostowanego.

W zespołach prostownikowych typu GZA-12/250 i GZA-24/60 regulacja napięcia prądu wyprostowanego odbywa się skokowo i jest realizowana ręcznie przełącznikami wielopozycyjnymi. Zmiana podzakresu napięcia odbywa się przez zmianę położenia zwieraczy na wtórnym uzwojeniu transformatora. Napięcie z sieci jest podawane poprzez transformator na prostownik krzemowy zmonto-

Tablica 31-21. Krajowe zestawy prostownikowe do zasilania urządzeń galwanizerskich

Parametry techniczne	Typ		GZA		GPA		TPR			
	12/250	24/60	15/1000	24/600	2000	3000	4500	6000		
Napięcie zasilania, V	3 × 380				3 × 380 ± 10%		3 × 380 ± 6%			
Częstotliwość, Hz	50...60				50					
Prąd pobierany z sieci, A przy 8; 12; 16 i 24 Usn	3 × 5,8	3 × 2,8	3 × 31	3 × 29,5	3 × 39; 3 × 53; 3 × 67; 3 × 95	3 × 58; 3 × 80; 3 × 100; 3 × 150	3 × 91; 3 × 132; 3 × 163; 3 × 234	3 × 122; 3 × 175; 3 × 220; 3 × 313		
Znamionowy współczynnik mocy	0,95	0,95	0,9	0,9	0,75		0,77—0,82			
Sprawność, %	80	85	82	84	80—86		76—88			
Napięcie znamionowe wyprostowane Usn, V	12	24	15	24	8; 12; 16; 24 dla każdego Isn					
Zakresy regulacji napięcia wyprostowanego, V	2—6 co 0,3 6—12 co 0,3	6—12 co 0,3 12—24 co 0,3	0—7,5	0—12	0,25—1 Usn					
Dokładność stabilizacji napięcia wyprostowanego	—				± 1% Usn					
Prąd znamionowy wyprostowany Isn, A	250	60	1000	600	2000	3000	4500	6000		
Zakres regulacji prądu wyprostowanego, A	—		0,05—1 Isn		0,05—1 Isn					
Dokładność stabilizacji prądu wyprostowanego	—				± 5% Isn		—			
Temperatura otoczenia, °C	10—40				od -10 do +40					
Dopuszczalna wilgotność względna, %	80—98				98					
Wymiary (dl. × szer. × wys.), mm	440 × 650 × 400		1010 × 1454 × 980		min. 980 × 922 × 1480 maks. 1030 × 880 × 1580					
Rodzaj chłodzenia	powietrze		olej		* woda 8 l/min maks. 20°C					
Masa; bez oleju/z olejem	90	60	595/965		280— 490	350— 600	750—1100			
Tętnienia przy obciążeniu, V 100% 50%	poniżej 5% 5%		4,2% 4,2%		4,2%		13% 20%			

wany w układzie trójfazowym, mostkowym. Prostowniki są chłodzone powietrzem i zabezpieczone przed skutkami zwarcia w obwodzie prądu stałego szybko działającymi bezpiecznikami topikowymi. Nie są natomiast przystosowane do zdalnego sterowania. Prostowniki te nadają się do zasilania małych wanien indywidualnych, kielichów i bębnow galwanizerskich, a prostownik GZA-24/60 — również do anodowania w kwasie siarkowym.

W zespołach prostownikowych typu GPA-15/1000 i GPA-24/600 regulacja napięcia wyprostowanego odbywa się płynnie, bezstopniowo w dwóch podzakresach wybieranych ręcznie przełącznikiem i jest realizowana za pomocą silnika przez zmianę położenia szczotek na uzwojeniach autotransformatora. Napięcie z sieci jest podawane przez autotransformator na transformator prostownikowy, a stąd na prostownik krzemowy zmontowany w układzie sześciofazowym gwiazdowym. Są one chłodzone olejem, wyposażone w automatyczne zabezpieczenie przed przeciążeniem i przegrzaniem. Zdziałanie tych zabezpieczeń jest sygnalizowane optycznie i może być dodatkowo uzupełnione sygnałem akustycznym. Są one przystosowane do zdalnego sterowania. Pulsacja prądu nie przekracza 5% w całym zakresie pracy. Prostowniki te są przeznaczone do zasilania średniej wielkości urządzeń indywidualnych oraz do linii zmechanizowanych i automatyzowanych.

Prostownik GPA-24/600 nadaje się również do anodowania w kwasie siarkowym.

W prostownikach tyrystorowych typu TPR 2000 i 3000A oraz TPR 4500 i 6000A regulacja napięcia i prądu odbywa się płynnie, bezstopniowo za pomocą potencjometrów. Układ gwarantuje utrzymywanie wybranego napięcia na stałym poziomie oraz ograniczenie górnej wartości prądu. Prostownik jest chłodzony wodą, przystosowany do zdalnego sterowania oraz dodatkowo wyposażony w automatycznie działające zabezpieczenia w razie przeciążenia, zwarcia w układzie prądu stałego, przegrzania oraz braku wystarczającego ciśnienia wody w obiegu chłodzenia.

Prostowniki są przeznaczone do zasilania dużych urządzeń galwanizerskich, głównie do automatów i linii zmechanizowanych, zdalnie sterowanych. Są one również przystosowane do pracy równoległej w zespołach. W tabl. 31-21 podano charakterystykę techniczną opisanych zespołów prostownikowych obecnie produkowanych w kraju.

Dobór prostowników

Najwłaściwszym rozwiązaniem ze względów technologicznych i eksploatacyjnych byłoby zaopatrzenie każdego odbiornika prądu stałego w galwanizerni w osobne, właściwie dobrane źródło prądu, tzn. przez

1. Odpowiednie dobranie mocy prostownika. Napięcie oraz prąd znamionowy dobieranego prostownika muszą być dokładnie dostosowane do potrzeb, przy czym przewiduje się w zależności od wielkości zespołu 10—20% nadmiaru mocy. Instalowanie prostowników o większej mocy podnosi koszty inwestycji dodatkowo, a w przypadku prostowników tyrystorowych niewykorzystanie mocy prostownika znacznie zwiększa pulsację prądu wyprostowanego.

2. Odpowiednie dobranie typu prostownika. Należy pamiętać, że duża dokładność w doborze gęstości prądu i jej utrzymanie nie jest potrzebne we wszystkich procesach galwanicznych. Ze względów ekonomicznych nie należy używać prostownika np. z tyrystorową regulacją do procesu odtłuszczania, gdzie prosty w budowie prostownik o 4 podzakresach napięcia przełączanych ręcznie nadaje się zupełnie dobrze.

Natomiast należy zwrócić uwagę na wybór typu prostownika do procesu chromowania. Proces chromowania jest wrażliwy na pulsację prądu. Według sprawdzonych praktycznie danych pulsacja poniżej 5% nie zawęża obszaru błyszczących powłok chromowych. Przy większej pulsacji występują niedokrycia w zakresach małej gęstości oraz skłonność do przypalenia w zakresach dużej gęstości prądu. Należy więc pamiętać, że przy większej niż 10—15% rozpiętości powierzchni wsadów prostowniki tyrystorowe nie mogą być stosowane bez filtrów dodatkowych, zapewniających utrzymanie pulsacji na poziomie ok. 5%. Również dobranie do chromowania prostownika tyrystorowego już o 25% zawyżonej mocy może powodować duże trudności w prawidłowym prowadzeniu procesu chromowania.

Innym rozwiązaniem często spotykanym w galwanizerniach wieloprotocowych, lecz o niedużej produkcji poszczególnych powłok, jest podłączenie kilku odbiorników do jednego źródła prądu. W tym przypadku należy przyjąć następujące zasady:

1) podłącza się do jednego źródła prądu procesy długotrwałe wymagające podobnego napięcia lub dwa krótkotrwałe, np. odtłuszczenie i chromowanie dekoracyjne, możliwe do wykonywania jedno po drugim;

2) można podłączać do urządzeń pracują-

cych o dużo wyższym napięciu, np. do bębnow do niklowania (ok. 14 V), urządzenie pracujące przy dużo niższym napięciu, np. kielich do srebrzenia, jeżeli urządzenie to wymaga małego natężenia prądu. Nie należy łączyć urządzeń do jednego prostownika w przypadku odwrotnym.

W każdym z tych przypadków prostownik powinien być przyłączony do szyn odbiorczych. Odbiorniki prądu przyłącza się do szyn poprzez tablicę, na której jest umieszczony wyłącznik prądu dwubiegunowy, regulator prądu wielostopniowy oraz amperomierz i woltomierz. Odbiornik pracujący przy napięciu najwyższym nie musi być zaopatrzony w regulator prądu, wówczas gdy prostownik jest wyposażony w wystarczającą regulację.

Jeżeli zaistnieje konieczność zastosowania do jednego odbiornika prądu przekraczającego moc jednego prostownika, to podłącza się równolegle dwa prostowniki o podobnej charakterystyce i łączy szyny oznaczone znakiem minus z szyną katodową na wannie. Szyny anodowe na wannie rozłącza się i przyłącza po jednej do szyn oznaczonych znakiem plus poszczególnego prostownika. Przed włożeniem wsadu do wanny należy obydwie prostowniki ustawić na to samo napięcie i po założeniu wsadu szybko wyregulować prostowniki tak, aby przez każdy z nich płynął taki sam prąd; prostowniki należy włączać i wyłączać równocześnie.

f. Przepisy ogólne dotyczące budowy galwanizerni

W ślad za rozwojem technik osadzania powłok galwanicznych przy użyciu wielu niebezpiecznych dla zdrowia i życia człowieka materiałów ustalono akty prawne określające wymagania, jakim muszą odpowiadać budowane galwanizernie.

Akty te odnoszą się głównie do zapewnienia właściwych warunków bezpieczeństwa i higieny pracy oraz do zabezpieczenia naturalnego środowiska przed szkodliwym wpływem odpadów powstałych w procesach galwanicznych.

Zapewnienie — w myśl określonych odpowiednimi przepisami — warunków wiąże się zwykle z dodatkowymi środkami finansowymi, powiększając tym samym koszty budowy danego obiektu. Należy zatem pamiętać przy projektowaniu galwanizerni o wyborze takiej alternatywy, która prowadzi do minimalizacji nakładów z tego tytułu.

Poniżej przytoczono najważniejsze przepisy, regulujące różne zagadnienia związane z budową i eksploatacją galwanizerni:

Rozporządzenie Ministra Przemysłu Maszynowego z dnia 25 marca 1975 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy elektrolitycznej obróbce powierzchni (Dz.U. Nr 11, poz. 65).

Rozporządzenie Ministra Pracy, Płac i Spraw Socjalnych z dnia 17 marca 1976 r. w sprawie najważniejszych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w zakładach pracy (Dz.U. Nr 13, poz. 77).

Rozporządzenie z dnia 29 listopada 1975 r. w sprawie klasyfikacji wód, warunków jakim powinny odpowiadać ścieki oraz kar pieniężnych za naruszenie tych warunków (Dz.U. Nr 41, poz. 214).

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 28 lutego 1952 r. o pracach wzbronionych kobietom (Dz.U. Nr 12, poz. 96 oraz zmiany w Dz.U. Nr 18, poz. 109 z 1959 r.; Dz.U. Nr 30, poz. 137 z 1962 r. Dz.U. Nr 32, poz. 195 z 1966 r.).

Rozporządzenie Ministra Pracy i Opieki Społecznej oraz Zdrowia z dnia 16 września 1953 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy w zakładach (Dz.U. Nr 46 z dnia 24. X.1953, poz. 228).

Wykaz ten nie wyczerpuje wszystkich przepisów i wymagań z zakresu składowania, przechowywania i posługiwania się materiałami i środkami chemicznymi, wymagań wynikających z procesów technologicznych itp., które mają również wpływ na wielkość i koszt galwanizerni i które należy uwzględnić przy projektowaniu danego obiektu.

Literatura

1. Бартл А., Мудрох О.: Технология химической и электрохимической обработки поверхностей материалов. Москва, Машигиз 1961.
2. Ferencowicz J.: Wentylacja i klimatyzacja. Wyd. 2. Warszawa. Arkady 1964.
3. Hobler T.: Ruch ciepła i wymienniki. Wyd. 5. Warszawa. WNT 1979.
4. Malicki M.: Wentylacja przemysłowa. Warszawa. Arkady 1967.
5. Pawłow K. F., Romankow P. G., Noskow A. A.: Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej (tłum. z ros.). Wyd. 5. Warszawa. WNT 1981.
6. Ražnjewic K.: Toplinske tablice i dijagrami. Tehnička Knjiga. Zagreb. 1964.
7. Ziolo M.: Instalacje rurociągowie w przemyśle chemicznym. Warszawa. WNT 1969.
8. Poradnik Galwanotechnika. Praca zbiorowa. Warszawa. WNT 1973.

g. Projektowanie zawieszek galwanizerskich

Wstęp

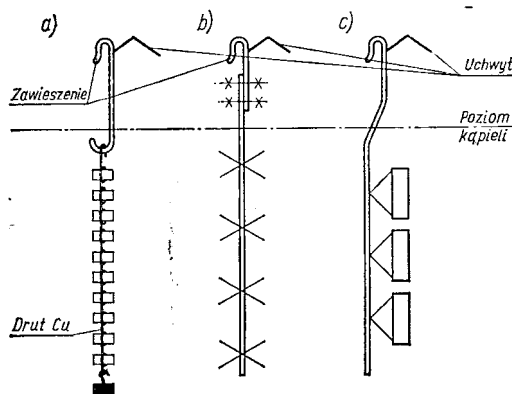
Osadzenie powłoki galwanicznej o wymaganej jakości, szczególnie na powierzchniach istotnie ważnych, oraz maksymalne wykorzystanie przepustowości urządzeń galwanizerskich jest w dużym stopniu uzależnione od właściwie zaprojektowanych zawieszek.

Problem ten wbrew pozorom jest bardzo złożony i wymaga od projektanta gruntownych wiadomości dotyczących

- 1) różnych odmian procesów galwanicznych,
- 2) własności poszczególnych kąpielii i rozтворów oraz warunków pracy (temperatury, stosowanych gęstości prądu, korozyjności środowiska),
- 3) części przewidzianych do obróbki na zawieszkach oraz znajomości rodzaju i wielkości urządzeń, w których zawieszka będzie stosowana,
- 4) dopuszczalnych obciążeń prądowych i odporności korozyjnej materiałów stosowanych do budowy zawieszek,
- 5) zasad montażu i demontażu części z zawieszki,
- 6) odpowiedniego rozmieszczenia części w polu zawieszki.

Projektowanie zawieszek opiera się na doświadczeniu zdobywanym bezpośrednio w produkcji przez obserwację pracy już wykonanych zawieszek i usuwanie wad w każdej następnej ich serii.

Podstawowym przeznaczeniem zawieszek jest właściwe rozmieszczenie części w kąpielii oraz doprowadzenie wystarczającej ilości prądu z określonym jego rozdziałem do poszczególnych partii powierzchni części pokrywanej.



Rys. 31-18. Zawieszki prętowe, wiązanie z drutu miedzianego

Wiązanie drutem miedzianym (rys. 31-18a) obrabianych części i obciążanie tak powstałych łańcuchów ciężarkiem lub mocowanie tych łańcuchów na zawieszce ramowej stosuje się w przypadku pokrywania części pojedynczych lub krótkich serii różnych części drobnych, kiedy ze względów ekonomicznych nie opłaca się wykonywanie zawieszek dostosowanych do obrabianych części.

Rodzaje zawieszek

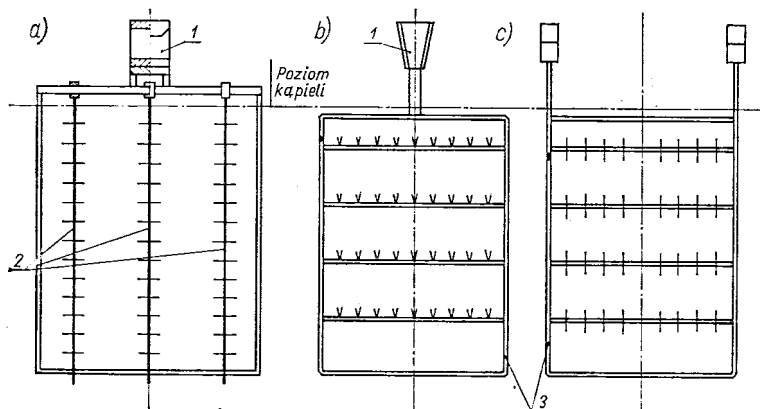
Zawieszki prętowe (rys. 31-18b, c) są obecnie obok prętowych ramowych stosowane powszechnie. Do pionowego pręta są przymocowane zaczepy do zawieszania obrabianych części, a górna jego część jest zaopatrzona w zawieszenie na drążek katodowy i uchwyt do przenoszenia. W zależności od masy obrabianych części oraz wymagań dotyczących równomierności osadzanej powłoki obrabiane części zawieszają się po jednej lub po obydwóch stronach zawieszki, zwrócone powierzchnią istotnie ważną w stronę anod.

Zawieszki prętowe są szczególnie przydatne w galwanizerniach, w których wanny są obsługiwane ręcznie, a obrabiane części są lekkie. Wymagają one małych płuczek, co bardzo często z braku miejsca w galwanizerni decyduje o ich zastosowaniu. Są one również stosowane jako wymienne części zawieszki ramowej przy obrabianiu części drobnych w średnich seriach produkcyjnych, wymagających specjalnych zaczepów, szybko ulegających zużyciu (a tym samym często regenerowanych). Obniża to koszty w porównaniu z zawieszkami ramowymi.

Do wad zawieszek prętowych zalicza się niestabilność kontaktu z szyną katodową oraz możliwość przesłonięcia części jednych drugimi w przypadku zbyt bliskiego wzajemnego ich rozmieszczenia w wannie.

Zawieszki ramowe (rys. 31-19) składają się z ramy i jednego lub dwóch zawieszek. Jedno zawieszenie o specjalnym kształcie jest stosowane głównie w zawieszkach używanych w automatach sztywnych (rys. 31-19a) oraz w postaci ogona jaskółczego, przy zawieszkach stosowanych do automatów sterowanych programowo (rys. 31-19b). Natomiast do waniek obsługiwanych ręcznie oraz w automatach sterowanych programowo, gdzie długość zawieszek jest różna, dobrana zgodnie z najlepszym wykorzystaniem powierzchni, powinno się stosować zawieszki o dwóch zawieszaniach (rys. 31-19c) dających dużo większą stabilność i pewność kontaktu zawieszki z szyną katodową.

W zależności od wielkości i rodzaju części



Rys. 31-19. Zawieszki ramowe
1 — zawieszenie, 2 — pręty wymienne, 3 — rama

oraz od wymaganej równomierności powłoki pole ramy wypełnia się poprzeczkami poziomymi lub pionowymi, na których mocuje się zaczepy do zawieszania części.

Zawieszki specjalne (rys. 7-19 i 7-20), stosowane przeważnie w procesie chromowania technicznego oraz przy powlekanium równoczesnym zewnątrz i wewnątrz części w postaci tulei, naczyń, kielichów itp., wymagają bardzo specyficznych rozwiązań ze względu na stosowanie dużych natężeń prądu i długiego czasu chromowania, stosowania anod specjalnych, dostosowanych do kształtu powlekanej części, anod pomocniczych, przesłon czynnych i biernych, maskowania (przesłaniania) powierzchni części, na której nie dopuszcza się osadzania powłoki. Ma to na celu uzyskanie możliwie równomiernej grubości powłoki lub z góry określonego rozdziału prądu, a tym samym powłok o określonych grubościach. W tych przypadkach konstrukcja zawieszki i zastosowane do jej budowy materiały są ściśle uzależnione od procesu galwanicznego oraz dodatkowego wyposażenia wani, jak pompy wymuszające obieg kąpeli, osobne kontakty prądowe dla anod pomocniczych itp. Projekt takiej zawieszki powstaje wyłącznie po przeprowadzeniu prób praktycznych.

Ustalanie wymiarów zawieszki

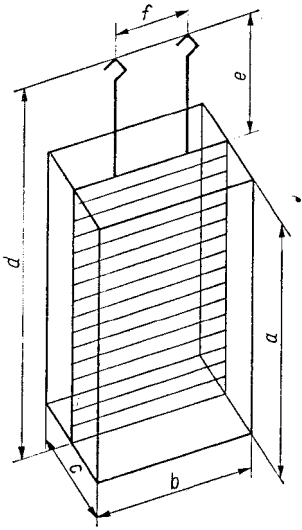
Wielkość zawieszki, a przede wszystkim pola do zawieszania części (pola zawieszki) uzależniona jest od wielkości i rodzaju automatu, linii zmechanizowanej czy wreszcie linii produkcyjnej zestawionej z indywidualnych wani. Ponieważ pole zawieszki określa wy-

dajność tych urządzeń, konieczne jest ustalenie jego maksymalnych wymiarów — uzasadnionych technicznie.

W przypadku istniejących już wani galwanizerskich można wyznaczyć maksymalne pole zawieszki, co nie znaczy, że przy przewidzianych do obróbki częściach będzie go można w pełni wykorzystać. Natomiast przy doborze wielkości urządzeń do określonego zadania produkcyjnego należy w pierwszej kolejności określić nie tylko pole zawieszki, ale również jego kształt. Może to w decydujący sposób wpłynąć na wydajność urządzeń. Na przykład wymagany jest automat, w którym pole zawieszki wynosi 40 dm². Wymagania te spełniają zawieszki o wymiarach 1000×400 i 1200×300. W zadaniu produkcyjnym decydującą o programie jest część o powierzchni 10 dm² i wymiarach 550×70. W przypadku zawieszki o polu 1000×400 można umieścić tylko 3 szt., podczas gdy na zawieszce o polu 1200×300 można umieścić 4 takie części przy dużo lepszym rozstawieniu. Dobranie automatu z zawieszkami o polu 100×400 powoduje w tym przypadku stratę 33% wydajności urządzenia.

Ustalenie wymiarów projektowanych zawieszek w stosunku do istniejących już urządzeń należy rozpocząć od wyznaczenia maksymalnej przestrzeni, w której mogą być zawieszane części w wannie. Określa się ją polem zawieszki o wysokości a , długości b i trzecim wymiarem szerokością c mierzonym w kierunku anod (rys. 31-20).

Optymalna wysokość pola zawieszki a (rys. 31-20) jest równa głębokości najpłytszej wanny w ciągu produkcyjnym zmniejszonej o



Rys. 31-20. Pole zawieszki

1) odległość od dna wanny lub górnej krawędzi belkotek do dolnej krawędzi pola; odległość ta wynosi minimum 50 mm dla płuczek i wanien bez mieszania, wanien z kąpielami filtrowanymi bez osadów, oraz 80—200 mm od górnych krawędzi belkotek, przy czym im jest szersze rozstawienie części w kierunku anod, tym większa powinna być odległość dolnej krawędzi pola od belkotek;

2) odległość od górnej krawędzi pola do lustra kąpeli; odległość ta powinna wynosić min 50 mm dla wanien zabiegowych (kąpeli, roztworów trawiących itp.) oraz 80—100 mm dla płuczek (przez odpowiednie ustawienie wysokości przelewów w płuczkach).

Optymalna długość pola zawieszki (rys. 31-20), mierzona wzdłuż szyny lub drążka katodowego, stanowi całość lub podwielokrotność (1/2, 1/3, 1/4 itd.) długości poszczególnych wanien danego ciągu, zmniejszoną o wartość niezbędną dla swobodnego manipulowania zawieszka, tj. 30—100 mm, w zależności od wielkości i liczby zawieszek. Na przykład dla katody o długości 1500 mm można zaprojektować jedną zawieszka o długości pola 1400 mm, dwie zawieszki o długości pola 680 mm lub trzy zawieszki o długości pola 450 mm każda.

Na właściwy podział pola wpływa głównie wielkość obrabianych części, ich masa (bardzo często zawieszki są przenoszone na specjalne stanowiska w celu zakładania i zdejmowania części) oraz jak najlepsze wypełnienie pola przez części. Należy zwrócić uwagę, że zawieszki bardzo długie upraszczają konstrukcję,⁴ ale mają następujące wady: utrud-

nione jest zakładanie i zdejmowanie dużych zawieszek z szyn, trudniejszy jest ich transport na miejsce magazynowania i bardziej kłopotliwa ich regeneracja (wymagają bardzo dużych urządzeń do nakładania mas izolacyjnych); również równomierność rozprowadzania prądu pogarsza się wraz ze zwiększaniem pola zawieszki. W przypadku konieczności zastosowania zawieszek o bardzo długich polach (np. anodowanie elementów budowlanych) należy więc rozwiązać zakładanie i zdejmowanie części z zawieszek na stanowiskach załadunku i rozładunku automatu z wsadów. Wielkość pola zawieszania części dla jednej zawieszki (wsadu) waha się w zależności od potrzeb i rodzaju automatu od 0,18 do kilku m² dla automatów i linii zmechanizowanych. Dla obsługi ręcznej najczęściej stosowane są zawieszki o polu 0,15—0,40 m².

Trzecim istotnym wymiarem obszaru zawieszania części jest jego szerokość (rys. 31-20). Jest to wielkość mierzona prostopadłe do pola, tj. w kierunku anod. Wymiar ten jest mniejszy o 30 do 40 cm od rozstawienia anod w wannach dla automatów i linii zmechanizowanych, przy czym jest przeważnie określany przez konstruktora urządzeń. Dla wanien obsługiwanych ręcznie z zamocowanymi drążkami anodowymi i katodą na stałe. Szerokość zawieszki powinna być co najmniej o 5 cm mniejsza od odległości katoda-anoda (dla umożliwienia swobodnego wprowadzania zawieszki do wanny).

Po ustaleniu pola zawieszki wyznacza się całkowitą jej wysokość d (rys. 31-20), na którą składa się wysokość pola i długość zawieszania e (rys. 31-20). Zawieszenie jest to część zawieszki sięgająca od górnej krawędzi pola do górnej krawędzi szyny lub drążka katodowego, przeznaczona do zamocowania na szynie i do doprowadzania prądu. W przypadku współpracy zawieszki z przenośnikiem w automatach i liniach zmechanizowanych należy ściśle ustalić rozstawienie zawieszek f (rys. 31-20) dla zabezpieczenia bezawaryjnej współpracy przenośnika z zawieszka oraz dostosować zawieszka (wymiarowo i sposobem mocowania do drążka katodowego) do wszystkich wanien ciągu produkcyjnego. Bardzo często przed wprowadzeniem zawieszek należy w galwanizerni ujednoczyć kształt drążków katodowych oraz ich położenie (odległość) względem zwierciadeł roztworów w poszczególnych wannach.

Automaty i linie zmechanizowane mają z góry określone wymiary zawieszek, które należy uwzględnić przy projektowaniu.

Rozmieszczanie części na zawieszce

Jednym z podstawowych zadań przy projektowaniu zawieszki jest dobranie właściwego zapewnienia jej pola określanego stosunkiem sumarycznej powierzchni części do pola zawieszki. Stosunek ten waha się w granicach 0,4—2,5 i zależy głównie od rodzaju kąpeli i kształtu części.

Dla takich procesów jak alkaliczne cynowanie, cyjankowe mosiądzowanie, srebrzenie, cynkowanie i miedziowanie oraz anodowanie stosunek ten waha się w granicach 1—2,5, dla procesów osadzania powłok z kąpeli kwaśnych, jak miedziowanie, cynkowanie, niklowanie, osadzanie wielowarstwowej dekoracyjnej powłoki Cu-Ni-Cr, zawiera się w granicach 0,6—1,5, a w procesie chromowania technicznego może ulec obniżeniu do 0,4.

Tak duże wahania w poszczególnych grupach procesów zależą głównie od wielkości i kształtu części oraz od równomierności powłoki. Na przykład w produkcji wózków dzieciennych i częściowo złożonych mebli rurkowych stosunek ten wynosi dla procesu niklowania z następnym chromowaniem średnio 0,6—0,7, podczas gdy dla drobnych części armatury meblowej przy analogicznym procesie 1,3.

Rozmieszczenie części na zawieszce powinno gwarantować przyjmowanie jednakowej liczby linii sił pola elektrycznego przez każdą część. Jeżeli jeden wsad stanowi kilka zawieszek, wówczas rozmieszczenie części należy rozpatrzyć względem całej wanny, a nie tylko względem samej zawieszki. Bardzo często zdarza się, że części równomiernie rozdzielone na zawieszkach nie są równomiernie rozdzielone w wannie (rys. 31-21).

Części większe wymagają większej przestrzeni, niż to wynika z proporcji, ponadto części silniej sprofilowane wymagają większej odległości od anod. Części duże, płas-

kie (blachy) równomierniej pokrywają się przy możliwie maksymalnym zbliżeniu ich do anod, przy czym obrys anod odpowiadać powinien obrysowi katody.

Wzajemne ułożenie części na zawieszkach oraz sposób ich zawieszenia mogą mieć decydujący wpływ na liczbę braków. Części mające ostre krawędzie lub zakończenia należy tak umieszczać, aby krawędzie te lub ostrza wzajemnie się osłaniały (przez maksymalne ich zbliżenie). Należy przyjąć jako zasadę, że ostrza i ostre krawędzie powinny być skierowane do środka zawieszki, a nie na zewnątrz. Należy unikać ustawiania powierzchni płaskich równoległe do dna wanny, szczególnie zwróconych do góry. Jeżeli jedna z powierzchni części jest istotnie ważna, to część powinna być tak zawieszona, aby powierzchnia ta była ułożona pionowo i zwrócona do anody. Należy pamiętać, że kąpiele mieszane sprężonym powietrzem bardzo trudno wybliszczają powierzchnie płaskie skierowane ku górze. Na powierzchniach tych gromadzą się mechaniczne zanieczyszczenia kąpeli, powodując szorstkość lub pitting.

Rozróżnia się cztery podstawowe rozmieszczenia części na zawieszkach (rys. 31-22)

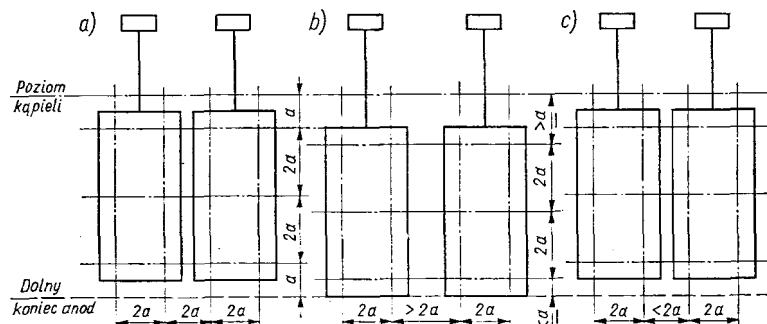
1) jednostronne, gdy część powinna być pokryta równomiernie ze wszystkich stron (rys. 31-22a),

2) dwustronne naprzeciwległe, gdy na jednej z powierzchni części nie jest normowana grubość powłoki (rys. 31-22b),

3) dwustronne naprzemianległe, gdy na jednej z powierzchni części dopuszczalne jest pokrycie o mniejszej grubości (rys. 31-22c),

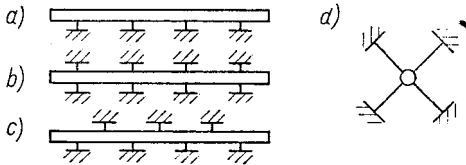
4) choinkowe, jeżeli kąpiel wykazuje dobrą wgłębność przy bardzo drobnych częściach (rys. 31-22d).

Nowoczesne szybko sprawne kąpiele umożliwiły stosowanie względnie wysokich katodowych gęstości prądu. Należy jednak pamiętać



Rys. 31-21. Rozmieszczenie części na zawieszkach w wannie

tać, że im wyższa jest katodowa gęstość prądu, tym mniej części może znajdować się na zawieszkach. Przyczyną tego jest zarówno nierównomierny rozdział metalu osadzonego przy dużych gęstościach prądu, możliwość przeciążenia kąpieli, jak również możliwość przekroczenia maksymalnej dopuszczalnej anodowej gęstości prądu.



Rys. 31-22. Rozmieszczenie części na zawieszkach

Zawieszenie części powinno uniemożliwiać powstawanie „poduszek powietrznych” oraz ograniczać do minimum wynoszenie kąpieli. Ma to szczególne znaczenie przy wszelkiego rodzaju częściach drażonych, nawiercanych, gwintowanych. Krople z części zawieszonych wyżej nie powinny spadać na części niżej zawieszane, szczególnie w przypadku dużych części. Dłuższe krawędzie części powinny być ukierunkowane raczej poziomo z lekkim odchyleniem 5° ku górze, co znacznie ułatwia spływ.

Doprowadzanie prądu

Drugą podstawową rolą zawieszki jest właściwe doprowadzenie prądu do części, przy czym rozróżnia się zawieszenie swobodne oraz zacisk sprężynowy.

Zawieszenie swobodne stosuje się tylko dla części ciężkich, dobrze przylegających do kontaktów w czasie mieszania kąpieli powietrzem oraz nie spadających w czasie wprowadzania ich do roztworu. Ogólnie, swobodne zawieszenie można stosować do procesów wymagających gęstości prądu nie większych niż 2 A/dm^2 .

Zacisk sprężynowy jest podstawą właściwego działania całej zawieszki. Dobrze zaprojektowany zacisk powinien spełniać szereg wymagań. Powinien on mieć taki przekrój, aby doprowadzić prąd bez widocznego przegrzania kontaktu i części. Bardzo często stosuje się mocniejszy przewód doprowadzający prąd, wykonany z dobrze przewodzącego materiału (miedzi) i słabszą sprężynę zabezpieczającą część przed poruszaniem się lub spadnięciem.

Sprężyna musi działać zgodnie z kierunkiem siły ciężarnej, a nie przeciwnie, ponieważ prowadzi to po pewnym czasie do utraty prawidłowego kontaktu.

Miejsce kontaktowania powinno być tak zaprojektowane, aby nie spowodowało wady na istotnie ważnej powierzchni części. Spełnienie tego warunku jest nieraz trudne i powinno być przewidziane już w czasie projektowania kształtu części.

Łączenie elementów sprężynujących z zawieszką jest różne. Najprostszym sposobem jest zaciskanie zaczepów w odpowiednio naciętych rowkach lub wywierconych otworach. Zamocowanie takie szybko się obłuzowuje.

Nowszym i lepszym rozwiązaniem utrudniającym obrót zaczepu (drułu) w otworze jest spłaszczenie na kontrolowany wymiar końców drutów i wciśnięcie ich pod prasą w otwór (o średnicy drutu) wywiercony w belce z mosiądzu.

Innym sposobem jest wzmocnienie połączenia (po zaciśnięciu) lutowiem niskotopliwym. Może to być stosowane szczególnie przy pokrywaniu zawieszek pastami poliwinylowymi (nie przez fluidyzację).

Innym sposobem jeszcze jest łączenie elementów sprężynujących z prętami zawieszki lutowiem półtwardym (mosiądz niskotopliwy lub lutowie srebrne). W tym przypadku należy dobrać drut sprężynujący półtwardy lub twardy, nadający się do lutowania, co wymaga dużej wprawy od spawacza.

Przy masowym wykonywaniu zaczepów sprężynowych stosowane jest bardzo często mocowanie śrubami. Umożliwia to szybką regenerację zawieszek. Śruby i nakrętki należy wykonać z materiału odpornego na rdzewienie, w innym przypadku zawieszek nie można regenerować bez niszczenia śrub. Sprężyny mocne, grube, należy mocować za pomocą dwóch śrub, aby wykluczyć możliwość rozluźnienia się zamocowania.

Bardzo ważne jest odpowiednie dobranie przekroju haka, rami, poprzeczek oraz bolców, stanowiących kontakty. Skrupulatnego obliczenia wymaga

- 1) sumaryczna powierzchnia części na zawieszce,
- 2) stosowana gęstość prądu w poszczególnych procesach z uwzględnieniem najcięższych warunków,
- 3) czas przepływu prądu,
- 4) rodzaj materiału użytego na zawieszke.

Całkowite natężenie prądu, który ma płynąć przez hak i górne partie zawieszki oblicza się, mnożąc całkowitą powierzchnię części (dm^2) przez największą stosowaną w procesie gęstość prądu (A/dm^2). Pozostałe przekroje zawieszki należy obliczać proporcjonalnie do obciążenia prądem poszczególnych czę-

ści zawieszki. Jako bezpieczne obciążenie przewodów miedzianych przyjmuje się ok. 2 A/mm² przekroju, dla krótkotrwałych obciążeń i zimnej kąpeli dopuszcza się obciążenie do 4 A/mm². Należy jednak pamiętać, że przenoszenie ciepła przez zawieszki pokryte izolacją jest bardzo powolne.

Duże znaczenie ma również to, czy część przewodząca jest zanurzona w kąpielach oraz w płuczkach. Zaobserwowano dużo szybsze niszczenie izolacji przegrzanej znajdującej się nad roztworem.

W tablicy 31-22 podano materiały, z których wykonuje się zawieszki lub ich części, z podaniem niektórych własności tych materiałów, istotnych dla projektowania. Stosując inne materiały, należy uwzględniać przede wszystkim ich przewodność elektryczną. Przekroje

Tablica 31-22. Porównanie przewodności elektrycznej materiałów używanych na zawieszki dla jednakowych przekrojów, przyjmując wartość dla miedzi równą 100

Materiał	Gęstość	Doraźna wytrzymałość na zerwanie MN/m ²	Przewodność elektryczna
Miedź	8,96	315	100
Mosiądz 70/30	8,53	540	20
Mosiądz 65/35	8,47	520	27
Mosiądz 60/40	8,39	490	28
Aluminium	2,7	24,5	50
Stopy Al	2,7—2,8	430—570	30—40
Brąz fosfor.	8,80—8,86	650—700	13—18
Ołów 99,73	11,35	120	8,3
Nikiel 99,95	8,92	490	25,2
Monel	8,36—8,84	770—630	2,5—3,6
Stal niskowęglowa	7,87	440	12
Stal sprężynowa	7,89	850	11
Stal nierdzewna	7,73—7,93	630—850	3,5—2,2
Tytan	4,54	550—660	3,1

materiałów przewodzących prąd elektryczny gorzej niż miedź nie rosną proporcjonalnie do spadku przewodności, ponieważ zwiększenie przekroju powoduje zwiększenie chłodzenia oraz zwiększa się pojemność cieplna zawieszki, co ma duży wpływ zwłaszcza przy krótkotrwałych przeciążeniach.

Wymagania dodatkowe

Projektując rozmieszczenie części na zawieszce oraz wybierając sposób zawieszenia, należy wziąć pod uwagę łatwość zakładania i zdejmowania części. Odpowiednie pochylenie części, umieszczenie ich na przemian lub jednostronnie znacznie ułatwia szybkość zakładania ich na zawieszke.

Sposób zawieszania części powinien bezwzględnie gwarantować niespadanie ich w czasie pracy. Opadnięte na dno wanny części ulegają elektrochemicznemu rozpuszczeniu, powodując natychmiastowe pogorszenie jakości powłok, a w dalszej kolejności skrócenie żywotności kąpeli, szczególnie do blyszczącego miedziowania, niklowania i chromowania.

Zawieszka powinna być w miarę uniwersalna. Należy jednak bezwzględnie unikać przypadków doginania i odginania zaczepów, używania tych samych zawieszek do dużych i małych części. Uniwersalność powinna polegać na tym, aby w sposób prosty w tej samej ramie wymienić poprzeczki (przeważnie pionowe) z odpowiednimi do nowych części zaczepami, zamienić zawieszke, która ma np. 5 prętów na zawieszke z 2, 3 lub 4 prętami. W produkcji wielkoseryjnej, a tym samym masowej, obowiązuje zasada, że każda część powinna mieć jak najlepiej dostosowaną zawieszke, w przeciwnym przypadku urządzenie nie jest w pełni wykorzystane i zawieszki ulegają szybkiemu zużyciu.

Przy projektowaniu zawieszek przeznaczonych do automatu sztywnego oraz sterowanego programowo bez automatycznej regulacji prądu na poszczególny wsad należy utrzymywać wielkość powierzchni czynnej zawieszonych części na wszystkich zawieszkach w granicach $\pm 10\%$. W przeciwnym przypadku wystąpią trudności np. w procesie chromowania, w postaci niedokryć lub przypaleń, w innych zaś kąpielach nie będzie można utrzymać założonej grubości powłok. Również dla galwanizerni obsługiwanej ręcznie zaprojektowanie zawieszek o zbliżonej powierzchni czynnej dla wszystkich obrabianych części w dużym stopniu usprawnia organizację pracy.

Czynną powierzchnię w galwanotechnice określa powierzchnia przeliczeniowa, zależna od wyprofilowania części; np. dla pewnego typu zderzaka powierzchnia całkowita wynosi 40 dm², a czynna tylko 30 dm², ponieważ dla otrzymania powłoki niklowej grubości 20 μ m na powierzchniach istotnie ważnych (wypukłych) potrzeba 52,6 zamiast 70,13 A·min przy 92% wydajności katodowej stąd $(52,6 : 70,13) = 30$. Innym, bardziej przybliżonym, sposobem obliczania powierzchni czynnej dla części sprofilowanych jest dodanie do powierzchni wypukłych 50% powierzchni wklęsłych.

Jeżeli części wskutek silnego sprofilowania pokrywają się nierównomiernie, a wymagania dotyczące grubości obejmują po-

Tablica 31-23. Własności kąpieli i materiały stosowane na anody pomocnicze

Rodzaj kąpieli	Gęstość prądu A/dm ²	Napięcie V	Zdolność krycia	Materiał na anody*
Sn-cyjankowa	0,5—8	4—6	bardzo dobra	cyna (stal)
Sn-fluoroborowana	2,5—15	1—4	dobra	cyna
Sn-siarczanowa	1—4	1—4	jw.	cyna
Ag-cyjankowa	0,3—3	0,5—2	bardzo dobra	srebro
Cu-Zn-cyjankowa	0,5—2	2—5	jw.	miedź (stal)
Cu-cyjankowa	1—6	2—5	dobra	miedź (stal)
Cu kwaśna	1,5—5	1—5	słaba	miedź
Cd-cyjankowa	0,5—5	2—5	bardzo dobra	kadm (stal)
Zn-cyjankowa	0,5—6	1—5	dobra	cynk (stal)
Zn-kwaśna	0,5—5	2—5	słaba	cynk
Ni-kwaśna	2—10	4—8	jw.	nikiel
Cr-dekoracyjny	10—20	4—7	jw.	ołów (nikiel, stal)
Cr-techniczny	20—50	5—12	bardzo słaba	ołów (nikiel, stal)
Au-cyjankowa	0,5—3	5—6	dobra	stal nierdzewna

* W nawiasach podano materiały możliwe do stosowania, gdy brak jest materiału zalecanego.

wierzchnię o małej szybkości narastania powłoki, wówczas należy stosować anody pomocnicze z dodatkowym doprowadzaniem prądu lub bez (tabl. 31-23). Innym sposobem jest stosowanie przesłon utrudniających osadzenie się metalu na powierzchniach eksponowanych.

Ostatnio zawieszki do anodowania i elektropolerowania wykonywane są z tytanu. W tym przypadku należy pamiętać o jego bardzo małej przewodności elektrycznej. Przekroje, do których przymocowuje się końcówki tytanowe, powinny być wyjątkowo duże, a łączenie wykonane za pomocą dobrze dociskających śrub. Następnie miejsca łączeń bardzo dobrze izoluje się tworzywem.

Może się zdarzyć, że przy projektowaniu zawieszek spełnienie jednego warunku powoduje naruszenie drugiego. W takich przypadkach wybiera się rozwiązanie połowiczne, biorąc przede wszystkim pod uwagę jakość otrzymywanego finalnego wyrobu i związane z tym wymagania.

Nakładanie powłok izolacyjnych na zawieszki

Powłoka izolacyjna na zawieszkach, aby wytrzymywała kilkadziesiąt cykli pracy, musi być odpowiednio gruba, odporna mechanicznie, chemicznie i cieplnie. Jeżeli zawieszki nie stykają się z rozpuszczalnikami organicznymi (np. trójchloroetylenem) ani z kąpielami o temperaturze przekraczającej 80°C, stosuje się PCW. Nakłada się go przez zanurzenie w paście i żelowanie w suszarce w temp. 180°C. Przed powlekaniami powierzchnię zawieszki oczyszcza się przy pomocy trawienia, piasko-

wania itp., po czym nakłada pędzlem lub przez zanurzenie podwarstwę wiążącą podłożę z powłoką, suszy wstępnie w temperaturze otoczenia, a następnie w 180°C w ciągu ok. 60 min. Powłoka z PCW jest zalecana do większości procesów galwanotechnicznych. Inną techniką nakładania należy posługiwać się w przypadku polietylenu. Nakłada się go metodą fluidyzacyjną na rozgrzane w suszarce (250—300°C) zawieszki. Fluidyzacja polega na mieszanii sprężonym powietrzem warstwy sproszkowanego tworzywa. Powłoka polietylenowa wykazuje gorszą przyczepność do podłoża (stali, miedzi lub aluminium) i ma większą skłonność do pęknięcia. Polietylen można zalecać w przypadku sporadycznego izolowania. Stosowanie izolacji teflonowej na zawieszki jest uzasadnione w nielicznych przypadkach stykania się zawieszek z rozpuszczalnikami organicznymi, np. trójchloroetylenem, lub w wysokich temperaturach kąpieli — powyżej 80°C. Poliamidy (np. tarnamid) nie są odporne na kwasy, a żywice epoksydowe (epifluid) tworzą powłokę zbyt kruchą i nieodporną na oddziaływanie kąpieli chromowych.

Literatura

- Galwanotechnika. Praca zbiorowa. Wyd. 1. T. 3. cz. 2. Warszawa ZODOK 1972 s. 115—120.
- Galwanotechnika. Praca zbiorowa. Wyd. 3. T. 3. cz. 2. Warszawa ZODOK 1979 s. 170—186.
- Metal Finishing. Guidebook and directory. Vol. 47. New York. Metal and Plastic Publications 1979.

Rachunek ekonomiczny w galwanotechnice

doc. mgr inż. Jakub Prusak

a. Wprowadzenie	660
b. Ogólne zasady porównawczego rachunku ekonomicznego przy doborze optymalnego wariantu produkcyjnego	660
c. Kalkulacja składników kosztu technologicznego	663
d. Elementy ekonomiki procesów galwanicznych	669
Literatura	673

a. Wprowadzenie

Przy podejmowaniu decyzji dotyczącej wyboru metody wykonania określonego zadania produkcyjnego należy dokonać oceny, który z możliwych wariantów wytwarzania (tj. technologii, urządzeń lub stopnia ich mechanizacji czy automatyzacji) jest w danym przypadku najbardziej odpowiedni.

Ocenę tę przeprowadza się na podstawie mierników technicznych wynikających z wymagań zadania produkcyjnego (np. wielkości produkcji oraz własności użytkowych powłok), z własności poszczególnych technologii wytwarzania oraz z rodzaju urządzeń technologicznych mających to zadanie wykonać.

Często jednak zastosowanie samych mierników technicznych przy ocenie wariantów wykonania nie daje jednoznacznej odpowiedzi, który z nich jest najwłaściwszy. Niezbędne jest wtedy, dla dokonania wyboru, uzupełnienie mierników technicznych miernikami ekonomicznymi, określającymi efektywność ekonomiczną zastosowania poszczególnych wariantów.

Zastosowanie mierników ekonomicznych nie zastępuje mierników technicznych, lecz je uzupełnia i umożliwia wybór wariantu ekonomicznie optymalnego spośród wariantów równorzędnych pod względem technicznym.

W rozdziale omówiono metodykę rachunku ekonomicznego niezbędnego przy ocenie i porównywaniu — z punktu widzenia ekonomicznego — technologii oraz urządzeń produkcyjnych w galwanotechnice w celu wyboru op-

tymalnego wariantu procesu produkcyjnego w warunkach określonego przedsiębiorstwa.

Główną zasadą budowy mierników ekonomicznych w sferze wytwarzania jest porównanie niezbędnych nakładów i oczekiwanych wyników produkcji.

Nakłady (w jednostkach wartości) określają wielkość zużycia podstawowych czynników produkcji. Do podstawowych *czynników produkcji* zalicza się siłę roboczą w procesie osadzania powłoki galwanicznej, materiały (podstawowe i technologiczne), energię technologiczną oraz środki pracy (urządzenia produkcyjne).

Tak więc obliczenie nakładów produkcji polega na ustaleniu zużycia poszczególnych czynników produkcji w czasie wykonania danego zadania produkcyjnego, a następnie wyrażenie tego zużycia w jednostkach wartości (w zł).

Wyniki produkcji jest to liczba m^2 lub dm^2 wytworzonej powłoki galwanicznej o danej grubości.

b. Ogólne zasady porównawczego rachunku ekonomicznego przy doborze optymalnego wariantu produkcyjnego

Mierniki ekonomiczne

Podstawowymi miernikami oceny i porównywania ekonomicznego wariantów produkcyjnych są

- 1) jednostkowy koszt technologiczny wytworzenia,
- 2) kapitałochłonność produkcji,
- 3) wskaźnik efektywności ekonomicznej.

Przy porównywaniu procesów technologicznych czy urządzeń produkcyjnych optymalny jest ten wariant, który odznacza się najmniejszym kosztem technologicznym oraz najmniejszą kapitałochłonnością produkcji.

Jeśli przy porównywaniu wariantów produkcyjnych niższy koszt technologiczny jednego wariantu w stosunku do drugiego występuje przy jednocześnie większej kapitałochłonności, to o wyborze ekonomicznym decyduje wartość *wskaźnika efektywności ekonomicznej*. Wariantem optymalnym jest w takim przypadku wariant odznaczający się najmniejszą wartością wskaźnika efektywności ekonomicznej.

Jednostkowy koszt technologiczny wytwarzania — koszt technologiczny jednostki wytwarzanych wyrobów. W przypadku obróbki galwanicznej jest to koszt technologiczny wytwarzania 1 m² lub 1 dm² powierzchni powłoki galwanicznej. Jednostką miary będzie więc 1 zł/m² lub 1 zł/dm².

Powszechnie stosowany w krajowych przedsiębiorstwach rachunek kosztów oraz związane z nim metody kalkulowania kosztów (metoda doliczeniowa) są przystosowane do realizacji zadań wynikających z operatywnego zarządzania przedsiębiorstwem. Stosowane metody kalkulacji kosztów wystarczają również przy ocenie rentowności przedsiębiorstwa. Nie są one natomiast odpowiednie do szczegółowej i dokładnej analizy zużycia podstawowych czynników produkcji w zależności od własności poszczególnych procesów technologicznych. Analiza taka jest jednak niezbędna w rachunku ekonomicznym w celu wyboru optymalnego wariantu technologicznego, odpowiedniego urządzenia produkcyjnego lub określenia stopnia jego mechanizacji czy automatyzacji. Dlatego omówiono tylko te metody kalkulacji kosztów i elementy rachunku ekonomicznego, które są niezbędne do przeprowadzenia w przedsiębiorstwie analizy ekonomicznej i wyboru optymalnego wariantu produkcyjnego w zastosowaniu do galwanotechniki.

Dla przeprowadzenia w danym przedsiębiorstwie analizy i porównania ekonomicznego wariantów procesów produkcyjnych niezbędne jest w kalkulacji kosztów jednostkowych prawidłowe ustalenie wysokości przede wszystkim tych pozycji kosztów produkcji, które od przebiegu tych procesów są zależne.

Są to tzw. *technologiczne koszty wytwarzania* (lub koszty „podstawowe”).

Przy pomocy stosowanej w zakładach, wspomnianej uprzednio, kalkulacji doliczeniowej istotna część kosztów związanych z procesem produkcyjnym (np. amortyzacja maszyn, urządzeń i powierzchni produkcyjnej oraz energia technologiczna) znajduje się w grupie kosztów pośrednich i jest rozliczana na produkcję wg odpowiednich kluczy podziałowych, co nie tylko znacznie zniekształca obraz kosztów, ale uniemożliwia uwzględnienie w kosztach specyficznych różnic technologicznych pomiędzy poszczególnymi wariantami. Dlatego przy kalkulacji kosztów do celów rachunku ekonomicznego, tj. analizy porównawczej, niezbędne jest możliwie bezpośrednio ustalenie wysokości poszczególnych składników wymienionych kosztów technologicznych.

Koszty technologiczne obejmują koszty zużycia podstawowych czynników produkcji zaangażowanych bezpośrednio w danym procesie galwanicznym, tj. koszty robocizny bezpośredniej, zużycia materiałów podstawowych i technologicznych¹⁾, energii technologicznej i energii napędów urządzeń produkcyjnych, oprzyrządowania²⁾ i środków trwałych³⁾ oraz kosztu ich remontu. Wymienione składniki kosztów są zależne od technologii wytwarzania.

Pomija się natomiast — przy porównywaniu wariantów — tzw. koszty ogólne (koszty ogólnowydziałowe i ogólnozakładowe).

Ewentualne zmiany zachodzące w jednostkowych kosztach ogólnych w zależności od zastosowania rodzajów i odmian procesów produkcyjnych są na ogół nieznaczne i można je w analizie pominąć, jeżeli wielkość produkcji galwanicznej w danym okresie pozostaje dla wszystkich porównywanych wariantów jednakowa, co z kolei jest jednym z głównych warunków porównywalności.

Kapitałochłonność produkcji (zł/m²) mierzy się wskaźnikiem określonym stosunkiem wartości środków trwałych (lub nakładów inwestycyjnych) do rocznej wielkości produkcji mierzonej w jednostkach naturalnych.

¹⁾ Są to materiały podstawowe (anody i sole metali), materiały będące nośnikami tych procesów (składniki kąpieli elektrochemicznych i dodatki blaskotwórcze) oraz materiały będące głównymi czynnikami oddziałującymi w czasie tych procesów (składniki kąpieli chemicznych, chemikalia do obróbki ścieków lub materiały szlifiersko-polerskie).

²⁾ Uchwyty, zawieszki, kosze itp.

³⁾ Do środków trwałych należą przede wszystkim urządzenia produkcyjne oraz przynależna do nich powierzchnia produkcyjna galwanizerni.

W przypadku obróbki galwanicznej jest to stosunek wartości środków trwałych (tj. urządzeń galwanizacyjnych i zajętej przez nie powierzchni produkcyjnej galwanizacji) do wytworzonej przy zastosowaniu tych środków w ciągu roku powierzchni powłoki galwanicznej (m^2 lub dm^2). Jednostką miary kapitałochłonności będzie więc $1 \text{ zł}/m^2$ lub $1 \text{ zł}/dm^2$.

Wskaźnik efektywności ekonomicznej

$$E = \frac{qI + K}{P}, \text{ zł}/m^2 \quad (1)$$

gdzie: qI — sprowadzona wartość środków trwałych, zł; $q^{-1} = 0,18$ — współczynnik obejmujący normatywną stopę procentową i średnią stawkę amortyzacyjną; I — nakłady inwestycyjne lub wartość środków trwałych produkcyjnych zaangażowanych bezpośrednio w procesach galwanicznych (wanny, bębny, kielichy, prostowniki, aparatura kontrolno-sterownicza, filtry, suszarki, szlifiernie-polerki, urządzenia do obróbki ścieków itp., oraz powierzchnie produkcyjne), zł; K — technologiczne roczne koszty wytworzenia powłoki obejmujące koszty robocizny bezpośredniej, zużycie materiałów podstawowych, oprzyrządowania, energii technologicznej, remontów (nie uwzględnia się w tym przypadku amortyzacji urządzeń i powierzchni produkcyjnych), zł; P — wielkość rocznej produkcji powłoki galwanicznej, m^2 .

Przedmiot porównawczej analizy ekonomicznej

Analiza porównawcza może dotyczyć całych ciągów technologicznych obróbki galwanicznej, poszczególnych zespołów operacji lub operacji pojedynczych.

W ciąg operacji technologicznych wchodzi oprócz operacji podstawowych osadzania powłoki operacje pomocnicze (np. przygotowanie powierzchni elektrochemiczne, chemiczne i mechaniczne (szlifiernie-polerki) oraz operacje zbrojenia (montażu i demontażu) zawieszek, szcztokowanie, przecieranie itp. W każdym przypadku analizy operacji obróbki galwanicznej niezbędne jest uwzględnienie w obliczeniach przynależnych do nich operacji obróbki ścieków, które również mogą być różne w zależności od rodzaju (składu) zastosowanych kąpiel zabiegowych.

Przy obliczeniach porównawczych poszczególnych ciągów technologicznych można po-

mijać operacje jednakowe dla wszystkich rozpatrywanych wariantów.

Jednostki odniesienia w obliczeniach ekonomicznych

Jeśli dobór procesu technologicznego osadzania powłoki galwanicznej odbywa się dla jednego ustalonego zespołu części, to obliczenie ekonomiczne odnosi się do określonej wielkości (zazwyczaj rocznej) produkcji zespołu tych części.

W przypadku doboru technologii lub urządzeń produkcyjnych do poszczególnych grup rodzajowych części, najbardziej dogodnie jest obliczanie w odniesieniu do jednostki powierzchni wytwarzanej powłoki o określonym rodzaju ($1 m^2$, $1 dm^2$).

Do głównych kryteriów grupowania części na poszczególne rodzaje zalicza się rodzaj metalu powłoki, grubość powłoki, stopień złożoności kształtu części, wymiary gabarytowe części, wielkość wsadu, sposób zawieszenia części na zawieszkiach, liczbę sztuk przypadającą na zawieszki.

Wymienione sposoby grupowania części stosuje się zwykle przy opracowywaniu normatywów czasu pracy lub normatywów zużycia materiałów.

Podstawowe warunki porównywalności wariantów produkcyjnych

W przedsiębiorstwie produkcyjnym przy doborze procesów lub urządzeń produkcyjnych należy przeprowadzić *analizę i ocenę ekonomiczną w sferze produkcji*. Dlatego dla zachowania porównywalności analizowanych wariantów produkcyjnych wytworzone przez porównywane technologie powłoki galwaniczne powinny być dla danych warunków, dla których są przeznaczone, w zasadzie równorzędne (tj. wzajemnie zamienne). Równorzędność dotyczy własności eksploatacyjnych powłok, a nie identyczności metalu powłoki, czy jednakowej jej grubości.

Niezbędnym warunkiem porównywalności procesów produkcyjnych jest również jednakowa ich produktywność, tj. jednakowa — w przypadku galwanotechniki — powierzchnia wytwarzanej powłoki galwanicznej. Wraz bowiem ze zmianą skali produkcji zmienia się jej kapitałochłonność i wysokość jednostkowych kosztów produkcji.

Analiza porównawcza powinna dotyczyć równorzędnych z punktu widzenia wytwarzania operacji czy odcinków produkcyjnych. Jeśli wprowadzane nowe operacje powodują zmianę w operacjach towarzyszących (poprzedzających lub następujących), to należy

¹⁾ Normatywny współczynnik efektywności nakładów kapitałowych (współczynnik opłacalności inwestycji) umożliwiający sumowanie ponoszonych jednorazowo nakładów inwestycyjnych z rocznymi kosztami eksploatacyjnymi.

je również uwzględnić w analizie i obliczeniach. Na przykład oprócz operacji podstawowych osadzania powłoki galwanicznej należy uwzględnić w takich przypadkach operacje pomocnicze (przygotowawcze, pośrednie, wykończające) zarówno elektrochemiczne, chemiczne, jak i mechaniczne (szlifowanie, polerowanie).

Jeżeli ze względu na różnice występujące przy różnych wariantach wytwarzania powłok różna jest także obróbka ścieków, to niezbędne jest również uwzględnienie w obliczeniach wpływu operacji unieszkodliwiania i neutralizacji popłuczyn na ekonomiczność wariantu.

W obliczeniach należy przestrzegać w miarę możliwości jednakowej dokładności obliczeń i wiarygodności danych wyjściowych oraz jednakowego sposobu obliczania.

Obliczenia porównawcze wykonuje się dla jednakowych okresów sprawozdawczych i dla tych samych warunków pracy (zmianowości).

Dane wyjściowe do przeprowadzenia obliczeń

W obliczeniach ekonomicznych należy opierać się na danych zamieszczonych w rachubie kosztów lub na danych zawartych w dokumentacji źródłowej podającej zużycie poszczególnych czynników produkcji.

W galwanotechnice podstawą do ustalania wielkości zużycia powinny być dane zawarte w kartach pracy, kartach kąpeli galwanicznych, kartach rozliczeń zużycia anod oraz składników kąpeli, kartach rozliczeń wykonanej produkcji lub zleceń produkcyjnych, wskazania liczników zużycia energii elektrycznej i amperogodzin.

Można również zastosować obowiązujące w danym przedsiębiorstwie normatywy czasu pracy i normatywy zużycia materiałów.

Przy wprowadzaniu nowych technologii i urządzeń kalkulację wstępną należy przeprowadzać na podstawie danych uzyskanych w procesach zbliżonych lub danych z innych przedsiębiorstw stosujących te same technologie lub urządzenia. Można niekiedy korzystać z odpowiednich normatywów branżowych.

W przypadku braku innych dokładniejszych danych i informacji można stosować odpowiednio dobrane wskaźniki zamieszczone w literaturze przedmiotu lub wskaźniki projektowe, co jednak nie uwzględnia w dostatecznym stopniu specyfiki poszczególnych technologii i warunków występujących w poszczególnych zakładach.

Przy posługiwaniu się danymi źródłowymi dotyczącymi zużycia poszczególnych czynni-

ków produkcji należy przestrzegać, aby przyjęta do obliczeń wartość zużycia odpowiadała wartości wytworzonej powłoki.

Wybór optymalnego wariantu technologicznego

Dla dokonania oceny i wyboru optymalnego wariantu należy zestawić wyniki obliczeń kosztu technologicznego, kapitałochłonności i ewentualnie wskaźnika efektywności ekonomicznej dla porównywania procesów produkcyjnych (tabl. 32-1).

Wyniki obliczeń kosztów technologicznych należy zestawić wg poszczególnych składników kosztów. Porównanie powinno bowiem dotyczyć nie tylko całego kosztu, lecz również jego składników. Umożliwia to ustalenie źródeł powstałych różnic w kosztach oraz określenie wpływu poszczególnych czynników technicznych na wysokość kosztów oraz na ocenę tendencji w kształtowaniu się kosztów w zależności od kierunku zmian w procesach technologicznych. Analiza poszczególnych składników kosztów ułatwia poza tym uniknięcie błędnych ocen wskutek przypadkowego zbiegu różnych okoliczności.

Tablica 32-1. Przykład porównania (zł/m²) równorzędnych operacji cynkowania w kąpielach cyjankowej i amminochlorkowej na grubość 25 μm (wg Polskich Norm)

Wyszczególnienie	kąpiel	
	cyjan-kowa	ammi-nochlor-kowa
Wskaźnik efektywności ekonomicznej	37,6	22,2
Kapitałochłonność produkcji	31,0	10,2
w tym obróbki galwanicznej	14,0	6,8
obróbki ścieków	17,0	3,4
Jednostkowy koszt technologiczny*)	32,0	18,5
w tym obróbki galwanicznej	29,0	18,0
obróbki ścieków	3,0	0,5
w tym materiałów	25,0	14,9
energii technologicznej	2,0	0,6
amortyzacji środków trwałych	4,0	2,2
remontu środków trwałych	1,0	0,8

*) Bez uwzględnienia kosztów robocizny i oprzyrządowania, które w przybliżeniu są w obu przypadkach jednakowe.

c. Kalkulacja składników kosztu technologicznego

Zasady kalkulacji zamieszczone w niniejszym rozdziale są dostosowane przede wszystkim do najbardziej rozpowszechnionych w galwa-

notechnice procesów galwanicznych, tj. do osadzania powłok z cynku, kadmu, miedzi, niklu i chromu.

Kalkulacja kosztów osadzania innych powłok jest podobna do przedstawionej; należy jedynie uwzględnić w niej ewentualne ich specyficzne odrębności technologiczne.

W rozdziale podano wytyczne do kalkulacji poszczególnych składników kosztu technologicznego obróbki galwanicznej, obróbki ścieków oraz obróbki szlifiersko-polarskiej.

W zakresie obróbki galwanicznej omówiono jedynie sposoby obliczeń dla operacji podstawowych osadzania powłoki, gdyż są one najbardziej złożone. Obliczenia dla operacji pomocniczych są w swej istocie identyczne, lecz mniej skomplikowane. Koszty oblicza się dla poszczególnych operacji, przy czym koszty robocizny mogą się odnosić do określonego zespołu operacji w zależności od podziału pracy pomiędzy załogą (brygadą) robotniczą.

Poszczególne pozycje kosztów jednostkowych będą omówione kolejno zgodnie z wymienionymi już (str. 660) składnikami kosztu technologicznego.

Kalkulację kosztów jednostkowych przeprowadzono dla jednostki powierzchni¹⁾ pokrywanej galwanicznie (1 m² lub 1 dm²).

Koszty robocizny bezpośredniej

Najogólniej w galwanizerni koszty robocizny bezpośredniej obejmują koszty obsługi operacji galwanotechnicznych, konserwacji (regeneracji) i nadzoru kąpeli, konserwacji urządzeń, koszty siły roboczej przy obróbce ścieków oraz koszty robocizny szlifiersko-polarskiej.

Przy kalkulacji kosztów robocizny należy uwzględnić zespołowy i wielostanowiskowy sposób pracy w galwanizerni, obejmujący cały ciąg technologiczny lub zespoły operacji galwanotechnicznych czy obróbki ścieków. Do obliczeń dla pojedynczych operacji mogą być przydatne, istniejące często w zakładach obok normatywów scalonych, normatywy poszczególnych czynności. Należy zwracać szczególną uwagę na prawidłowe ustalenie nakładów pracy zgodnie z przyjętym do obliczenia zakresem operacji technologicznych.

Koszt robocizny oblicza się w zależności od systemu pracy (akord, dniówka zadaniowa, premiowana itp.) na podstawie następujących danych:

- 1) stawki godzinowej (wg zaszeregowania),

¹⁾ Powłoka galwaniczna powinna być jednoznacznie określona, tzn. określić należy rodzaj metalu powłoki, grubość powłoki, stopień skomplikowania kształtu pokrywanych wyrobów i ich zakres wymiarowy lub powierzchnię wsadu.

2) norm lub normatywów czasu pracy (elementarnych lub scalonych¹⁾),

3) dodatków miesięcznych (premi, dodatków zdrowotnych itp.).

4) liczby robotników obsługujących dany zespół operacji.

Przy obliczaniu kosztu robocizny należy uwzględnić narzut wynikający z ubezpieczeń społecznych oraz ewentualne narzuty kosztów urlopowych.

Dla ułatwienia obliczeń można przeliczyć istniejące wielkości norm lub normatywów w odniesieniu do 1 m² określonego rodzaju powierzchni powłoki galwanicznej.

Koszty materiałów podstawowych i technologicznych

Koszty materiałów operacji szlifiersko-polarskich. W kosztach tych należy uwzględnić przede wszystkim zużycie tarcz, taśm, szcotek szlifierskich i polarskich oraz past polarskich. Obliczenie wykonuje się na podstawie zakładanych normatywów zużycia poszczególnych materiałów na jednostkę powierzchni obrabianej oraz cen jednostkowych tych materiałów.

Przykład obliczenia podano w tabl. 32-2.

Tablica 32-2. Przykład obliczenia jednostkowego kosztu materiałów polarskich

Materiał	Zużycie jednostkowe kg/m ²	Cena jednostkowa zł/kg	Koszt jednostkowy zł/m ²
Tarcza flanelowa	0,014	162,00	2,27
Pasta polarska	0,062	13,85	0,86
Pasta polarska zielona	0,007	36,56	0,26

Koszty materiałów operacji elektrochemicznych i chemicznych. Kalkulacja kosztów obejmuje zużycie anod, składników kąpeli podstawowych oraz składników kąpeli pomocniczych.

W rozdziale omówiono tylko kalkulację kosztów operacji podstawowych — elektrochemicznych; kalkulacja innych operacji jest bowiem oparta na tych samych zasadach.

W skład materiałów operacji podstawowych wchodzi anody oraz składniki kąpeli (w tym dodatki blaskotwórcze).

¹⁾ Dla operacji galwanotechnicznych — na podstawie rodzaju i grubości metalu powłoki, zakresu wymiarowego części i produktywności kąpeli oraz odpowiedniego zespołu operacji lub czynności wykonywanych przez brygadę lub pojedynczych robotników. Dla operacji szlifierskich czy polarskich — na podstawie operacji i zakresu wymiarowego części.

Anody. Podstawą obliczenia kosztu anod jest cena jednostkowa oraz ewidencja ich zużycia w odniesieniu do danej wielkości wyprodukowanej powierzchni powłoki galwanicznej o określonej grubości. Zużycie anod można również ustalić na podstawie zakładowych normatywów zużycia określających to zużycie na jednostkę powierzchni (m^2) i jednostkę grubości powłoki (μm).

W przypadku anod rozpuszczalnych przyjmuje się (dla obliczonych uprzednio rodzajów powłoki), że powłoka galwaniczna na wyrobach powstaje jedynie z metalu anody¹⁾. Występujące w praktyce odchylenia od tego założenia można uwzględnić tylko na podstawie konkretnej ewidencji zużycia anod i składników kąpeli, prowadzonej równocześnie na kartach kąpeli galwanicznych.

Na zużycie anod rozpuszczalnych składa się

- 1) zużycie metalu na utworzenie powłoki o określonej grubości (zużycie netto),
- 2) straty na odkładanie się metalu na nieizolowanej części zawieszki (lub kontaktów katodowych),
- 3) straty spowodowane technologicznym nadatkiem grubości na polerowanie powłoki (chromianowanie lub rozjaśnianie),
- 4) straty wskutek braków produkcyjnych,
- 5) straty na szlam i odpady (tj. wióry i końcówki),
- 6) straty spowodowane różnicą wydajności anodowej i katodowej prądu (wzbogacenie kąpeli w jony metalu z anody).

Przy ustalaniu zużycia anod niezbędne jest określenie tzw. *średniej grubości powłoki*.

Stosunek średniej grubości powłoki do grubości nominalnej (minimalnej) zależy przede wszystkim od stopnia wyprofilowania wyrobów, ich położenia względem siebie i względem anod, miejsca pomiaru grubości nominalnej oraz od rodzaju i wglębności kąpeli.

W przypadku prowadzenia danego procesu produkcyjnego ustala się średnią grubość powłoki doświadczalnie, wykonując pomiary rzeczywistej grubości na odpowiedniej grupie wyrobów.

W przypadku kalkulacji wstępnej w obliczeniach przyjmuje się odpowiedni współczynnik wielkości grubości średniej w stosunku do nominalnej. Przykład sposobu takiego ustalania współczynnika wg Bachwałowa, Birgana i Łabutina [1] podano w tabl. 32-3.

¹⁾ Należy tak dobierać warunki przebiegu procesu, aby stężenie jonów metalu w kąpeli pozostawało stałe. Anodowa wydajność prądu powinna zapewniać, aby rozpuszczanie anody wyrównywało ubytek metalu w kąpeli wskutek osadzania się powłoki galwanicznej. Tworzenie powłoki z soli metalu (kąpeli) jest droższe niż z materiału anody.

Tablica 32-3. Współczynniki średniej grubości powłoki [1]

Kształt wyrobu	Miejsce pomiaru grubości nominalnej	Wartość współczynnika
Plaski	—	1
Sprofilowany	w miejscu wypukłym we wglębieniu	0,7—0,95 1,1—1,3

Przy ustalaniu średniej grubości powłoki należy uwzględnić ewentualne zwiększenie tej grubości o *nadatek technologiczny*.

Obliczenie jednostkowego zużycia anod na podstawie dokumentacji źródłowej (tj. ewidencji zużycia anod) dokonuje się wg wzoru

$$G = k \frac{G_n}{P}, \text{ kg/m}^2 \quad (2)$$

gdzie: k — współczynnik strat na odpady (wióry i końcówki); G_n — masa zużytej anody podczas osadzania powłoki galwanicznej (wg ewidencji), kg; P — powierzchnia powłoki galwanicznej (bez uwzględnienia braków) wytworzonej przy zużyciu G_n anody, m^2 .

Współczynnik strat na odpady

$$k = \frac{G_b}{G_b - G_a} \quad (3)$$

gdzie: G_b — początkowa masa anody (brutto), kg; G_a — masa wiórów i końcówki anody, kg.

Przy zastosowaniu do obliczenia zużycia jednostkowego normatywów zakładowych należy pamiętać, że w normatywach tych zawarte są straty na odpady, na szlam i na wzbogacenie kąpeli jonami metalu z anody.

W związku z tym jednostkowe zużycie anody

$$G = (d + \Delta d) N r w 10^{-3}, \text{ kg/m}^2 \quad (4)$$

gdzie: d — wymagana średnia grubość powłoki, μm ; Δd — międzyoperacyjny nadatek grubości powłoki, μm ; N — normatyw zużycia metalu anody, $g/(m^2 \cdot \mu m)$; r — współczynnik uwzględniający straty wskutek braków (np. przy 3% braków $r = 1,03$); w — współczynnik zwiększenia powierzchni wsadu o nieizolowaną powierzchnię zawieszki.

Współczynnik

$$w = \frac{F + f}{F} \quad (5)$$

gdzie: F — powierzchnia wsadu, f — powierzchnia nieizolowanej części zawieszki.

W przypadku braku odpowiednich danych w obliczeniu kalkulacji wstępnej można uwzględnić wzrost powierzchni wsadu wsku-

tek nie izolowanej powierzchni zawieszki przy pomocy procentowego narzutu w odniesieniu do powierzchni części pokrywanych. Tak np. dla zawieszek izolowanych stosuje się w stosunku do powierzchni wsadu narzut w wysokości 5—10%, dla zawieszek niedostatecznie izolowanych lub nie izolowanych przyjmuje się — w zależności od wzajemnych proporcji między powierzchnią zawieszek a wsadem — narzut do 80%.

Żużycie metalu wskutek wymiany anod nierozpuszczalnych

$$G = \frac{d_a F w \frac{A}{K} n \gamma}{F 10^2}, \text{ kg/m}^2 \quad (6)$$

gdzie: d_a — grubość anody, mm; $\frac{A}{K}$ — stosunek anody do katody; n — liczba wymian anody w ciągu roku; γ — gęstość metalu anody g/cm³; P — wielkość rocznej produkcji powłoki galwanicznej, m²; pozostałe oznaczenia jak we wzorze (4) i (5).

Składniki kąpeli podstawowej. Podstawą do obliczenia kosztów są ceny poszczególnych składników oraz ich jednostkowe zużycie (w odniesieniu do 1 m² powierzchni powłoki). Należy tu rozróżnić zużycie bieżące składników kąpeli podczas jej pracy oraz zużycie okresowe przy okresowym czyszczeniu (filtrowaniu) lub regeneracji kąpeli.

Na bieżące zużycie kąpeli składa się wynoszenie jej na powierzchnię wyrobów, unoszenie do przewodów wentylacyjnych, rozkład składników nietrwałych (cyjanków), zużycie dodatków blaskotwórczych, zużycie soli metali na tworzenie powłoki galwanicznej (w przypadku anod nierozpuszczalnych).

Straty wynoszenia kąpeli na przedmiotach pokrywanych stanowią w zasadzie największą część strat technologicznych (jeżeli nie stosuje się odzysku kąpeli), a wskutek tego mają podstawowe znaczenie przy zużyciu składników kąpeli. Ilość wynoszonej kąpeli przypadająca na jednostkę powierzchni pokrywano przedmiotu waha się stosunkowo w bardzo szerokich granicach, 15—420 ml/m², a niekiedy i więcej. Wynoszenie to zależy przede wszystkim od skomplikowania kształtu i rozmiarów wyrobów, od własności kąpeli (od lepkości, gęstości, napięcia powierzchniowego i temperatury prowadzenia procesu), od sposobu zawieszania części (położenia przedmiotów na zawieszce), od rodzaju urządzeń galwanizerskich (wanny, kielicha, bębna) oraz od techniki i organizacji wykonywania czynności wyjmowania przedmiotów z kąpeli (od szybkości wyjmowania i od czasu obciekania nad wanną z

kąpielą). Ilość wynoszonej kąpeli jest proporcjonalna do powierzchni wyrobów wraz z całą powierzchnią zawieszek, natomiast nie jest zależna od grubości powłoki.

Straty wskutek unoszenia do przewodów wentylacyjnych są na ogół znacznie mniejsze od strat wynoszenia i dochodzą do wartości 10% strat tych ostatnich (bez odzysku). Straty wskutek unoszenia do przewodów wentylacyjnych są zależne od ilości wydzielanych gazów na elektrodach, od siły ciągu urządzeń wentylacyjnych, od temperatury i powierzchni lustra kąpeli¹⁾. W odniesieniu do wyrobów (tj. do jednostki powierzchni wyrobów) straty te będą zależne od czasu przebywania przedmiotów w kąpeli²⁾, będą więc proporcjonalne do grubości powłoki i odwrotnie proporcjonalne do gęstości prądu oraz wydajności prądowej, przy czym współczynnik proporcjonalności będzie zależny od stosunku powierzchni lustra kąpeli do wielkości wsadu.

Straty wskutek rozkładu cyjanków występują zarówno przy pasywacji anod jak i przy nadmiernej ich rozpuszczalności, gdyż w obu przypadkach następuje ubytek wolnych cyjanków³⁾. Rozkład cyjanków jest proporcjonalny do liczby amperogodzin, a więc w odniesieniu do wyrobów jest proporcjonalny do iloczynu obrabianej powierzchni galwanicznej oraz grubości powłoki.

Zużycie dodatków blaskotwórczych (tj. ich rozkład) jest proporcjonalne na ogół do ilości amperogodzin i jest w zasadzie podane normatywnie w instrukcjach technologicznych (przy prowadzeniu procesu w nadmiernie podwyższonej temperaturze straty substancji blaskotwórczych są nieporównywalnie większe). Ewentualne odchylenia można skontrolować doświadczalnie. W odniesieniu do wyrobów zużycie dodatków blaskotwórczych będzie proporcjonalne do iloczynu obrabianej powierzchni oraz grubości powłoki.

Straty okresowe wynikające z oczyszczania kąpeli od szkodliwych domieszek (filtrowanie, dekantacja, wymrażanie, regeneracja itp.) lub z wymiany kąpeli na świeżą zależą przede wszystkim od trwałości kąpeli (żywności) mierzonej na ogół liczbą amperogodzin na

¹⁾ Duże straty występują zwłaszcza przy chromowaniu, wskutek czego celowe jest prowadzenie odzysku.

²⁾ Ścisłej — do czasu przebywania przedmiotów w kąpeli wraz z czasem pomocniczym wymiany wsadu w kąpeli, o ile ten ostatni nie jest pokryty czasem osadzania powłoki.

³⁾ Należy także liczyć się ze stosunkowo większymi stratami cyjanków wskutek reagowania z powietrzem (O₂ i CO₂) w czasie dłuższych prze-
stojów.

jednostkę objętości kąpieli oraz od rodzaju kąpieli, tj. od sposobu jej oczyszczania lub regeneracji. W niektórych kąpielach straty są nieznaczne i można je pominąć przy ustalaniu normatywów zużycia kąpieli — w innych dochodzą do 20—30% objętości kąpieli. Ich wielkość w odniesieniu do wyrobów jest proporcjonalna do iloczynu osadzanej powierzchni i grubości powłoki.

Miarą sumarycznych strat kąpieli jest ilość jej składników dostarczanych do wanny w celu uzupełnienia lub skorygowania składu kąpieli.

Tak więc najwłaściwszym sposobem obliczenia kosztu zużycia bieżącego na jednostkę pokrywanej powierzchni jest oparcie się na źródłowej ewidencji dostarczanych do wanny składników kąpieli.

Ilości składników dostarczanych do wanny ustala się na podstawie danych zawartych w kartach kąpieli, będących również podstawą do ustalenia odpowiednich normatywów zużycia materiałów. Obliczenie zużycia materiałów można również wykonać, korzystając z normatywów zużycia ustalonych na podstawie ewidencji źródłowej. Normatywy tego rodzaju powinny być opracowane dla określonych odmian kształtu pokrywanych wyrobów w odniesieniu do 1 m² powierzchni powłoki.

Zużycie okresowe ustala się na podstawie strat podczas pojedynczego czyszczenia (regeneracji), odniesionych do jednostki wytwarzanej powierzchni powłoki w zależności od przeciętnej trwałości kąpieli (tj. od przeciętnych okresów międzyregeneracyjnych). Tak więc ilość zużytego składnika podczas jednorazowej regeneracji dzieli się przez powierzchnię wyrobów obrobionych w okresie międzyregeneracyjnym.

Znając trwałość kąpieli e (A·h/l) i jej wydajność katodową η_k , można również obliczyć jednostkowe zużycie okresowe poszczególnych jej składników na podstawie ewidencji strat kąpieli podczas jednorazowej regeneracji ze wzoru

$$G = \frac{G_r}{e} \frac{\gamma}{\eta_k C} (d + \Delta d) wr, \text{ g/m}^2 \quad (7)$$

gdzie: γ — gęstość metalu powłoki, g/cm³; C — równoważnik elektrochemiczny, g/(A·h); G_r — strata danego składnika kąpieli podczas regeneracji odniesiona do 1 l kąpieli, g/l; pozostałe oznaczenia jak w równaniu (4).

Zużycie dodatków blaskotwórczych podane jest na ogół w instrukcjach obsługi odpowiednich kąpieli. Jest ono (najczęściej) odniesione do liczby amperogodzin. W takim przypadku jednostkowe zużycie dodatku blaskotwórczego

$$G = N_w \frac{\gamma}{\eta_k C} (d + \Delta d) wr, \text{ g/m}^2 \quad (8)$$

gdzie N_w — normatyw zużycia (wg instrukcji obsługi) dodatku blaskotwórczego, g/(A·h); pozostałe oznaczenia jak w równaniach (4) i (7).

Wyrażenie $\frac{\gamma}{\eta_k C} (d + \Delta d)$ występujące w poprzednich wzorach można zastąpić wyrażeniem

$$tD_k 10^2, \text{ A} \cdot \text{h/m}^2$$

gdzie: t — czas ekspozycji jednego wsadu, h; D_k — katodowa gęstość prądu, A/dm².

Obliczenie jednostkowego zużycia składników kąpieli podstawowej przy anodach rozpuszczalnych na podstawie normatywów zakładowych zależy od budowy tych normatywów.

W przypadku gdy normatyw zużycia danego składnika N (g/m²) obejmuje (w sposób uproszczony) całkowite jego zużycie (bieżące i okresowe), jednostkowe zużycie

$$G = Nrw_1, \text{ g/m}^2 \quad (9)$$

gdzie w_1 — współczynnik zwiększenia powierzchni wsadu o całą powierzchnię zawieszki.

Jeżeli zaś normatyw zużycia składa się z dwóch normatywów — bieżącego N_b (g/m²) i okresowego N_o (g/(m²·μm)), to jednostkowe zużycie

$$G = N_b rw_1 + N_o rw (d + \Delta d), \text{ g/m}^2 \quad (10)$$

Jeśli normatyw bieżącego zużycia nietrwałego składnika składa się z normatywu zużycia wskutek wynoszenia N_1 (g/m²) oraz normatywu zużycia wskutek rozkładu N_2 (g/(m²·μm)), to jednostkowe zużycie

$$G = N_1 rw_1 + (N_2 + N_o) rw (d + \Delta d), \text{ g/m}^2 \quad (11)$$

W przypadku anod nierozpuszczalnych w jednostkowym zużyciu soli metalu należy uwzględnić zużycie tej soli na tworzenie powłoki galwanicznej

$$G_1 = \frac{\gamma}{c_1} (d + \Delta d), \text{ g/m}^2 \quad (12)$$

gdzie c_1 — zawartość metalu powłoki w jego soli, g/g.

Koszty chemikaliów do obróbki ścieków, tj. koszty zużycia reagentów stosowanych do unieszkodliwiania i neutralizacji ścieków

Obliczenie kosztów przeprowadza się na podstawie cen poszczególnych chemikaliów i ich zużycia, ustalonych dla odpowiednich skład-

ników zanieczyszczeń popłuczyn, które przy obróbce ścieków należy unieszkodliwić lub zneutralizować.

Do ustalenia zużycia reagentów wykorzystuje się odpowiednią ewidencję tego zużycia lub wskaźniki zużycia ustalone teoretycznie (stechiometrycznie — rozdz. 26), uwzględniając nadmiar zależny od stosowanych systemów i typu urządzeń do obróbki ścieków. W tym drugim przypadku niezbędne jest ustalenie stężenia szkodliwych zanieczyszczeń w ściekach.

Zużycie reagentów w odniesieniu do jednostki powierzchni wytwarzanej powłoki galwanicznej można obliczyć następująco:

1. W przypadku posiadania ewidencji zużycia reagentów

$$G_s = \frac{Mq}{TQP}, \text{ kg/m}^2 \quad (13)$$

gdzie: M — roczne zużycie danego reagenta, kg; T — czas pracy galwanizerni w ciągu roku, h; q — przepływ ścieków (popłuczyn) z płuczki następującej po analizowanej operacji galwanotechnicznej, l/h; Q — prędkość strumienia danego rodzaju unieszkodliwianych ścieków, l/h; p — produktywność godzinowa analizowanej operacji galwanotechnicznej, m^2/h .

2. W przypadku obliczenia wg wskaźników zużycia reagentów

$$G_s = \frac{Ncq}{p}, \text{ g/m}^2 \quad (14)$$

gdzie: N — wskaźnik zużycia danego reagenta na jednostkę szkodliwej substancji, g/g; c — stężenie szkodliwej substancji w ściekach, g/l; q i p — jak we wzorze (13).

W przypadku kalkulacji wstępnej i braku danych o stężeniu substancji w ściekach można przeprowadzić obliczenie zużycia reagentów następująco:

$$G_s = Nc_0u, \text{ g/m}^2 \quad (15)$$

gdzie: c_0 — stężenie szkodliwej substancji w kąpeli, g/l; u — wskaźnik wynoszenia kąpeli na powierzchni wyrobów, $1/\text{m}^2$.

Koszty zużycia energii technologicznej

Kalkulacja kosztów obejmuje zużycie energii potrzebnej do elektrolizy, do grzania kąpeli (za pomocą grzałek elektrycznych lub parą wodną), do suszarek oraz energii do napędów urządzeń (ruchu drążków katodowych, filtrów, pomp, sprężarek, wentylatorów, mieszadeł, szlifierko-polerek oraz urządzeń podnoszenia i przenoszenia czy przesuwu wsadów galwanicznych): Koszt energii oblicza się

mnożąc zużytą liczbę $\text{kW}\cdot\text{h}$ lub kg pary wodnej odpowiednio przez ich cenę.

Zużycie energii technologicznej w procesie elektrolizy

Zużycie energii technologicznej przy elektrolizie w odniesieniu do 1 m^2 powierzchni powłoki

$$E_1 = \frac{U\gamma_w r(d + \Delta d)}{1000\eta_e \eta_k C}, \text{ kW}\cdot\text{h/m}^2 \quad (16)$$

gdzie: U — napięcie, V; η_e — sprawność prostownika lub przetwornicy; pozostałe oznaczenia jak w równaniu (4) i (7).

Zużycie energii technologicznej do napędu urządzeń produkcyjnych

Zużycie energii technologicznej przy silnikowym napędzie elektrycznym w odniesieniu do 1 m^2 powierzchni powłoki

$$E_2 = \frac{N_1}{\eta_e} \varphi \varphi' \frac{1}{p}, \text{ kW}\cdot\text{h/m}^2 \quad (17)$$

gdzie: N_1 — moc nominalna silnika, kW; φ — współczynnik wykorzystania mocy nominalnej; φ' — stopień obciążenia dysponowanego czasu pracy silnika, tj. stosunek rzeczywistego czasu pracy silnika do czasu dysponowanego.

Zużycie energii technologicznej na ogrzewanie elektryczne kąpeli

Obliczenia w odniesieniu do 1 m^2 powierzchni powłoki dokonuje się oddzielnie dla podgrzewania kąpeli do określonej temperatury i oddzielnie dla grzania, tj. utrzymania stałej temperatury kąpeli ze wzoru

$$E_3 = \frac{N_1 \varphi'}{w}, \text{ kW}\cdot\text{h/m}^2 \quad (18)$$

gdzie N_1 i φ' — odpowiednio moc grzałek i stopień ich obciążenia podczas podgrzewania lub grzania.

Zużycie energii technologicznej na ogrzewanie parowe kąpeli

Zużycie energii technologicznej oblicza się z ilości zużytej pary wodnej dla 1 m^2 powierzchni powłoki.

Zużycie pary wodnej do podgrzania kąpeli

$$G_{e1} = \frac{B_1 V n}{100P}, \text{ kg/m}^2 \quad (19)$$

gdzie: B_1 — ilość pary wodnej potrzebnej do jednorazowego podgrzania 100 l kąpeli do

danej temperatury, kg; V — objętość kąpeli, l; n — liczba rozruchów (podgrzań) w roku; P — roczna produkcja powłoki, m².

Ilość pary wodnej zużyta do ogrzewania — utrzymania temperatury kąpeli

$$G_{c2} = \frac{B_2 VT}{100P}, \text{ kg/m}^2 \quad (20)$$

gdzie: B_2 — para wodna doprowadzana w ciągu 1 ha w celu utrzymania 100 l kąpeli w danej temperaturze, kg; T — czas pracy kąpeli w ciągu roku (bez okresów rozruchu), h.

Przy obliczaniu zużycia energii technologicznej moc urządzeń ustala się wg danych technicznych posiadanego wyposażenia produkcyjnego, a jednostkowe zużycie pary — wg ewidencji tego zużycia.

Koszty zużycia oprzyrządowania (zawieszek, koszy itp.)

Zużycie oprzyrządowania można w przybliżeniu przyjąć proporcjonalnie do wielkości produkcji wyrażonej w jednostkach powierzchni wytwarzanej powłoki.

Na podstawie istniejącej ewidencji ustala się przeciętną liczbę zużytych w danym okresie (miesiącu, roku) zawieszek (koszy) i odnosi do wytworzonej w tym okresie powierzchni powłoki galwanicznej z (szt/m²). Następnie ustala się przeciętny koszt wykonania (na prawy) zawieszki (kosza) danego typu c_z (zł/szt). Wtedy koszt jednostkowy oprzyrządowania

$$K_o = z c_z, \text{ zł/m}^2 \quad (21)$$

Koszty amortyzacji środków trwałych

W obliczeniach należy uwzględnić wartość urządzeń produkcyjnych oraz wartość powierzchni produkcyjnej zajętej przez te urządzenia.

Do urządzeń produkcyjnych należy przede wszystkim zaliczyć

1) szlifierko-polerki wraz z instalacją wentylacyjną,

2) urządzenia do obróbki galwanicznej, tj. wanny, bębny, kielichy, prostowniki, przetwornice, aparaturę sterowniczo-kontrolną, filtry, suszarki, destylatory itp.,

3) urządzenia, instalacje i budowle do obróbki ścieków.

Koszt amortyzacji przypadającej na 1 m² wytworzonej powierzchni powłoki

$$K_A = \frac{A}{T_p}, \text{ zł/m}^2 \quad (22)$$

gdzie: A — wysokość rocznych odpisów amortyzacyjnych wymienionych uprzednio urządzeń i powierzchni produkcyjnych, zł/r;

T — efektywny fundusz czasu pracy w roku, h; p — produktywność godzinowa, m²/h.

Jeśli określone urządzenie (np. suszarka, destylarka) obsługuje nie tylko analizowany ciąg operacji (czy pojedynczą operację), lecz równocześnie także inne ciągi lub operacje, to udział jego amortyzacji w kosztach analizowanego ciągu ustala się w proporcji równej ilorazowi przepustowości produkcyjnej danego ciągu i sumarycznej przepustowości wszystkich obsługiwanych przez to urządzenie ciągów razem.

Udział amortyzacji urządzeń do obróbki ścieków w kosztach analizowanego ciągu operacji galwanotechnicznych ustala się w proporcji określonej stosunkiem ilości przepływających popłuczyn dla danego ciągu operacji (lub pojedynczej operacji) oraz całego strumienia obrabianych popłuczyn.

Wartość środków trwałych (urządzeń, powierzchni produkcyjnych) potrzebną do obliczenia amortyzacji oraz wysokość stopy amortyzacyjnej przyjmuje się wg danych ewidencji środków trwałych w przedsiębiorstwie.

Przy obliczaniu odpisów amortyzacyjnych można przyjmować stawki amortyzacyjne zgodnie z Uchwałą Nr 534 Rady Ministrów z dn. 13.XII.1961 r. w sprawie amortyzacji środków trwałych.

Koszty remontów środków trwałych

Koszt remontu poszczególnych urządzeń produkcyjnych oblicza się na podstawie danych dotyczących przeciętnego rocznego nakładu czasu pracy na przeprowadzenie remontu tych urządzeń oraz przeciętnego kosztu godziny w warsztacie remontowym (grupy remontowej).

Dla uzyskania kosztu remontu odniesionego do jednostki wyprodukowanej powłoki sumuje się koszty remontu wszystkich urządzeń stosowanych w produkcji tej powłoki i dzieli przez roczną wielkość produkcji w m² powierzchni.

d. Elementy ekonomiki procesów galwanicznych

Produktywność kąpeli przy osadzaniu powłok galwanicznych

W celu rozpatrzenia czynników, od których zależy produktywność kąpeli galwanicznych, można posłużyć się analizą wskaźnika W określonego wielkością produkcji wyrażoną polem powierzchni osadzonej powłoki w jednostce czasu (h) z jednostki objętości (l) kąpeli podstawowej.

Wartość tego wskaźnika

$$W = \frac{ak\eta_k C}{drwy}, \text{ m}^2/(\text{h} \cdot \text{l}) \quad (23)$$

gdzie: a — obciążenie prądowe kąpiel, A/l ; k — stopień wykorzystania dysponowanego funduszu czasu pracy w ciągu roku; pozostałe oznaczenia jak w równaniu (4) i (7).

Wnioski wynikające z równania (23)

1. Produktywność jest odwrotnie proporcjonalna do grubości powłoki, a wprost proporcjonalna do obciążenia prądowego kąpiel. Wraz ze wzrostem wymagań i wprowadzaniem coraz grubszych powłok produktywność kąpiel (a zatem i urządzeń) maleje. Wobec tego dla utrzymania dotychczasowej produktywności lub jej zwiększenia niezbędny jest wzrost obciążenia prądowego kąpiel. Nowoczesne kąpiele powinny zatem odznaczać się wysokim dopuszczalnym obciążeniem prądowym jako niezbędnym warunkiem ekonomicznej ich pracy. Jest to konieczne również i z tego względu, że kąpiele nowoczesne są droższe niż konwencjonalne i wymagają bardziej nowoczesnego i kosztowniejszego wyposażenia produkcyjnego, oraz że wraz z rozwojem produkcji galwanotechnicznej niezbędny jest znaczny wzrost produktywności kąpiel, aby sprostać zwiększającym się zadaniom produkcyjnym bez nadmiernych nakładów inwestycyjnych.

O wartości obciążenia prądowego kąpiel decyduje gęstość prądu $D_k (A/dm^2)$ oraz wsad jednostkowy $f (dm^2/l)$, tj. wielkość wsadu przypadająca na jednostkę objętości kąpiel, a więc

$$a = D_k f w, A/l \quad (24)$$

Tak więc dla pełnego wykorzystania dopuszczalnego dla danej kąpiel obciążenia prądowego niezbędne jest osadzanie powłoki przy odpowiednio dużej gęstości prądu (co jest podstawową cechą nowoczesnej kąpiel szybko i sprawnie) przy jednocześnie optymalnej wielkości jednostkowego wsadu, tj. optymalnego dla danych warunków napełnienia częściami przestrzeni roboczej wanny galwanicznej. Wsad jednostkowy jest zależny od kształtu i rozmiarów gabarytowych obrabianych częściami, od sposobu rozmieszczenia ich na zawieszkach oraz od wzajemnego dostosowania wymiarów i kształtu wanien galwanicznych do rozmiarów i kształtu częściami. Wielkość wsadu jednostkowego może wahać się w bardzo szerokich granicach (0,03—0,3 dm^2/l). Najczęściej spotyka się wartości w zakresie 0,08—0,14 dm^2/l .

Stosowanie zaniżonych wartości D_k lub f , jak to często spotyka się w praktyce warsztatowej, przy wprowadzaniu nowoczesnych drogich kąpiel i nowoczesnych również kosztownych urządzeń produkcyjnych powoduje nie

tylko niewykorzystanie możliwości produkcyjnych, lecz również jest przyczyną znacznego wzrostu kosztów produkcji. Dlatego stosowanie nowoczesnych urządzeń i technologii ma tylko wtedy sens ekonomiczny, gdy zestaw wyposażenia produkcyjnego, przygotowanie procesu produkcyjnego oraz dyscyplina technologiczna zapewniają właściwe wykorzystanie tych urządzeń i technologii.

Powierzchnia zawieszek nie izolowana wpływa na znaczne obniżenie produktywności kąpiel. Stąd dla wykorzystania obciążenia prądowego nowoczesnych kąpiel i ich sprawności niezbędne jest zapewnienie starannej izolacji zawieszek.

2. Produktywność kąpiel jest tym większa, im większa jest jej katodowa wydajność prądu. Tak więc kąpiele nowoczesne powinny cechować dużą wartość η_k .

3. Straty czasu określone wskaźnikiem k wpływają na obniżenie produktywności. Szczególnym problemem w tym zakresie są straty czasu spowodowane przerwami w pracy wskutek regeneracji kąpiel.

Kąpiele nowoczesne są na ogół znacznie bardziej czułe i wrażliwe na zanieczyszczenia niż kąpiele konwencjonalne i wskutek tego wymagają starannego dotrzymywania dyscypliny technologicznej. Mniejsza trwałość tych kąpiel od konwencjonalnych jest tym bardziej odczuwalna, że są one bardziej obciążone podczas pracy. Wskutek tego niezbędne jest częstsze (a niekiedy ciągłe) czyszczenie kąpiel. W przeciwnym przypadku występują duże straty czasu na regenerację, a niekiedy dodatkowy wzrost kosztów wskutek konieczności wymiany drogich składników kąpiel.

Drugim bardzo ważnym czynnikiem są przerwy w czasie pracy kąpiel podstawowych spowodowane — przy obsłudze ręcznej — czynnościami pomocniczymi, których czas nie jest pokryty czasem operacji podstawowej. Przy kąpielach konwencjonalnych wskutek stosunkowo długiego czasu operacji osadzania powłoki galwanicznej udział czasu przerw na czynności pomocnicze jest niewielki. Natomiast w kąpielach nowoczesnych im większa jest gęstość prądu, tym krótszy jest czas ekspozycji i tym większy jest udział czasów pomocniczych, powodując przy pracy z przerwami znaczne skrócenie efektywnego czasu pracy (tym większe, im większa jest gęstość prądu) i spadek produktywności. W celu uniknięcia tego zjawiska niezbędne jest takie zorganizowanie obsługi ręcznej, aby proces w wannie podstawowej odbywał się bez przerw przy stałym pełnym wsadzie.

Charakterystyka wpływu poszczególnych czynników produkcji na jednostkowy koszt technologiczny wytwarzania powłok galwanicznych

Jednostkowy koszt technologiczny całego ciągu produkcyjnego wytwarzającego powłokę galwaniczną można przedstawić w postaci sumy trzech grup wielkości

$$K = A + Bd + \frac{1}{W}D, \text{ zł/m}^2 \quad (25)$$

gdzie: A , B i D — odpowiednie współczynniki zależne od parametrów i warunków technicznych procesu produkcyjnego; d — średnia grubość powłoki; W — produktywność ciągu technologicznego, odpowiadająca produktywności operacji podstawowej wytwarzania powłoki; produktywność określa powierzchnię powłoki (m^2) na jednostkę czasu pracy (h) i na jednostkę objętości kąpeli podstawowej (l).

Na koszty grupy A składają się koszty wynoszenia kąpeli podstawowej i pomocniczych oraz koszty zawieszek i chemikaliów do obróbki ścieków. Koszty grupy A są w przybliżeniu stałe i niezależne ani od grubości powłoki, ani od produktywności urządzeń.

Udział kosztów grupy A w sumie kosztów technologicznych jest na ogół niewielki. Rosną one jednak znacznie przy wprowadzeniu nowoczesnych technologii (kąpeli) wraz z większą wartością (ceną) składników kąpeli i wzrostem jednostkowego kosztu zawieszek (muszą one spełniać znacznie większe wymagania niż przy technologiach konwencjonalnych, co podwyższa koszt ich wykonania). W związku z tym szczególnego znaczenia dla obniżenia kosztów produkcji nabiera zmniejszanie ilości wynoszonej kąpeli (rozd. 24A), wprowadzanie różnych metod odzysku składników kąpeli oraz rentowna konserwacja zawieszek.

Najczęściej odzysk jest związany z dodatkowymi kosztami wprowadzania odpowiedniego układu odzyskowego. Koszty te powinny być niższe niż efekty osiągnięte z odzysku. Do efektów tych należy również zaliczyć zmniejszenie nakładów na obróbkę ścieków.

Jednym ze sposobów zmniejszenia tej grupy kosztów i znacznej oszczędności materiałów jest coraz powszechniejsze wprowadzanie kąpeli niskostężeniowych.

Jednym z istotnych czynników wpływających na kształtowanie się kosztów technologicznych jest liczba operacji w ciągu technologicznym. W zasadzie każda operacja wymaga urządzenia i powierzchni produkcyjnej,

a więc wiąże się z nakładami inwestycyjnymi i niekiedy konieczne są dodatkowe operacje, np. płukanie, co zwiększa rozmiar i koszty obróbki ścieków. W związku z tym z punktu widzenia ekonomiki wytwarzania należy dążyć przy ustalaniu przebiegu procesu technologicznego do jak najmniejszej liczby operacji.

Znaczne wydłużenie ciągu technologicznego przez zwiększenie liczby operacji występuje szczególnie przy osadzaniu powłok wielowarstwowych, które mają na celu zmniejszenie zużycia droższych metali lub zwiększenie odporności powłok na korozję. Przy wprowadzaniu technologii osadzania powłok wielowarstwowych niezbędne jest przeprowadzenie ekonomicznego porównania z procesami technologicznymi prostszymi osadzania powłok jednowarstwowych choć grubszych, nawet z bardziej szlachetnego materiału. Niekiedy bowiem koszt wytworzenia grubszej jednowarstwowej powłoki dającej ten sam efekt użytkowy co powłoka wielowarstwowa może być niższy.

Na koszty grupy Bd składają się koszty zużycia anod, koszty regeneracji kąpeli, rozkładu cyjanków i dodatków blaskotwórczych oraz koszty energii zużytej do przeprowadzenia elektrolizy. Koszty grupy Bd są zmienne, proporcjonalne do grubości powłoki, lecz niezależne od produktywności urządzeń. Jest to na ogół grupa kosztów największa z wyjątkiem osadzania powłok cienkich, szczególnie tanich anod i przy braku dodatków blaskotwórczych (kąpiele konwencjonalne). Wręcz ze wzrostem grubości powłoki szybko rosną koszty anod, dodatków blaskotwórczych, regeneracji kąpeli i energii potrzebnej do przeprowadzenia elektrolizy, tak że grupa ta staje się podstawową częścią kosztów technologicznych. Poważne znaczenie mogą osiągnąć niekiedy również koszty rozkładu cyjanków kąpeli. Na obniżkę kosztów tej grupy wpływa

1) zmniejszenie zużycia anod (a więc i energii zużytej do elektrolizy) przez wyeliminowanie operacji polerowania mechanicznego (tj. stosowanie kąpeli z połykiem), wprowadzenie izolacji zawieszek, uzyskanie możliwie równomiernej grubości powłoki wskutek zastosowania prawidłowej budowy zawieszek i właściwego położenia wyrobów podczas procesu osadzania powłoki;

2) wprowadzenie kąpeli o dużej trwałości i żywotności, niewymagających częstej regeneracji;

3) wprowadzenie kąpeli bezcyankowych (wpływa to również na obniżkę kosztów obróbki ścieków);

4) wprowadzenie kąpeli o wysokiej wydajności prądowej;

5) zastosowanie tanich dodatków blaskotwórczych.

Należy zauważyć, że zastosowanie dodatków blaskotwórczych nie tylko obniża zużycie anod i eliminuje polerowanie mechaniczne, lecz również zbyteczne są dodatkowe operacje związane z polerowaniem (demontaż i montaż zawieszek, odtłuszczenie, trawienie) oraz w konsekwencji powoduje także obniżenie kosztów obróbki ścieków.

Na koszty grupy *D/W* składają się koszty robocizny procesu galwanicznego i obróbki ścieków, koszty amortyzacji środków trwałych (urządzeń i powierzchni produkcyjnych), koszty energii napędu urządzeń i ogrzewania oraz koszty strat kąpeli wskutek wentylacji. Koszty *D/W* są zmienne i odwrotnie proporcjonalne do produktywności urządzeń. Wielkość ich przede wszystkim zależy od produktywności kąpeli podstawowej. Przy niskiej produktywności (kąpeli konwencjonalne) koszty tej grupy są względnie wysokie i przekraczają niekiedy wysokość kosztów uprzednio omówionych. Powodem tego są wysokie koszty robocizny wskutek nie tylko niskiej wydajności siły roboczej, lecz również braku możliwości prawidłowego wykorzystania czasu pracy. Również pomimo tanich i prostych urządzeń stosowanych przy kąpielach konwencjonalnych ich koszty amortyzacji przypadających na niewielką produkcję są stosunkowo znaczne. Tym bardziej nie należy stosować do kąpeli konwencjonalnych drogiego (zmechanizowanych) urządzeń, które niewykorzystane w sposób właściwy zwiększają jedynie koszty produkcji.

Podstawowym warunkiem obniżki tej grupy kosztów jest wzrost produktywności kąpeli. Wraz ze wzrostem produktywności koszty tej grupy szybko maleją i przy wysokiej produktywności stają się w stosunku do grupy kosztów *Bd* niewielkie.

Wraz z wprowadzeniem nowoczesnych kąpeli — o dopuszczalnym wysokim obciążeniu prądowym — wzrasta produktywność, a zatem występuje lepsze wykorzystanie środków trwałych, co ma zasadnicze znaczenie przy wprowadzaniu nowoczesnych zmechanizowanych lub zautomatyzowanych urządzeń produkcyjnych.

Tak więc wprowadzanie nowoczesnych droższych urządzeń powinno być uwarunkowane zastosowaniem kąpeli gwarantujących wysoką produktywność tych urządzeń.

Wraz ze wzrostem produktywności kąpeli, a więc przy lepszym wykorzystaniu urzą-

dzeń produkcyjnych, występuje wzrost wydajności pracy siły roboczej oraz lepsze wykorzystanie jej czasu pracy, co wpływa również na znaczne obniżenie kosztów produkcji.

Ekonomiczne aspekty wprowadzenia automatyzacji procesów galwanotechnicznych

Wprowadzeniu automatów do produkcji powinna towarzyszyć ocena celowości ekonomicznej ich zastosowania. Do głównych mierników oceny zalicza się *jednostkowy koszt wytwarzania powłoki, kapitałochłonność produkcji i wydajność pracy*.

Ze względu na różnorodność występujących w przemyśle zadań produkcyjnych i struktur ciągów technologicznych nie jest możliwe ustalenie normatywnych lub granicznych wartości mierników ekonomicznych pracy automatów. Tak więc przy doborze automatu do danych warunków produkcyjnych niezbędne jest przeprowadzenie porównawczej oceny możliwych wariantów mechanizacji czy automatyzacji produkcji w celu wybrania najbardziej korzystnego rozwiązania.

Krótko omówiono główne czynniki określające kształtowanie się wymienionych uprzednio mierników ekonomicznych w przypadku wprowadzania automatyzacji bądź mechanizacji procesów galwanotechnicznych.

Jednostkowe koszty wytwarzania

Podstawowym warunkiem wprowadzenia automatyzacji (mechanizacji) jest uzyskanie nie tylko oszczędności w kosztach robocizny, lecz również obniżenie lub choćby utrzymanie jednostkowych kosztów amortyzacji drogiego urządzeń zautomatyzowanych (zmechanizowanych) na poziomie kosztów amortyzacji urządzeń konwencjonalnych (o obsłudze ręcznej). W tym celu musi być zapewniona wysoka produktywność urządzeń, dostatecznie duża skala produkcji, dostateczna specjalizacja urządzeń, niezawodność pracy urządzeń.

Warunkiem uzyskania wysokiej produktywności urządzeń jest zastosowanie w nich nowoczesnych kąpeli o dużym obciążeniu prądowym. Poza tym niezbędne jest dokładne zharmonizowanie przepustowości wszystkich ogniw (stanowisk) linii produkcyjnej. W przeciwnym przypadku wystąpią „wąskie gardła”, które obniżają zdolność produkcyjną automatu jako całości.

Wpływy pozostałych czynników, tj. skali produkcji, specjalizacji urządzeń i niezawodności pracy, wiążą się ze sobą.

Wskutek wymaganej dużej niezawodności pracy występuje często tendencja do zani-

zania parametrów pracy i zmniejszenia obciążenia kąpielii. Szczególnie w przypadku dużych automatów wraz ze zwiększeniem się wymiarów urządzeń wzrastają ich obciążenia mechaniczne i elektryczne; utrzymanie ich w ruchu bezawaryjnym jest znacznie trudniejsze. Wymaga to bowiem bardziej ścisłego przestrzegania dyscypliny technologicznej. Wprawdzie większe automaty wymagają mniejszej powierzchni produkcyjnej galwanizerni i mniej licznej załogi niż równa im pod względem produkcyjnym liczba mniejszych automatów, to jednak z punktu widzenia niezawodności pracy i możliwości większych obciążeń, a więc i mniejszych strat w przypadku przestojów awaryjnych, w licznych przypadkach mniejsze automaty okazują się bardziej korzystne i w sumie — bardziej produktywne.

Zaletą mniejszych automatów jest również możliwość ich większej specjalizacji, tj. lepszego dostosowania do ograniczonego asortymentu części, co również korzystnie wpływa na ich wykorzystanie zarówno pod względem przestrzeni roboczej automatu, jak i dysponowanego czasu pracy.

Przy doborze automatu do zadania produkcyjnego niezbędne jest dostosowanie wymiarów automatu do specyfiki wyrobów i do wielkości programu produkcyjnego. Nieodpowiedni dobór, np. zbyt dużego automatu lub o budowie niedostosowanej do struktury procesu technologicznego, prowadzi z konieczności do zmiany parametrów pracy, obniżenia obciążenia kąpielii podstawowych i pomocniczych, powodując w konsekwencji obniżenie zdolności produkcyjnej całego automatu i gwałtowny wzrost kosztów produkcji. Szczególnie — instalowanie zbyt dużych automatów o zaniżonych wartościach parametrów pracy mijają się z celem.

Kapitałochłonność produkcji

We wskaźniku kapitałochłonności są zawarte dwa czynniki, tj. stopień ekstensywnego i stopień intensywnego wykorzystania automatu.

Stopień ekstensywnego wykorzystania czasu pracy określa w jakiej mierze będzie wykorzystany dysponowany fundusz czasu pracy. Wchodzą tu w grę takie czynniki, jak zmianowość, system konserwacji i utrzymania automatu oraz oczyszczania i regeneracji jego

kąpielii, organizacja przebiegu produkcji oraz straty czasu z przyczyn organizacyjno-awaryjnych.

Stopień intensywności wykorzystania urządzeń automatu jest określany jego rzeczywistą produktywnością godzinową, która przede wszystkim, jak już wspomniano, zależy od obciążenia prądowego kąpielii podstawowej (w tym również od wielkości jednostkowego wsadu) oraz od stopnia scharmonizowania operacji w linii, co wiąże się z taktem linii i liczbą programów produkcyjnych realizowanych w automacie.

Należy zauważyć, że zbyt zróżnicowany pod względem wymiarów i kształtu zestaw obrabianych części w jednym automacie prowadzi najczęściej do zaniżenia wsadu jednostkowego, co obniża produktywność automatu i powoduje wzrost kapitałochłonności produkcji.

Wreszcie właściwe scharmonizowanie przepustowości poszczególnych operacji znajdujących się w ciągu technologicznym zapobiega przed nadmierną i nieuzasadnioną rozbudową poszczególnych ogniw automatu.

Wydajność pracy

Wraz z wprowadzeniem mechanizacji czy automatyzacji wzrasta znacznie wydajność pracy personelu obsługującego linię produkcyjną. Należy jednak uwzględnić, że wraz z mechanizacją, a szczególnie z automatyzacją, wzrasta liczba personelu zaplecza technicznego, tj. liczba pracowników potrzebnych do konserwacji, regulacji i nadzoru, co w efekcie powoduje, że w ostatecznym rachunku wzrost wydajności pracy nie jest tak wielki, jak by się tego należało spodziewać.

Literatura

1. Вахвалов Г. Т., Биркган А. Н., Лабутич В. П.: Справочник гальваностегия. Москва. Машиностроение, 1954.
2. Gaida B.: Kalkulation in der Galvanotechnik. Saalgau/Württemberg (RFN). Eugen G. Leuze-Verlag 1958.
3. Instrukcja nr 67—69. Obliczanie efektywności ekonomicznej podstawowych operacji procesów galwanicznych. Warszawa. IMP 1969.
4. Prusak J.: *Prace IMP* 1967, 55, 2—8.
5. *Galvanotechnik* 1968, 59 (5) 349—442.
6. Prusak J.: *Biul. IMP* 1968 (6) 1—10.
7. Svoboda: *Metal Finishing* 1975, 28 (8) 23—27.
8. Stietler W.: *Galvanotechnik* 1979, 70 (9) 846—850.
9. Schulze G. C.: *Galvanotechnik* 1980, 71 (4) 335—345.

Bezpieczeństwo i higiena pracy

doc. dr Zdzisław Kolanko

a Wstęp	674
b. Informacje ogólne	674
c. Ogólne zalecenia dotyczące gospodarowania truciznami	676
d. Uwagi dotyczące pracy w galwanizerni	677
e. Ratowanie zatrutych cyjankami	677
Zabiegi wykonywane przez przypadkowego ratownika	677
Zabiegi wykonywane przez pielęgniarkę	677
Zabiegi stosowane przez lekarza	678
Literatura	679

a. Wstęp

Przestrzeganie przepisów bhp oraz zaznajomienie się z podstawowymi zasadami udzielania pierwszej pomocy należy do obowiązków każdego pracownika galwanizerni, stale wystawionego na zagrożenia typu chemicznego, mechanicznego, elektrycznego itd. Zagrożenia te można zmniejszyć do minimum, wiedząc na czym polega szkodliwość poszczególnych czynników i zachowując należyłą ostrożność, a w razie wypadku — przez szybkie i umiejętne udzielenie poszkodowanemu pierwszej pomocy. O zdrowiu lub nawet życiu poszkodowanego decydują niekiedy sekundy oraz spokój, rozważa i opanowanie ratownika.

Należy pamiętać, że doraźna pierwsza pomoc bywa zazwyczaj niefachowa, dlatego też do cięższego wypadku należy równocześnie wzywać lekarza lub pogotowie ratunkowe. Również po udzieleniu pierwszej pomocy, pozornie wystarczającej, konieczne jest możliwie szybkie skierowanie poszkodowanego do lekarza specjalisty.

b. Informacje ogólne

Personel. Ze względów bezpieczeństwa w galwanizerni mogą być zatrudnione osoby wyłącznie pełnoletnie.

Szkolenie. Pracownicy galwanizerni muszą być przeszkoleni w zakresie znajomości zasad bhp i ochrony przeciwpożarowej, a niezależnie od tego powinni przechodzić okresowo krótkie szkolenia o zasadach bhp, potwierdzone własnoręcznym podpisem i datą w książce instruktażowej.

Badania stanu zdrowia. Pracowników galwanizerni należy poddawać okresowym, kontrolnym badaniom lekarskim łącznie z badaniami dodatkowymi; zdjęciem rentgenowskim narządów klatki piersiowej, badaniem morfologii krwi, analizą moczu i próbami wątrobowymi. Jeżeli lekarz stwierdzi początkowe objawy zatrucia, należy na jego zalecenie danego pracownika skierować okresowo lub na stałe do innej mniej szkodliwej pracy.

Odpowiedzialność. Niezależnie od odpowiedzialności bezpośredniego sprawcy wypadku (nawet samego poszkodowanego) jego przełożeni mogą być pociągnięci do odpowiedzialności za brak nadzoru. Często kontrole oraz odpowiedni system nagradzania i karania przyczyniają się do poprawy stanu bhp w zakładzie.

Pomieszczenia galwanizerni powinny odpowiadać normom przewidzianym dla prowadzonych tam procesów (powierzchnia, wyso-

kość, liczba personelu, oświetlenie naturalne i sztuczne, należyta wymiana powietrza w ciągu godziny itp.). Dostęp do wszystkich urządzeń, zwłaszcza wyłączników awaryjnych, powinien być swobodny — *nie wolno niczym zastawiać przejść!* Ważniejsze punkty, jak wanny cyjankowe i główne wyłączniki siły, światła, gazu, wody, sprężonego powietrza oraz stanowiska sprzętu przeciwpożarowego itp. muszą być oznakowane w sposób trwały i widoczny z daleka.

Sufit i ściany galwanizerni powinny być gładkie, o jasnej barwie, nieprzyczepne dla kurzu i łatwo zmywalne, podłoga zaś — niepodatna na wpływy chemiczne i mechaniczne, bez szpar, wodooporna i łatwa do zmywania. Pomosty lub kratki muszą być naprawiane na bieżąco. Systemy ogrzewania i wentylacji: nawiewna i wywiewna powinny zapewniać odpowiednie warunki klimatyczne — właściwą temperaturę, wilgotność i spokojny (bez przeciągów) ruch powietrza. Wanny, których opary odznaczają się szczególną szkodliwością, muszą być dodatkowo zaopatrzone w pokrywę i wyciągi szczelinowe wokół krawędzi.

Z pomieszczenia należy bezwzględnie usunąć wszystkie zbędne przedmioty i urządzenia nie pracujące, a ilość materiałów (surwoców, odczynników) mogących stanowić potencjalne niebezpieczeństwo zmniejszyć do minimum.

Ciąg ścieków cyjankowych powinien być odgradzony od ciągu ścieków kwaśnych betonowym progiem o wysokości 8—10 cm; w razie ewentualnego uszkodzenia balonu lub wanny, unieważni to przelanie się ich zawartości do niewłaściwych przewodów ściekowych.

Kratki ściekowe wszystkich ciągów powinny być w pełni sprawne, aby zapewniać swobodny przepływ.

W pobliżu drzwi wejściowych powinny znajdować się gaśnice oraz szafki z odpowiednią liczbą masek różnych rozmiarów, pochłaniaczy różnych typów i ewentualnie także z aparatem tlenowym. Sprzęt nie używany powinien być należycie konserwowany, zawsze sprawny, czysty, a pochłaniacze obustronnie zabezpieczone gumowymi zatyczkami. Pochłaniacz bez pomybły należy uważać za zużyty i trzeba go w szafce natychmiast zastąpić nowym. Większość pochłaniaczy działa skutecznie najwyżej 15—20 min; czas ich składowania jest również ograniczony. Maski należy okresowo — *po użyciu zaś obowiązkowo* — dezynfekować, przecierając je wewnątrz zwitkiem waty nasyczonej spirytusem.

Praca w masce dodatkowo obciąża organizm, toteż należy jej używać wyłącznie w przypadkach technicznie uzasadnionych. Przy czynnościach stwarzających szczególne zagrożenie należy pracować w masce połączonej z aparatem tlenowym.

Tablica 33-1. Apteczka pierwszej pomocy dla ratowania zatrutych cyjankami

Adrenalini 0,1-proc. 1 ml (adrenalina)	5 amp.
Amylium nitrosus 0,5 ml (azotan amylu)	10 amp.
Amylium nitrosus w pigułkach	5 opak.
Aqua destilata pro inject. 20 ml (woda destylowana)	10 amp.
Carbo medicinalis in subst. (węgiel lekarski)	500 g
Cardiamidum 25-proc. 1,5 ml (kardiamid)	5 amp.
Coffeinum natrium benzoicum 0,2 ml (kofeino-sodowy benzoetan)	5 amp.
Ephedrinum hydrochloricum 0,025-proc. 1 ml (chlorowodorek efedryny)	5 amp.
Glukoza 20-proc. 10 ml	3 amp.
Kallium hypermanganicum in subst. (nadmanganian potasu)	3 opak. po 3,0g
Kwas borny	5 opak.
Lobelinum hydrochloricum 0,01 ml (chlorowodorek lobeliny)	5 amp.
Natrium bicarbonicum in subst. (wodorowęglan sodu)	5 opak. po 2 g
Narium nitrosus 2-proc. 1 ml (azotan sodu)	20 amp.
Natrium thiosulfuricum in subst. (tiosiarczan sodu)	10 opak. po 10,0 g
Natrium thiosulfuricum 30-proc. 50 ml	5 amp.
Gaza higroskopijna wyjałowiona 1/4 × 1m	2 opak.
Wata higroskopijna opatrunkowa	1 opak. po 10,0 g
Przylepiec	2 opak.
Aparat do sztucznego oddychania typu AMBU	1 szt.
Językotrzymacz	1 szt.
Lejek z plastiku o średnicy 10 cm	1 szt.
Nożyczki	1 szt.
Paratus do strzykawki 20 cm	6 szt.
Probówka ze szczelnym zamknięciem	5 szt.
Rękawice gumowe	1 para
Strzykawki 20, 10, 5 ml z igłami	po 2 szt.
Szklanka	1 szt.
Zacisk na rękę (rurka gumowa)	1 szt.
Zgłębnik żołądkowy gruby	1 szt.

W wyraźnie oznaczonej szafce powinna znajdować się walizeczka pierwszej pomocy zawierająca przede wszystkim sprzęt i odczynniki do ratowania zatrutych cyjankami (tabl. 33-1). Szafki i walizeczki nie należy zamykać na klucz, tylko plombować skrawkiem papieru lub łatwym do zerwania sznurkiem lub nitką.

Magazyny. Ponieważ w obrębie galwanizerni nie wolno gromadzić materiałów pomoc-

nicznych, nie będących bezpośrednio w użyciu, muszą być więc dwa magazyny:

1. Magazyn ogólny, gdzie przechowuje się odpowiednio ułożone, pogrupowane i zabezpieczone, zapasowe części lub urządzenia, materiały pomocnicze (wieszaki, anody, druty itp.) oraz resztki surowców — kwasy, tri, NaOH, Na₂CO₃ itp. Chemikalia należy pobierać z magazynu głównego wyłącznie w ilościach, potrzebnych do natychmiastowego zużycia — do jednorazowej kąpeli.

2. Magazyn trucizn, takich jak cyjanki, związki arsenu, rtęci itp. Trucizny należy przechowywać w szczelnie zamkniętych i wyraźnie oznakowanych pojemnikach. Substancje trujące wymagają specjalnego pomieszczenia o ścianach wyłożonych kafelkami, łatwej do zamykania podłozie, zaopatrzonego w wentylator nawiewny oraz drzwi o dwu różnych zamknięciach. Jeden komplet kluczy ma u siebie osoba godna zaufania, odpowiedzialna za magazyn, pozostałe zaplombowane w woreczku, składa się w depozycy w kasie przedsiębiorstwa lub na wartowni. Drzwi po zamknięciu, powinny być opatrzone plombą metalową lub niepowtarzalnym odciskiem na plastelinie.

c. Ogólne zalecenia dotyczące gospodarowania truciznami

1. Trucizny pobierają z magazynu zawsze dwie upoważnione osoby.

2. Przed wejściem do podręcznego magazynu trucizn na 5—10 min. należy uruchomić wyciąg, który jest czynny przez cały czas przebywania pracownika w magazynie.

3. Wszystkie czynności z cyjankami (*unikaj rozpylania!*) wykonuje się w masce lub w zabezpieczającej usta maseczce przygotowanej z kilku warstw gazy; maseczkę po zakończeniu operacji należy zniszczyć. Pożądane jest, aby posługiwać się cyjankami w postaci granulowanej, unikając postaci pylistych.

4. Trucizny należy pobierać wyłącznie w ilości niezbędnej dla danego procesu i natychmiast sporządzać z nich odpowiednie kąpiele.

5. Przekazywanie trucizn odbywa się bezpośrednio po pobraniu za pokwitowaniem w książce ścisłego zarachowania. Ze względów technicznych korzystne jest prowadzenie w książce rubryki *waga brutto*, co umożliwia natychmiastową kontrolę.

W magazynie cyjanków nie wolno, nawet przejściowo, składować żadnych kwasów! Ściek z tego magazynu powinien być podłączony do ścieków cyjankowych, a ściany i podłogę okresowo należy zmywać obficie strumieniem wody.

Pomieszczenia socjalne. Pracownicy galwanizerni powinni mieć do dyspozycji pomieszczenia do przebierania się, mycia, spożywania posiłków i odpoczywania podczas przerw w pracy. W jadalni wolno palić papierosy, natomiast w każdym innym pomieszczeniu galwanizerni spożywanie posiłków i palenie jest niedopuszczalne. Ze względu na charakter pracy szlifarzy, polerowników i galwanizerów w pomieszczeniach socjalnych powinny znajdować się szafki do zmiany ubrań, ciepła i zimna woda, ewentualnie natryski oraz szotki do rąk, mydło, szcoteczki, pasta do zębów itp. Każdy pracownik powinien otrzymywać mydło, krem i środki zabezpieczające skórę rąk.

Przygotowywanie kąpeli. Sporządzanie i obsługa kąpeli normowane są w zasadzie procesem technologicznym, zawsze jednak obowiązują pewne ogólne reguły, o których należy pamiętać.

Kąpiele cyjankowe. Ze względu na możliwość zatrucia przez drogi oddechowe i skórę (zwłaszcza skaleczoną) sporządzanie i obsługa kąpeli cyjankowych wymagają nadzwyczajnej ostrożności. Do kąpeli używa się cyjanku krystalicznego lub granulowanego. Wszelkie operacje wykonywać należy pod sprawnie działającym wyciągiem, w masce, w odzieży ochronnej, w rękawicach, okularach itp. Cyjanek wprowadza się do wanny dopiero po osiągnięciu pH > 8, co zapobiega wydzielaniu się HCN w wyniku hydrolizy. Cyjanowodor jest kwasem słabym i łatwo lotnym; wypiera go nawet CO₂ zawarty w powietrzu

$$2\text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}\uparrow$$

Toksyczność HCN jest wielokrotnie silniejsza od toksyczności jego soli. Dlatego też wanny nie pracujące powinny być przykryte szczelnymi pokrywami, te zaś zdejmowane dopiero po 5—10 min od uruchomienia wyciągu. Kąpiele cyjankowe należy zabezpieczać przed niewłaściwym ich wykorzystaniem. Resztki anod z kąpeli cyjankowych po bardzo dokładnym oczyszczeniu na mokro i wypłukaniu przekazują się do dalszej obróbki. O właściwej pracy kąpeli cyjankowych świadczy niewyczuwanie zapachu gorzkich migdałów po wejściu do galwanizerni.

Kąpiele kwaśne. Roztwory wodne kwasów sporządza się zawsze wlewając kwas do wody — *nigdy przeciwnie!* Jeżeli roztwór jest mieszaniną kwasów, wlewa się je w kolejności wzrastających gęstości. Opary niektórych kwasów lub produkty ich rozkładu drażnią drogi oddechowe i błony śluzowe, powodują oparzenia chemiczne ciała oraz wywierają silne działanie korozyjne na aparaturę.

d. Uwagi dotyczące pracy w galwanizerni

1. Nieprawidłowe funkcjonowanie instalacji wyciągowej lub jej awaria w czasie pracy wymagają natychmiastowego zatrzymania cyklu produkcyjnego. Co pewien czas należy czyszczać przewody i szczeliny wyciągów, zwracając uwagę, aby usuwane zanieczyszczenia nie dostawały się do kąpeli.

2. Filtrację lub przelewanie kąpeli (zwłaszcza cyjankowych) należy przeprowadzać przy sprawnie działającym wyciągu.

3. Anody i szyny prądowe bezwzględnie należy oczyszczać jedynie na mokro. Krawędzie i boki wanien trzeba kilka razy w ciągu zmiany przecierać mokrą ścierką — inną wanny z kąpielami cyjankowymi, a inną z kąpielami kwaśnymi.

4. Podczas przerw w pracy wanny powinny być przykryte pokrywami.

5. Wsad należy wprowadzać i wyjmować powoli, aby nie powodować rozprysku kąpeli lub gwałtownego wypychania powietrza z kieszeni części silnie profilowanych. Części takie powinny być dokładnie płukane przy obróbce kwaśnej i cyjankalicznej, niezależnie od kolejności obróbki. Również bardzo dokładnie należy płukać części przed suszeniem po obróbce w kąpeli cyjankowej.

6. Ścieki wolno spuszczać z komór neutralizacyjnych dopiero po dokładnym ich zobojętnieniu, komisyjnej kontroli i spisaniu protokołu w książce analiz kontrolnych.

7. Korektę kąpeli przeprowadza jedynie pracownik do tego upoważniony, zapisując każdorazowo w książce kontrolnej kiedy, jakimi składnikami i w jakich ilościach kąpiel uzupełniano.

8. Obowiązkiem personelu jest skrupulatne przestrzeganie czystości osobistej (częste mycie rąk, natryski itp.), utrzymywanie czystości miejsca pracy (splukiwanie podłóg, ścian, przecieranie mokrą ścierką szyn prądowych, wanien itp.), używanie ubrań ochronnych i środków ochrony osobistej (rękawic, okularów itp.). Nie wolno ubrań roboczych zabierać poza teren galwanizerni. Pracownicy z okaleczeniami skóry nie mogą pracować z cyjankami.

e. Ratowanie zatrutych cyjankami

Przeciętna dawka śmiertelna dla człowieka ważącego ok. 70 kg wynosi 0,2 g KCN; indywidualne różnice wrażliwości poszczególnych osób są niewielkie. Cyjano-wodór działa wielokrotnie szybciej niż jego sole!

Ze względu na to, że cyjanki charakteryzuje wyjątkowo wysoka toksyczność, że nie każdy lekarz jest toksykologiem, że ratowanie zatrutych cyjankami wymaga wielkiego pośpiechu i specjalnych zabiegów oraz, że los zatrutego rozstrzyga się w pierwszych 30 min akcji ratowniczej, środki lecznicze muszą być skompletowane i przygotowane do natychmiastowego użycia. Na wewnętrznej stronie apteczki (walizeczki) zawierającej pełny zestaw środków do ratowania zatrutych cyjankami należy przykleić instrukcję. Kopię instrukcji powinien posiadać lekarz zakładowy.

Zabiegi wykonywane przez przypadkowego ratownika

1. Wezwać lekarza lub pielęgniarkę, telefon..., pokój nr ...

2. Wezwać Pogotowie Ratunkowe, telefon ... znajdujący się w pokoju nr ...

3. Przenieść zatrutego do ciepłego pomieszczenia, wolnego od pyłu cyjanków i cyjanowodoru, zdjąć (w rękawiczkach) skażone części odzieży, przykryć zatrutego kocem i nie poruszać bez koniecznej potrzeby.

4. Przynieść środki ratownicze i butlę z tlenem z pokoju nr ...

5. Nasycić watę roztworem *amylum nitrosom* z ampułki i trzymać ją pod nosem poszkodowanego przez 20—30 s, zabieg powtarzać co 2 min.

6. W razie zatrzymania oddechu natychmiast rozpocząć sztuczne oddychanie i prowadzić je tak długo, aż chory zacznie samodzielnie oddychać lub do przybycia lekarza.

7. Jeśli chory ma sztuczną szczękę, należy ją usunąć, przytrzymać język pętlą (z bandaża, chusteczki lub sznurka), aby się nie zapadał w głąb; z twarzy zmyć wodą ewentualne resztki cyjanków i wymiociny.

8. Jeśli chory jest przytomny, można mu podać wodę do przepłukania ust oraz do połknięcia 2—3 pigułki azotynu amyłowego (*amylum nitrosom*), jeśli wymiotuje — głowę jego odwrócić na bok, aby wymiociny wpływały na zewnątrz.

9. W przypadku podrażnienia oczu przemywać je 2-proc. roztworem *natrii bicarbonici*.

10. Przygotować zestaw do płukania żołądka.

Zabiegi wykonywane przez pielęgniarkę

1. Przygotować dla lekarza *natrium nitrosom* (0,3) w strzykawce oraz zacisk na rękę (do iniekcji dożylnnej).

2. Samodzielnie wstrzykiwać podskórnice — kolejno po 1 ampułce

a) *coffeinum natrium benzoicum* 0,2

b) *lobellinum hydrochloricum* 0,01

c) *cardiamidum* 25-proc.

3. Jeżeli zatruty oddycha samoistnie lub prowadzone jest sztuczne oddychanie aparatem AMBU, podawać do wdychania, *amylum nitrosus* co 2 min przez ok. 30 s.

4. Jeżeli zatrucie nastąpiło przez wypicie roztworu lub połknięcie cyjanku, należy wywołać wymioty przez drażnienie gardła palcami.

5. Zastosować płukanie żołądka — najpierw roztworem *kaliu hypermanganici* 1:3000 lub 3-proc. wodą utlenioną, a następnie 0,5-proc. roztworem *natrii thiosulfurici*. Roztwory bardziej stężone mogą działać żrąco. Płukać aż popłuczyny stracą zapach gorzkich migdałów.

6. Przygotować aparat do mierzenia ciśnienia krwi. Przygotować dla lekarza strzykawkę i leki, a gdy lekarz przybędzie, udzielić wymaganej pomocy.

Uwaga! Jeśli chory znajduje się w ciężkim stanie, a w ciągu 5 min nie ma pomocy lekarskiej, zabiegi przewidziane dla lekarza może wykonywać ściśle wg instrukcji pielęgniarki.

Zabiegi stosowane przez lekarza

1. Podać dożylnie 10 ml 3-proc. *natrii nitrosi*, mieszając z krwią i wstrzykując bardzo powoli z szybkością 2,5—5,0 ml/min (możliwość nagłego spadku ciśnienia krwi!). Sprawdzić ciśnienie i wstrzymać podawanie, jeśli ciśnienie skurczowe spadnie poniżej 80 mm Hg. W razie potrzeby dawkę można powtórzyć dwukrotnie w ciągu godziny.

2. Podać dożylnie do 25,0 *natrii thiosulfurici* ostrożnie (5 ml/min), aby roztwór nie dostał się poza żyłę. Sprawdzić ciśnienie.

3. W razie wystąpienia szoku azotynowego należy wykonać następujące zastrzyki:

a) *ephedrini hydrochlorici* podskórnie 1 amp. (0,025),

b) jeśli nie widać poprawy — 0,1-proc. adrenalinę podskórnie 0,5 ml, a jeśli nadal nie ma poprawy — dożylnie 0,1—0,15 ml adrenaliny w 10 ml 20-proc. glukozy, bardzo powoli wg obowiązujących przepisów.

4. Skontrolować, czy otoczenie i personel pomocniczy prawidłowo wykonują zalecenia.

5. W czasie wykonywania zastrzyków — w razie potrzeby i możliwości — kontynuować sztuczne oddychanie lub płukanie żołądka.

6. Chwilowe polepszenie stanu chorego jeszcze nie oznacza zupełnego powrotu do zdrowia.

7. Jeśli objawy zatrucia utrzymują się lub

pojawiają na nowo, powtórnie stosować *natrium nitrosus* i *natrium thiosulfuricum* w odstępach godzinnych (również profilaktycznie po ustąpieniu objawów).

8. Jeśli po podaniu azotynów powstaje i utrzymuje się sinoszare zabarwienie skóry, oprócz podawania tlenu należy wykonać transfuzję krwi (ewentualnie wymienną).

9. Chory powinien pozostawać pod opieką lekarską co najmniej przez 24 h. Transportując zatrutego do szpitala, należy zabrać ze sobą zestaw lekarstw do karetki pogotowia.

10. W celu przeprowadzenia ewentualnych badań chemicznych i ekspertyzy należy pobrać krew chorego do czystej probówki, a powierzchnię krwi zalać cienką warstwą oliwy.

Sztuczne oddychanie. Jeśli stan poszkodowanego wymaga zastosowania sztucznego oddychania, należy natychmiast — bez chwili zwłoki — przystąpić do tego zabiegu i prowadzić tak długo, aż poszkodowany odzyska oddech lub przybyły lekarz uzna kontynuowanie zabiegu za bezcelowe.

Najlepszy i najprostszy jest niewątpliwie system *usta-usta* lub *usta-nos*. W tym celu należy

a) po ułożeniu poszkodowanego na plecach, z głową maksymalnie odgiętą do tyłu (uniemożliwia podjęcie do ust chorego samej języka i odsłania dostępu do krtani) ratownik kładąc z boku na wysokości piersi poszkodowanego. Takie ułożenie pacjenta jest pierwszą czynnością ratownika przystępującego do wykonywania sztucznego oddychania; jeżeli samo odchylenie głowy ku tyłowi nie przywraca drożności dróg oddechowych, pomoc może wysunięcie żuchwy ku przodowi,

b) w fazie wdechu (chorego) ratownik przyłożywszy mocno usta do ust chorego sam robi wydech, wprowadzając powietrze do dróg oddechowych chorego, bez najmniejszego wysiłku i w tempie 10—12 razy na minutę; faza wydechu (chorego) następuje samorzutnie i w tym czasie ratownik, odrywając na chwilę usta, sam wykonuje wdech.

Jest to najskuteczniejsza metoda ratowania, ma jednak tę niedogodność, że zmusza do dotykania ustami osoby zupełnie obcej; można wykonywać sztuczne oddychanie, kładąc na ustach zatrutego chusteczkę lub gazę, ale ponieważ chodzi tu o ratowanie życia ludzkiego, wszelkie opory natury psychicznej i higienicznej powinny ustąpić wobec tak ważnego celu!

Sztuczny oddech należy prowadzić z częstością ok. 15 oddechów na minutę, synchronizując go z masażem serca tak, aby po każdym oddechu przypadło 4—5 ruchów masażu (nie

można równocześnie dokonywać wdechu i naciśku klatki piersiowej).

Zewnętrzny masaż serca. W razie zatrzymania się akcji serca, jedyną skuteczną metodą ratunku jest zewnętrzny masaż serca. Chorego układa się na plecach na twardym podłożu (na ziemi lub podłodze) i wykonując sztuczne oddychanie metodą *usta-usta* lub *usta-nos* jednocześnie obu rękami skrzyżowanymi płasko mocno i rytmicznie uciska okolice przy mostku zatrutego, powyżej lewego łuku żebrowego. Uciskać należy 60—70 razy na minutę i z taką siłą, aby było widać uginanie się dolnej części klatki piersiowej (mostek obniża się wtedy o ok. 3,5—4,0 cm). Po każdym kilkunastu naciskach należy mocno uderzyć pięścią okolice koniuszka serca; pobudza to mięsień sercowy do skurczów.

Uciskać trzeba na wysokości środkowej części mostka, ponieważ dolna jego część lub łuki żebrowe — zwłaszcza u dzieci i ludzi starszych — mogą ulec złamaniu i uszkodzić narządy wewnętrzne, a więc siła ucisku na mostek powinna uwzględniać wiek ratowanego. Zewnętrzny masaż serca wiąże się z bardzo dużym ryzykiem złamania jednego lub kilku żeber — podjęcie tego ryzyka jest jednak w pełni uzasadnione.

Zabiegi reanimacyjne powinny wykonywać dwie osoby — jedna z nich przeprowadza sztuczne oddychanie metodą *usta-usta*, a druga wykonuje zewnętrzny masaż serca; co pięć nacisków na serce należy robić przerwę na wykonanie jednego oddechu. Jeżeli zabieg ten wykonuje jeden człowiek należy wówczas robić na przemian kilka oddechów — kilkanaście nacisków na serce, powtarzając te czynności aż do skutku.

O zaprzestaniu akcji ratowniczej może zdecydować jedynie lekarz.

W literaturze bardziej szczegółowo są podane informacje dotyczące dróg przenikania

substancji szkodliwych do organizmu, mechanizmu działania toksycznego, objawów zatrucia (ostrego i przewlekłego), zapobiegania zatruciom oraz leczenia zatruc związkami stosowanymi w galwanotechnice [3, 4] — tabl. 33-2, 33-3.

Rozporządzenie (Dz.U. 11/75 poz. 65) dotyczące bhp przy elektrolitycznej obróbce powierzchni ujmuje warunki, jakim powinny odpowiadać pomieszczenia galwanizerni, urządzenia produkcyjne i technologie, wentylacja i neutralizacja ścieków, chemikalia oraz ochrona pracowników. Galwanizernie istniejące w dniu wejścia w życie rozporządzenia powinny być dostosowane najpóźniej do 31.XII. 1980 r. do wymagań w nim określonych.

Literatura

1. Boszkiewicz T., Lietz W.: Co robić? Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach. Warszawa. PZWL 1971.
2. Dettner H. W., Elze J.: Handbuch der Galvanotechnik. Bd. 3, München. Carl Hauser-Verlag 1969 s. 647—673.
3. Moeschlin S.: Zatrucia — Klinika i leczenie. Warszawa. PZWL 1960.
4. Mosur M. J.: Zatrucia zawodowe metalami przemysłowymi. Warszawa. Wyd. CRZZ 1966.
5. MPC — IMP: Instrukcja nr 05—59. Ratowanie osób zatrutych cyjankami. Warszawa 1959.
6. Rozporządzenie Ministra Przemysłu Maszynowego z dnia 25.III.1975 r. w sprawie bhp przy elektrolitycznej obróbce powierzchni (Dz.U. Nr 11/75, poz. 65).
7. Ustawy o BHP. Warszawa. Wyd. CRZZ 1968 (stan prawny na dzień 15.VII.1968).
8. Zbiór przepisów ochrony pracy. Warszawa. Wyd. CRZZ. T. 1. Prawna ochrona pracy (stan prawny na 15.I.1976); T. 2. Bezpieczeństwo i higiena pracy (stan prawny na 1.VII.1978); T. 3. Wypadki przy pracy i choroby zawodowe (stan prawny na 15.II.1977).
9. Kodeks pracy, przepisy wprowadzające oraz przepisy wykonawcze i związkowe. Warszawa. Wyd. Praw. 1975.

Tablica 33-2. Wypadki — ogólnie

Rodzaj wypadku	Zapobieganie	Pierwsza pomoc
1	2	3
Omdlenie		poszkodowanego ułożyć na ziemi, rozpiąć wszelkie uciskające części odzieży, nogi unieść w górę, twarz i piersi skrapiać zimną wodą lub lekko uderzać mokrym, zimnym ręcznikiem; twarz biała — głowę ułożyć poniżej, twarz czerwona — powyżej tułowia
Urazy mechaniczne ciała i zranienia	odpowiednie oprzyrządowanie procesów technologicznych, należyte oświetlenie i porządek wokół stanowiska pracy	zatarowanie krwi dostępnymi sposobami; ligniny lub waty nie kłaść na ranę bezpośrednio, lecz przez warstwę gazy; krwotok tętniczy — krew jasno czerwona wypływa silnym pulsującym strumieniem; krwotok żylny — krew ciemno czerwona wycieka powoli; w obu przypadkach nałożyć silnie uciskający opatrunek, na kończynach opaskę zaciskającą (między raną a sercem); zapewnić szybko fachową pomoc lekarską; przy złamaniach unieruchomić kończyny przez bandażowanie z deseczką lub prętami; chronić przed zanieczyszczeniem ran cyjankami
Porażenie prądem elektrycznym	ogólna ostrożność; utrzymywanie instalacji elektrycznej i urządzeń we właściwym stanie bez podłączeń prowizorycznych	wyłączyć prąd lub uwolnić porażonego od przewodnika za pomocą izolowanego (suchego) przedmiotu; porozpiąć odzież i do przybycia lekarza stosować sztuczne oddychanie, ewentualnie równocześnie z zewnętrznym masażem serca (str. 679)
Oparzenia termiczne	ogólna ostrożność	obnażyć oparzone miejsca (ewentualnie rozciąć odzież i obuwie), poleć je spirytem i przykryć płatkami jałowej gazy; ułożyć oparzonego wygodnie i podawać dużo ciepłych napojów; pilnie wezwać lekarza; jeśli na poszkodowanym pali się odzież należy przewrócić go na ziemię i zdusić płomień, odcinając dopływ powietrza
Oparzenia chemiczne	chemoodporne ubranie robocze, fartuch gumowy lub z tworzywa sztucznego, gumowe buty, rękawiczki lub rękawice zachodzące na ubranie	w zależności od charakteru poszkodowania (tabl. 33-3); długotrwałe noszenie butów gumowych wymaga zabezpieczenia nóg przed grzybicą
Oczy — ciało obce w oku	ogólna ostrożność, okulary z boczny zabezpieczeniem	delikatnie odsunąć palcem dolną powiekę, potem wywinąć górną powiekę i dostrzeżony okruch usunąć różkiem czystej chusteczki — jednym muśnięciem; przemyć oko czystą wodą; jeśli ciało obce utkwilo (wbilo się) w gałce ocznej, nie próbować usuwać, tylko skierować poszkodowanego natychmiast do okulisty z lekkim opatrunkiem z gazy
Podrażnienie oczu oparami	okulary przepuszczające światło o barwie niezmienionej i szklach odpornych na H_2F_2 , dobrze przylegające (z uszczelką) do twarzy; praca w masce	obfite przemywanie oczu bieżącą wodą przez kilka — kilkanaście minut, w razie potrzeby rozchylając siłą powieki poszkodowanego; przy stanach silnego podrażnienia skierować go do lekarza
Oparzenie chemiczne oczu substancjami ciekłymi lub stałymi	okulary jak wyżej, ewentualnie zastłony lub helmy z przezroczystego bezbarwnego tworzywa sztucznego, praca w masce Uwaga — dostanie się kwasu do oka jest bardzo niebezpieczne, białko w zetknięciu z kwasem ulega miejscowej koagulacji, co do pewnego stopnia powstrzymuje rozprzestrzenianie się kwasu; natomiast ług swobodnie penetruje do wnętrza oka, co może doprowadzić do całkowitej utraty wzroku, zawsze zaś wymaga długotrwałego, bolesnego leczenia	w przypadku wapna wiedeńskiego lub ługów żrących przemywać oczy olejem lnianym (nie wodą), w innych przypadkach obficie przemywać wodą bieżącą przez kilka — kilkanaście minut, w razie potrzeby rozchylając siłą powieki poszkodowanego; po przemyciu wodą konieczna jest krótkotrwała neutralizacja rozcieńczonym roztworem: w przypadku kwasów 1-proc. wodorowęglanem sodowym w przypadku zasad — 1-proc. kwasem bornym, winowym, lub octowym; po udzieleniu pierwszej pomocy natychmiast skierować poszkodowanego do okulisty, bez opatrunku
Zabezpieczenie dróg oddechowych przed kurzem, gazami i oparami	częste pomiary stężeń substancji szkodliwych; sprawne wyciągi, maski z odpowiednimi pochłaniaczami — aparat tlenowy	w zależności od charakteru uszkodzenia (tabl. 33-3)

Tablica 33-3. Zatrucia — przypadki szczególne

Operacje technologiczne	Substancje szkodliwe	Niebezpieczeństwo, własności toksyczne, objawy	Zapobieganie	Pierwsza pomoc
1	2	3	4	5
Mechaniczna obróbka przygotowawcza (różne)	pył z tarcz i zanieczyszczenia z przedmiotu obrabianego	ścierniwa berylowe — ogólne zatrucie i silne zaatakowanie dróg oddechowych ścierniwa kwarcowe — zaburzenia oddychania, krążenia, wymioty	dobra wentylacja, tampon lub półmaska pyłowa; ze względu na łatwą zapalność kurzu, częste oczyszczanie stanowisk pracy	w przypadku ostrego zatrucia ścierniwami berylowymi lub kwarcowymi konieczna szybka pomoc lekarska szkodliwość pozostałych ścierniw potęguje się w czasie, co wykrywają badania okresowe, nie zachodzi konieczność udzielania pierwszej pomocy
Obróbka wstępna (wapno wiedeńskie)	CaO lub CaO + MgO	niebezpieczeństwo rozprysku i uszkodzenia oka, skóry, błon śluzowych oraz drażnienie górnych dróg oddechowych	patrz zabezpieczenie oczu, skóry itp. str. 676	oczy — przemyle olejem lnianym (nie wodą!) konieczna szybka pomoc lekarska! skóra — dokładnie spłukać wodą, zneutralizować żrące działanie kremem
Odluszczenie wstępne (węglowodory chlorowane, ich roztwory, kapele zawierające związki kompleksotwórcze)	benzen, benzyna, nafta i różnego rodzaju rozpuszczalniki	niebezpieczeństwo pożaru i wybuchu; podrażnienie skóry i błon śluzowych; zatrucie ogólne, oszłobienie, zaburzenia oddychania	w zasadzie tych substancji nie wolno stosować; używać środków ochrony osobistej	rozluźnić odzież, przenieść na świeże powietrze; sztućcze oddychanie, ewentualnie tlen, konieczna szybka pomoc lekarska — do czasu jej przybycia podać 30 kropli cardiamidu; przy omyłkowym wypiciu — podać 1/2 szklanki oleju parafinowego
	czyściwa typu Emulsole tróchloroetylen (tri)	na ogół nieszkodliwe dość silne działanie narkotyczne; dopuszczalne stężenie par w powietrzu 0,05 mg/l; możliwość powstawania małych ilości fosgenu oraz tlenku węgla	ogólna ostrożność	zmiana ubrania, świeże powietrze, ciepło, tlen; przy długotrwałym oddziaływaniu na skórę — stosowanie kremów konieczna szybka pomoc lekarska
	czterochloroetylen	zaburzenia w pracy serca, porażenie systemu nerwowego dopuszczalne stężenie w powietrzu 0,2 mg/l. Mniej szkodliwy od tri. W obu przypadkach: zaburzenia krążenia, podrażnienie dróg oddechowych, zanik tętna, nadpobudliwość, porażenie układu nerwowego. Skłonność do wyprysków (egzem)	stosowanie szczelnej zamkniętej aparatury, dobra wentylacja	zatrutym parami tri nie wolno podawać żadnych preparatów z grupy adrenaliny i eferdryny ze względu na niebezpieczeństwo wywołania migotania komór sercowych

1	2	3	4	5
Odluszczenie chemiczne, elektrolityczne, specjalne (związki o charakterze zasadowym)	NaOH, KOH, Na ₂ CO ₃ , Na ₃ PO ₄ , Na ₂ SiO ₃ , polifosforany, niekiedy cyjanki	bardzo szkodliwe oparzenia typu chemicznego (zwłaszcza oczu), skłonność do egzem	środki ochrony osobistej zabezpieczające oczy, błony śluzowe i skórę (patrz odpowiednie pozycje tabl. 33-2); sprawnie działający wyciąg	<p>Jeśli w skład kąpieli wchodziły cyjanki, patrz — <i>cyjanki</i>; w pozostałych przypadkach: <i>oparzenia ciała</i> — szybko usunąć zmoczoną odzież, miejsce poparzone zmyć obficie wodą z mydłem</p> <p><i>oparzenie oczu</i> — przemywać oczy obficie bieżącą wodą przez kilka — kilkanaście minut (w razie potrzeby rozchylić powieki poszkodowanego nawet siłą) zneutralizować działające alkaliów płucząc 1-proc. H₃BO₃</p> <p><i>oparzenia przewodu pokarmowego</i> — podać do picia mleko ewentualnie z dodatkiem węgla aktywnego, rozcieńczony kwas cytrynowy (woda z cytryną), winowy lub octowy; <i>nie powodować wymiotów</i></p> <p>w każdym przypadku, po udzieleniu pierwszej pomocy skierować poszkodowanego do lekarza</p>
Trawienie (związki o charakterze kwasowym)	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₂ F ₂ , H ₃ PO ₄ oraz mieszanek kwasowe	jw., a ponadto możliwość wydziczenia silnie trujących gazów Cl ₂ , F ₂ , NO ₂ , SO ₂ i in. H ₂ F ₂ — silne działanie żrące (bolesne, niekiedy niewidoczne wżery); opary H ₂ F ₂ drażnią drogi oddechowe (skłonność do bronchitów), oparzenie dróg pokarmowych, bóle żołądka; trudno gojące się rany	jw. przy rozcieńczeniu wlewając zawsze kwas do wody	<p>szybko usunąć zmoczoną odzież, oparzenia zmyć obficie wodą z mydłem</p> <p><i>oparzenie oczu</i> — przemywać oczy obficie wodą bieżącą przez kilka — kilkanaście minut (w razie potrzeby rozchylić powieki poszkodowanego nawet siłą), zneutralizować działające kwasu płucząc 1-proc. NaHCO₃, zapewnić natychmiast pomoc lekarską</p> <p><i>oparzenie przewodu pokarmowego</i> — podać do picia mleko ewentualnie z węglem aktywnym, wodę mydlaną lub białko kurze; <i>nie powodować wymiotów, nie podawać sodu, kredy</i></p> <p>sposoby udzielania pierwszej pomocy przy zatruciach pochodnymi kwasów Cl₂, F₂, NO₂ itp. podano poniżej</p> <p>w każdym przypadku po udzieleniu pierwszej pomocy skierować poszkodowanego do lekarza</p>

tabl. 33-3. cd.

I	2	3	4	5
Inne	alkohol metylowy CH_3OH	niebezpieczeństwo zatrucia śmiertelnego lub utraty wzroku	nie spożywać alkoholu zwłaszcza nie znanego pochodzenia	natychniast wezwać lekarza lub skierować do pogotowia
	amoniak NH_3	silne działanie żrące — podrażnienie błon śluzowych oczu, dróg oddechowych, przewodu pokarmowego oraz skóry	sprawnie działający wyciąg, środki ochrony osobistej	płukanie oczu bieżącą wodą, dokładne zmycie wodą oblanej powierzchni ciała, inhalacje z rozcieńzonego kwasu octowego, mleko
	arsenowodor AsH_3 , antymonowodor SbH_3 , związki As i Sb	drażniący kaszel, gwałtowne wymioty, biegunki podobne do papki ryżowej, bóle żołądka, ogólnie zatrucie, zatrzymanie oddechu i czynności serca, śniada. Objawy silniejsze w przypadku As	ogólna ostrożność przy pracy	natychniastowa pomoc lekarska! w razie dośnięcia się trucizny do żołądka wywołać wymioty, płukanie żołądka
	azotany NO_3^- , azotyny NO_2^-	przy połknięciu: skurcze, zaburzenia krążenia, krwiste wymioty, ewentualne śniwienie	najczęściej spożyte omyłkowo — zatem ostrożność	spowodować wymioty, podać węgiel aktywny konieczna szybka pomoc lekarska
	tlenki azotu N_2O_4 , głównie NO_2 , NO	dymy od jasnozielonych do ciemnobrazowych, o ostrym, nieprzyjemnym zapachu, drażniące drogi oddechowe i powodujące ciężkie, niekiedy śmiertelne zatrucie; powstawanie wysięku w płucach; działanie kumulujące	ogólna ostrożność; nie lekceważyć nawet małych stężeń; dobra wentylacja; maska przeciwgazowa	wynieść poszkodowanego na świeże powietrze, ciepło okryć, pozostawić w absolutnym spokoju, podać do oddychania tlen; nie stosować sztucznego oddychania, konieczna natychmiastowa pomoc lekarska
	Związki Cr(VI) i Cr(III)	silne podrażnienie błon śluzowych i dróg oddechowych; przy połknięciu — wymioty, biegunki, ciężkie dolegliwości dróg pokarmowych i nerek; skłonność do bronchitów, egzem oraz rogowacenia skóry	dobra wentylacja, środki ochrony osobistej (rękawice itp.) dopuszczalna zawartość związków Cr(VI) w powietrzu 0,1 mg/m ³	działanie kumulujące zazwyczaj wykrywane w czasie badań okresowych, pierwsza pomoc wchodzi w rachubę wyłącznie przy omyłkowym spożyciu konieczna natychmiastowa pomoc lekarska
	chlor gazowy Cl_2	silne podrażnienie oczu, błon śluzowych, dróg oddechowych; silny kaszel, zatrzymanie oddechu, zaburzenia krążenia	prace z wodą królewską wykonywać w masce, przy sprawnym wyciągu	wynieść poszkodowanego na świeże powietrze, ciepło okryć, podać tlen do oddychania, zapewnić absolutny spokój; nie stosować sztucznego oddychania konieczna natychmiastowa pomoc lekarska stosować inhalacje z rozpylonego 2-proc. tiosiarczanu sodowego

1	2	3	4	5
Ione	cyjan (CN) ₂ , cyjanowodor HCN, cyjanki i różne sole zespolone z ich udziałem	niebezpieczeństwo zatrucia drogami oddechowymi i przez skórę (zwłaszcza uszkodzoną — przedostanie się do krwiobiegu) przyspieszenie, a następnie zwolnienie oddychania, omdlenie, porażenie, konwulsje, zatrzymanie oddychania i śmierć	ogólna ostrożność, właściwe składowanie, praca przy sprawnie działającym wyciągu, zakaz dotykania oczu, nosa, jamy ustnej, spożywanie posiłków i palenia na hali, wentylacja	matychmiast wezwać lekarza! czekając na przybycie lekarza przystąpić do ratowania wg instrukcji znajdującej się w apteczce (walizeczce) z odpowiednim, pełnym zestawem środków (str. 674)
	fosgen, COCl ₂	działanie drażniące, kaszel, wysięk w płucach	dobra wentylacja	jak przy chlorze gazowym
	miedź Cu i jej związki	przy połknięciu silne działanie żrące na przewód pokarmowy, niebieskozielone wymioty, ciężkie uszkodzenie krwi	ostrożność (najczęściej spożyte omyłkowo); czyszczenie między innymi na mokro, polerowanie pod wyciągiem	spowodować wymioty, podać węgiel aktywny z mlekiem, białkiem, konieczna szybka pomoc lekarska
	cyna Sn i jej związki	szkodliwe są: cynowodor i związki alikilowe cyny	możliwość zatrucia w laboratorium	konieczna szybka pomoc lekarska
	cynk Zn i jego związki	możliwość zatrucia pyłem przy czyszczeniu anod lub rozpuszczaniu związków, podrażnienie dróg oddechowych; choroby żołądka		ze względu na to, że objawy występują po 6—8 h, najlepiej udatę się bezpośrednio do gotowia
	kadm Cd i jego związki	sposób zatrucia jak wyżej — mdłości, bóle głowy, zwolnienie czynności serca, krew w moczu, wymioty, niekiedy krwawa biegunka	dobra wentylacja, środki ochrony osobistej	zatrucie ołowiem potęguje się w czasie, jest wykrywane przy badaniach okresowych, na ogół nie zachodzi konieczność udzielania pierwszej pomocy
	ołów Pb i jego związki	pył z anod i związków ołowiu przedostaje się do dróg oddechowych i głównie pokarmowych przy spawaniu, szcztokowaniu anod itp. bóle mięśni, stawów, porażenie ośrodków układu nerwowego		wynieść uszkodzonego na świeże powietrze, zapewnić dopływ tlenu, stosować sztuczne oddychanie, wezwać lekarza lub pogotowie
	tlenek węgla CO	działanie blokujące transport tlenu przez krew zanik smaku, powonienia, gwałtownie postępujące osłabienie, utrata świadomości, śmierć	dobra wentylacja, spalanie substancji przy dużym dopływie powietrza	

Rozdział 34

Tablice pomocnicze

inż. Adolf Krokosz, prof. dr inż. Tadeusz Biestek

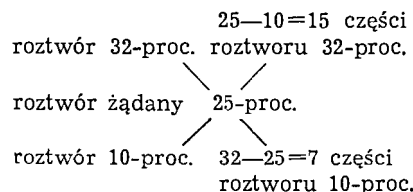
Sporządzanie roztworów	68
Wielokrotności i podwielokrotności jednostek miar	686
Wybrane legalne jednostki miar oraz zmiany jednostek miar związane z wprowadzeniem jednostek SI	687
Wybrane jednostki miar metrycznych i anglosaskich oraz mnożniki przeliczeniowe	697
Przeliczenie cali i milsów na mikrometry	698
Przeliczenie gęstości prądu w A/stopa ² na A/dm ²	698
Przeliczenie stężenia w uncja/galon na g/l	698
Stopnie Beaumé (racjonalne) i odpowiadające im gęstości (g/l) w temp. 15°C	699
Przeliczenie temperatur w skali Fahrenheita na temperatury w skali Celsjusza	699
Przeliczenie twardości wg Brinnella, Rockwella i Vickersa	700
Masa powłoki w zależności od jej grubości	700
Równoważniki chemiczne i elektrochemiczne niektórych pierwiastków	701
Normalne potencjały elektrod w temp. 25°C	702
Twardość najczęściej stosowanych powłok metalowych	702
Porównanie zdolności odbicia światła różnych powierzchni metalowych	703
Działanie kwasów, zasad, powietrza i wody na niektóre metale	703
Składy soli stosowanych w galwanotechnice	704
Rozpuszczalność (g/l) niektórych związków chemicznych w wodzie w różnych temperaturach	705
Gęstość wodnego roztworu kwasu azotowego w temp. 15°C	706
Gęstość w temp. 15°C oraz °Bé wodnego roztworu bezwodnika chromowego	706
Gęstość wodnego roztworu kwasu siarkowego w temp. 15°C	706
Gęstość wodnego roztworu amoniaku w temp. 15°C	707
Gęstość wodnego roztworu kwasu solnego w temp. 15°C	707
Gęstość wodnego roztworu siarczynu miedziowego w temp. 18°C	707
Gęstość wodnego roztworu siarczynu niklowego w temp. 18°C	707
Dopuszczalne obciążenie niektórych kąpeli galwanicznych	707
Dopuszczalne maksymalne obciążenie (A/l) kąpeli bez potrzeby chłodzenia	707
Stopień dokładności elektrycznych przyrządów pomiarowych w zależności od klasy	707
Parametry prądowe niektórych urządzeń do pokrywania drobnicy	708
Stosunek masy do powierzchni dla normalii śrubowych	709

Sporządzanie roztworów

Podano trzy przypadki mieszania roztworów:

1. Przy obliczaniu w jakiej proporcji wagiowej (g/100 g) lub objętościowej (g/l) należy mieszać dwa roztwory, aby otrzymać roztwór o pośrednim stężeniu, stosuje się regułę mieszania.

Przykład. W jakich proporcjach mieszać roztwór 10-proc. i 32-proc., aby otrzymać roztwór 25-proc.?



Miesząc 15 cz. roztworu 32-proc. z 7 cz. roztworu 10-proc. otrzymuje się 22 cz. (32—10) roztworu o stężeniu 25-proc.

2. Dla obliczenia w jakich ilościach m_x i m_2 należy mieszać dwa roztwory o stężeniach s_1 i s_2 , aby otrzymać określoną ilość roztworu m_z o żądanym pośrednim stężeniu s_z stosuje się przekształcone równanie mieszanin

$$m_x = \frac{m_z s_z - m_z s_2}{s_1 - s_2} = \text{ilość roztworu o stężeniu większym}$$

$$m_2 = m_z - m_x = \text{ilość roztworu o stężeniu mniejszym}$$

Przykład. W jakich ilościach należy mieszać roztwory 65-proc. i 40-proc., aby otrzymać 50 g roztworu o stężeniu 48-proc?

$$m_x = \frac{50 \cdot 48 - 50 \cdot 40}{65 - 40} = 16 \text{ g roztworu 65-proc.}$$

$$m_2 = 50 - 16 = 34 \text{ g roztworu 40-proc.}$$

3. Dla obliczenia w jakich ilościach m_x i m_2 należy mieszać stężony roztwór z czystym rozpuszczalnikiem, aby otrzymać określoną ilość m_z roztworu o żądanym mniejszym stę-

żeniu s_z , stosuje się uproszczone równanie mieszanin

$$m_x = \frac{m_z s_z}{s_1} = \text{ilość roztworu}$$

$$m_2 - m_x = \text{ilość rozpuszczalnika}$$

Przykład. W jakich ilościach mieszać roztwór 6,6-proc. z wodą, aby otrzymać 30 g roztworu o stężeniu 1,5 proc?

$$m_x = \frac{30 \cdot 1,5}{6,6} = 6,82 \text{ kg roztworu stężonego}$$

$$m_2 - 6,82 = 23,18 \text{ kg wody}$$

Uwaga. Przy stosowaniu % wag. uzyskuje się ścisłe wyniki. Przy przeliczeniach objętościowych (g/l) mogą wystąpić drobne nieściśłości, wynikające z kontrakcji. Można tego błędu uniknąć przy sporządzaniu roztworu ze stężonego roztworu i wody przez dopełnienie wodą do żądanej objętości (obliczonej objętości roztworu) zamiast mieszania obliczonych objętości wody i roztworu.

Tablica 34-1. Wielokrotności i podwielokrotności jednostek miar

Wielokrotności i podwielokrotności jednostki miary wyraża się w układzie dziesiętnym przed dodaniem odpowiednio do nazwy lub oznaczenia jednostki miary jednego z podanych niżej przedrostków lub ich oznaczeń

Przedrostek	Oznaczenie	Mnożnik	Przedrostek	Oznaczenie	Mnożnik
eksa	E	$10^{18} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$	decy	d	$10^{-1} = 0,1$
peta	P	$10^{15} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$	centy	c	$10^{-2} = 0,01$
tera	T	$10^{12} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000$	mili	m	$10^{-3} = 0,001$
giga	G	$10^9 = 1\ 000\ 000\ 000$	mikro	μ	$10^{-6} = 0,000\ 001$
mega	M	$10^6 = 1\ 000\ 000$	nano	n	$10^{-9} = 0,000\ 000\ 001$
kilo	k	$10^3 = 1\ 000$	piko	p	$10^{-12} = 0,000\ 000\ 000\ 001$
hekto	h	$10^2 = 100$	femto	f	$10^{-15} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 001$
deka	da	$10^1 = 10$	atto	a	$10^{-18} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001$

Tablica 34-2. Wybrane legalne jednostki miar oraz zmiany jednostek miar związane z wprowadzeniem jednostek SI

Lp.	Wielkość, nazwa jednostki SI i jej oznaczenie	Dotychczas stosowane jednostki miar oraz wielokrotności i podwielokrotności jednostek miar		Jednostki SI, inne legalne jednostki miar oraz ich wielokrotności i podwielokrotności		Relacje między jednostkami miar		
		Nazwa	Oznaczenie	Nazwa	Oznaczenie	Związane z zastąpieniem jednostek określonych w kol. 3 i 4 jednostkami określonymi w kol. 5 i 6	Inne	
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Długość, szerokość, wysokość, grubość, promień, średnica, łuk itp. metr m	kilometr	km	kilometr	km		1 km = 10 ³ m	
		dekametr	dkm	dekametr	dam	1 dkm = 1 dam	1 dam = 10 m	
		metr	m	metr	m			
		decymetr	dcm	decymetr	dm	1 dcm = 1 dm		1 dm = 10 ⁻¹ m
		centymetr	cm	centymetr	cm			1 cm = 10 ⁻² m
		milimetr	mm	milimetr	mm			1 mm = 10 ⁻³ m
		mikron	μ	mikrometr	μm	1 μ = 1 μm		1 μm = 10 ⁻⁶ m
		milimikron	mμ	nanometr	nm	1 mμ = 1 nm		1 mμ = 10 ⁻⁹ m
		angstrom	Å	nanometr	nm	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m		1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
		2	Powierzchnia (pole powierzchni), pole przekroju metrowy kwadratowy m ²	kilometr kwadratowy	km ²	kilometr kwadratowy	km ²	
metr kwadratowy	m ²			metr kwadratowy	m ²			
decymetr kwadratowy	dcm ²			decymetr kwadratowy	dm ²	1 dcm ² = 1 dm ²		1 dm ² = 10 ⁻² m ²
centymetr kwadratowy	cm ²			centymetr kwadratowy	cm ²			1 cm ² = 10 ⁻⁴ m ²
		milimetr kwadratowy	mm ²	milimetr kwadratowy	mm ²		1 mm ² = 10 ⁻⁶ m ²	

tabl. 34-2. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	
3	Objętość, pojemność metr sześcienny m^3	metr sześcienny	m^3	metr sześcienny	m^3			
		decymetr sześcienny	dm^3	decymetr sześcienny	dm^3	$1 dm^3 = 1 dm^3$	$1 dm^3 = 10^{-3} m^3$	
		centymetr sześcienny	cm^3	centymetr sześcienny	cm^3		$1 cm^3 = 10^{-6} m^3$	
		milimetr sześcienny	mm^3	milimetr sześcienny	mm^3		$1 mm^3 = 10^{-9} m^3$	
		litr	l	decymetr sześcienny litr	dm^3 l	$1 l = 1 dm^3$	$1 l = 10^{-3} m^3$	
4	Czas, okres, stała czasowa sekunda s	sekunda	sek, s	sekunda	s			
		minuta	min	minuta	min	$1 sek = 1 s$		
		godzina	godz, h	godzina	h	$1 godz = 1 h$	$1 min = 60 s$	
		doła, dzień	d	doła	d		$1 h = 3600 s$	
				herc cykl na sekundę	herc herc			$1 c/s = 1 Hz$
5	Częstotliwość, częstotaść herc Hz	herc	Hz	herc	Hz			
		cykl na sekundę	c/s	herc	Hz			

tabl. 34-2. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8		
6	Masa kilogram kg	kilogram	kg	kilogram	kg				
		dekagram	dkg	dekagram	dag	1 dkg = 1 dag	1 dag = 10 ⁻² kg		
		gram	g	gram	g		1 g = 10 ⁻³ kg		
		miligram	mg	miligram	mg		1 mg = 10 ⁻⁶ kg		
		tona	t	tona	t		1 t = 10 ³ kg		
		karat	kr	gram	g	1 kr = 0,2 g	1 kr = 2 · 10 ⁻⁴ kg		
		tona na metr sześcienny	t/m ³	tona na metr sześcienny	t/m ³		1 t/m ³ = 10 ³ kg/m ³		
		kilogram na metr sześcienny	kg/m ³	kilogram na metr sześcienny	kg/m ³				
		kilogram na hektolitr	kg/hl	kilogram na hektolitr	kg/hl		1 kg/hl = 10 kg/m ³		
		kilogram na liter	kg/l	kilogram na liter	kg/l		1 kg/l = 10 ³ kg/m ³		
7	Gęstość (masy), gęstość w stanie zrypnym itp. sześcienny kg/m ³	gram na mililitr	g/ml	gram na mililitr	g/ml		1 g/ml = 10 ³ kg/m ³		
		gram na centymetr kwadratowy	g/cm ²	gram na centymetr kwadratowy	g/cm ²		1 g/cm ² = 10 kg/m ²		
		kilogram na metr kwadratowy	kg/m ²	kilogram na metr kwadratowy	kg/m ²				
		gram na decymetr kwadratowy	g/dcm ²	gram na decymetr kwadratowy	g/dm ²	1 g/dcm ² = 1 g/dm ²	1 g/dm ² = 10 ⁻¹ kg/m ²		
		gram na metr kwadratowy	g/m ²	gram na metr kwadratowy	g/m ²		1 g/m ² = 10 ⁻³ kg/m ²		
		8	Masa powierzchniowa, gęstość powierzchniowa, gramatura kilogram na metr kwadratowy kg/m ²	gram na centymetr kwadratowy	g/cm ²	gram na centymetr kwadratowy	g/cm ²		1 g/cm ² = 10 kg/m ²
				kilogram na metr kwadratowy	kg/m ²	kilogram na metr kwadratowy	kg/m ²		
				gram na decymetr kwadratowy	g/dcm ²	gram na decymetr kwadratowy	g/dm ²	1 g/dcm ² = 1 g/dm ²	1 g/dm ² = 10 ⁻¹ kg/m ²
				gram na metr kwadratowy	g/m ²	gram na metr kwadratowy	g/m ²		1 g/m ² = 10 ⁻³ kg/m ²

tabl. 34-2. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8
9	Objętość właściwa metr sześcienny na kilogram m^3/kg	metr sześcienny na kilogram metr sześcienny na tonę liter na kilogram decymetr sześcienny na kilogram centymetr sześcienny na gram mililitr na gram	m^3/kg m^3/t l/kg dm^3/kg cm^3/g ml/g	metr sześcienny na kilogram metr sześcienny na tonę decymetr sześcienny na kilogram liter na kilogram decymetr sześcienny na kilogram centymetr sześcienny na gram centymetr sześcienny na gram mililitr na gram	m^3/kg m^3/t dm^3/kg l/kg dm^3/kg cm^3/g cm^3/g ml/g N kN kN N daN mN μN μN		$1 m^3/t = 10^{-3} m^3/kg$ $1 dm^3/kg = 10^{-3} m^3/kg$ $1 l/kg = 10^{-3} m^3/kg$ $1 dm^3/kg = 10^{-3} m^3/kg$ $1 cm^3/g = 10^{-3} m^3/kg$ $1 ml/g = 10^{-3} m^3/kg$
10	Siła ciężar niuton N	niuton tona-siła sten kilogram-siła kilopond gram-siła, pond miligram-siła milipond dyna	N T sn kG kp G, P mG mp dyn	niuton kiloniuton kiloniuton niuton dekanieron miliniuton mikroniuton mikroniuton	N kN kN N daN mN μN μN		$1 T = 0,980 665 \cdot 10 kN$ $1 sn = 1 kN$ $1 kG = 1 kp = 0,980 665 daN$ $1 G = 1 p = 0,980 665 \cdot 10^{-2} N$ $1 mG = 1 mp = 0,980 665 \cdot 10^{-5} N$ $1 dyn = 10^{-5} N$

tabl. 34-2. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8
11	Ciśnienie, naprężenie mechaniczne, moduł sprężystości paskal Pa	atmosfera techniczna, kilogram-siła na centymetr kwadratowy, kilopond na centymetr kwadratowy	at kg/cm ² kp/cm ²	megapaskal kilopaskal	MPa kPa	1 at = 1 kg/cm ² = = 1 kp/cm ² = = 0,980 665 · · 10 ⁻¹ MPa = = 0,980 665 · 10 ⁵ Pa 1 N/m ² = 1 Pa	1 at = kg/cm ² = = 1 kp/cm ² = = 0,980 665 · 10 ⁵ Pa
		niuton na metr kwadratowy	N/m ²	paskal	Pa		
		kilogram-siła na metr kwadratowy, kilopond na metr kwadratowy, milimetr słupa wody	kg/m ² kp/m ² mmH ₂ O	paskal	Pa	1 kg/m ² = 1 kp/m ² = = 1 mm H ₂ O = = 0,980 665 · 10 Pa	
		kilogram-siła na milimetr kwadratowy, kilopond na milimetr kwadratowy	kg/mm ² kp/mm ²	megapaskal	MPa	1 kg/mm ² = = 1 kp/mm ² = = 0,980 665 · 10 MPa	1 kg/mm ² = = 1 kp/mm ² = = 0,980 665 · 10 ⁷ Pa
		gram-siła na centymetr kwadratowy, pond na centymetr kwadratowy	G/cm ² p/cm ²	paskal kilopaskal	Pa kPa	1 G/cm ² = 1 p/cm ² = = 0,980 665 · 10 ⁷ Pa = = 0,980 665 · 10 ⁻¹ kPa	
		tona-siła na metr kwadratowy, metr słupa wody	T/m ² mH ₂ O	kilopaskal	kPa	1 T/m ² = 1 mH ₂ O = = 0,980 665 · 10 kPa	1 T/m ² = 1 mH ₂ O = = 0,980 665 · 10 ⁴ Pa
		atmosfera fizyczna	atm	megapaskal	MPa	1 atm = 1,013 25 · · 10 ⁻¹ MPa	1 atm = 1,013 25 · · 10 ⁵ Pa
		milimetr słupa rtęci, tor	mmHg Tr	kilopaskal	kPa	1 mmHg = 1 Tr ≈ ≈ 1,333 224 · 10 ⁻¹ kPa	1 mmHg = 1 Tr ≈ ≈ 1,333 224 · 10 ² Pa
		dyna na centymetr kwadratowy	dyn/cm ²	paskal	Pa	1 dyn/cm ² = 10 ⁻¹ Pa	
		bar	bar	megapaskal kilopaskal	MPa kPa	1 bar = 10 ⁻¹ MPa 1 bar = 10 ² kPa	1 bar = 10 ⁵ Pa

tabl. 342. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8		
12	Napięcie powierzchniowe niuton na metr N/m	niuton na metr	N/m	niuton na metr	N/m				
		gram-siła na centymetr, pond na centymetr	G/cm p/cm	niuton na metr	N/m		1 G/cm = 1 p/cm = = 0,980 665 N/m		
		kilogram-siła na metr, kilopond na metr	kg/m kp/m	niuton na metr, dekaniuton na metr	N/m daN/m		1 kg/m = 1 kp/m = = 0,980 665 daN/m	1 kg/m = 1 kp/m = = 0,980 665 · 10 N/m	
		dyna na centymetr	dyn/cm	miliniuton na metr	mN/m		1 dyn/m = 1 mN/m	1 dyn/cm = 10 ⁻³ N/m	
		dżul	J	dżul	J				
		kilowatogodzina	kW · h	kilowatogodzina megadżul	kW · h MJ		1 kW · h = 3,6 MJ	1 kW · h = 3,6 · 10 ⁵ J	
		kilogram-siła razy metr (kilogramometr) kilopondometr	kg · m kp · m	dżul	J		1 kg · m = 1 kp · m = = 0,980 665 · 10 J		
		gram-siła razy centymetr, pondcentymetr	G · cm p · cm	mikrodżul	μJ		1 G · cm = 1 p · cm = = 0,980 665 · 10 ⁻² μJ	1 G · cm = 1 p · cm = = 0,980 665 · 10 ⁻⁴ J	
		tona-siła razy metr	T · m	kilodżul	kJ		1 T · m = 0,980 665 · · 10 kJ	1 T · m = 0,980 665 · · 10 ⁴ J	
		koniogodzina	KM · h	megadżul	MJ		1 KM · h ≈ 2,647 795 · · 10 ⁻¹ MJ	1 KM · h ≈ 2,647 795 · · 10 ⁶ J	
		litratmosfera	l · atm	kilodżul	kJ		1 l · atm = 1,013 278 · · 10 ⁻¹ kJ	1 l · atm = 1,013 278 · · 10 ² J	
		13	Praca, energia dżul J						

tabl. 34-2. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8
14	Moc, strumień energii wat W	megawat wat kilogram-wła mwy mwr na sekundę, kilopondometr na sekundę koń mechaniczny	MW W kG · m/s kp · m/s KM	megawat wat wat kilowat	MW W W kW	1 1 kG · m/s = 1 kp · m/s = 0,980 665 · 10 W 1 KM = 0,735 498 75 kW 1 erg/s = 0,1 μW	1 MW = 10 ⁶ W 1 kG · m/s = = 1 kp · m/s = = 0,980 665 · 10 W 1 KM = 0,735 498 75 · 10 ³ W 1 erg/s = 10 ⁻⁷ W
15	Temperatura, różnica temperatur kelwin K	°C na sekundę kelwin stopień Celsjusza stopień Kelwina stopień Celsjusza stopień Kelwina jeden na stopień jeden na stopień Celsjusza jeden na stopień Kelwina	erg/s K °C °K deg 1/deg 1°/C 1°/K	mikrowat kelwin stopień Celsjusza kelwin kelwin stopień Celsjusza (jeden) na kelwin (jeden) na stopień Celsjusza (jeden) na stopień Celsjusza (jeden) na kelwin	μW K °C K K °C 1/K 1°/C 1°/C 1/K	1 erg/s = 0,1 μW dla różnicy temperatur 1°C = 1 K 1/deg = 1/K = 1°/C	
16	Współczynnik rozsze- rzalności liniowej, obję- tościowej, współczyn- nik rozprężalności (jeden) na kelwin 1/K						
17	Energia cieplna, ciepło, ilość ciepła dżul J	dżul kaloria (międzynarodo- wa) kaloria piętnasto- stopniowa termia gigakaloria	J cal cal ₁₅ th Gcal	dżul dżul dżul megadżul gigadżul	J J J MJ GJ	1 cal = 0,418 68 · 10 J 1 cal ₁₅ = 0,418 55 · 10 J 1 th = 0,418 68 · 10 MJ 1 Gcal = 0,418 68 · 10 GJ	1 th = 0,418 68 · 10 ⁷ J 1 Gcal = 0,418 68 · 10 ¹⁰ J

tabel. 34-2. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	
23	Pole elektryczne, natężenie pola elektrycznego wolt na metr V/m	wolt na metr	V/m	wolt na metr	V/m			
		kilowolt na milimetr	kV/mm	megawolt na metr	MV/m		1 kV/mm = 10^6 V/m	
		wolt na milimetr	V/mm	kilowolt na metr wolt na milimetr	kV/m V/mm		1 V/mm = 1 kV/m	
24	Pojemność elektryczna farad F	milivolt na centymetr	mV/cm	wolt na metr	V/m		1 mV/cm = 0,1 V/m	
		farad	F	farad	F			
		mikrofarad	μ F	mikrofarad	μ F		1 μ F = 10^{-6} F	
25	Gęstość prądu elektrycznego amper na metr kwadratowy A/m ²	pikofarad	pF	pikofarad	pF		1 pF = 10^{-12} F	
		amper na metr kwadratowy	A/m ²	amper na metr kwadratowy	A/m ²			
		amper na centymetr kwadratowy	A/cm ²	kiloamper na metr kwadratowy amper na centymetr kwadratowy	kA/m ² A/cm ²		1 A/cm ² = 10^4 A/m ²	
26	Opór elektryczny rezystancja, oporność om Ω	megaom	M Ω	megaom	M Ω			
		kiloom	k Ω	kiloom	k Ω			
		om	Ω	om	Ω			
		miliohm	m Ω	miliohm	m Ω			
		mikrohm	$\mu\Omega$	mikrohm	$\mu\Omega$			
		omometr	$\Omega \cdot m$	omometr	$\Omega \cdot m$			
27	Opór elektryczny właściwy, rezystywność elektryczna, rezystywność, oporność elektryczna właściwa omometr $\Omega \cdot m$	omocentymetr	$\Omega \cdot cm$	omocentymetr	m $\Omega \cdot m$		1 $\Omega \cdot cm$ = $10^{-2} \Omega \cdot m$	
		om razy milimetr kwadratowy na metr	$\Omega \cdot mm^2/m$	mikrohmometr	$\mu\Omega \cdot m$		1 $\Omega \cdot mm^2/m$ = $10^{-6} \Omega \cdot m$	

tabel. 34-2. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8
28	Przewodność elektryczna, konduktancja simens S	simens	S	simens	S		
29	Przewodność elektryczna właściwa, konduktowność elektryczna, konduktowność simens na metr S/m	simens na metr simens na centymetr metr na om i milimetr kwadratowy	S/m S/cm m/($\Omega \cdot \text{mm}^2$)	simens na metr kilosimens na metr megasimens na metr	S/m kS/m MS/m	1 S/cm = 0,1 kS/m 1 m/($\Omega \cdot \text{mm}^2$) = 1 MS/m	1 S/cm = 10^2 S/m 1 m/($\Omega \cdot \text{mm}^2$) = 10^6 S/m
30	Energia-praca (czynna) dżul J	dżul watosekunda megawatogodzina kilowatogodzina watogodzina	J W·s MW·h kW·h W·h	dżul dżul megawatogodzina kilowatogodzina watogodzina	J J MW·h kW·h W·h	1 W·s = 1 J	1 MW·h = $0,36 \cdot 10^{10}$ J 1 kW·h = $0,36 \cdot 10^7$ J 1 W·h = $0,36 \cdot 10^4$ J
31	Liczność materii ilość materii, ilość substancji mol mol mol	mol kilomol kilogram na mol gram na mol metr sześcienny na mol	mol kmol kg/mol g/mol m ³ /mol	mol kilomol kilogram na mol gram na mol metr sześcienny na mol	mol kmol kg/mol g/mol m ³ /mol	1 kmol = 10^3 mol 1 g/mol = 10^{-3} kg/mol	
32	Masa molowa kilogram na mol kg/mol	kilogram na mol gram na mol	kg/mol g/mol	kilogram na mol gram na mol	kg/mol g/mol		
33	Objętość molowa metr sześcienny na mol m ³ /mol	metr sześcienny na mol	m ³ /mol	metr sześcienny na mol	m ³ /mol		

Tablica 34-3. Wybrane jednostki miar metrycznych i anglosaskich oraz mnożniki przeliczeniowe

Symbole jednostek metrycznych	Mnożnik	Nazwy jednostek anglosaskich	Symbole jednostek anglosaskich	Mnożnik	Symbole jednostek metrycznych
Jednostki długości					
1 km	0,6214	mile	mile	1,6093	km
1 m	1,0937	yard	yd.	0,9144	m
1 m	3,2841	foot	1 ft.	0,3048	m
1 cm	0,3937	inch	1 in.	2,5400	cm
1 μm	0,03937	mil	mil	25,400	μm
Jednostki powierzchni					
1 km ²	0,3861	square mile	sq. mile	2,5900	km ²
1 m ²	1,1960	square yard	sq. yd.	0,8361	m ²
1 dm ²	0,1076	square foot	sq. ft.	9,2903	dm ²
1 cm ²	0,1550	square inch	sq. in.	6,4516	cm ²
Jednostki masy					
1 kg	0,0197	hundredweight Imp.	1 ctw.	50,802	kg
1 kg	0,0221	hundredweight USA	1 U.S. ctw.	45,359	kg
1 kg	2,2046	pound (avoirdupois)	1 lb. (av)	453,59	g
1 kg	2,6795	pound (troy)	1 lb. (troy)	373,24	g
1 g	0,0353	ounce (avoirdupois)	1 oz. (av)	28,350	g
1 g	0,0322	ounce (troy)	1 oz. (troy)	31,103	g
1 g	15,432	grain	1 gr	0,0648	g
1 g	0,6430	penny weight	1 dwt.	1,5552	g
1 g	5,0000	carat (metric)	1 c.	0,2000	g
Jednostki objętości					
1 m ³	1,3079	cubic yard	1 cu. yd.	0,7646	m ³
1 dm ³	0,0353	cubic foot	1 cu. ft.	28,317	dm ³
1 cm ³	0,6102	cubic inch	1 cu. in.	16,387	cm ³
Jednostki stosowane w galwanotechnice					
1 A/dm ²	9,29	Ampere per square foot	1 Amp./sq. ft.	0,108	A/dm ²
1 A/dm ²	0,0645	Ampere per square inch	1 Amp./sq. in.	15,55	A/dm ²
1 g/l	70,1262	grain per gallon Imp.	1 gr./gal.	0,0143	g/l
1 g/l	58,411	grain per gallon USA	1 U.S. gr./gal.	0,0171	g/l
1 g/l	0,1335	ounce (avoirdupois) per gallon USA	1 oz. av./U.S. gal.	7,49	g/l
1 g/l	0,1603	ounce (avoirdupois) per gallon Imp.	1 oz. av./Imp. gal.	6,24	g/l
1 g/l	0,1462	ounce (troy) per gallon Imp.	1 tr. oz./Imp. gal.	6,84	g/l
1 g/l	0,122	ounce (troy) per USA	1 tr. oz./U.S. gal.	8,22	g/l
1 ml/l	0,1600	ounce (fluid) per gallon Imp.	1 fl. oz./Imp. gal.	6,25	ml/l
1 ml/l	0,1280	ounce (fluid) per gallon USA	1 fl. oz./U.S. gal.	7,81	ml/l
1 ml/l	0,0080	plnt per gallon Imp.	1 pt./Imp. gal.	125,0	ml/l
1 ml/l	0,0080	pint per gallon USA	1 pt./U.S. gal.	125,0	ml/l
1 g/l	2,923	penny weight per gallon Imp.	1 dwt./Imp. gal.	0,3421	g/l
1 g/l	2,44	penny weight per gallon USA	1 dwt./U.S. gal.	0,41	g/l
Jednostki objętości cieczy					
1 l	0,2201	gallon Imp.	1 Imp. gal.	4,5460	l
1 l	0,2642	gallon USA	1 U.S. gal.	3,7853	l
1 l	0,8799	quart Imp.	1 Imp. qt.	1,1365	l
1 l	1,0567	quart USA	1 U.S. qt. fl.	0,9463	l
1 l	1,7777	pint Imp.	1 pt.	0,5683	l
1 l	2,1130	pint USA	1 U.S. pt. fl.	0,4730	l
1 ml	0,0352	ounce fl. Imp.	1 Imp. oz. fl.	28,412	ml
1 ml	0,0338	ounce fl. USA	1 U.S. oz. fl.	29,574	ml

Tablica 34-4. Przeliczenie cali i milsów na mikrometry

Cale	Milsy	Mikrometry	Cale	Milsy	Mikrometry
0,002	2	50,8	0,000125	0,125	3,18
0,0015	1,5	38,1	0,0001	0,1	2,54
0,00125	1,25	31,8	0,00009	0,09	2,29
0,001	1,0	25,4	0,00008	0,08	2,04
0,0009	0,9	22,9	0,000075	0,075	1,91
0,0008	0,8	20,4	0,00007	0,07	1,78
0,00075	0,75	19,1	0,00006	0,06	1,62
0,0007	0,7	17,8	0,00005	0,05	1,27
0,0006	0,6	16,2	0,00004	0,04	1,02
0,0005	0,5	12,7	0,00003	0,03	0,76
0,0004	0,4	10,2	0,000025	0,025	0,63
0,0003	0,3	7,62	0,00002	0,02	0,51
0,00025	0,25	6,36	0,000015	0,015	0,38
0,0002	0,2	5,08	0,0000125	0,0125	0,32
0,00015	0,15	3,82	0,00001	0,01	0,25

Tablica 34-5. Przeliczenie gęstości prądu w A/stopa² na A/dm²

A/stopa ² (amp/ft ²)	A/dm ²	A/stopa ² (amp/ft ²)	A/dm ²
1	0,11	30	3,23
3	0,32	40	4,30
5	0,54	50	5,38
10	1,08	60	6,46
15	1,61	80	8,61
20	2,15	100	10,76
25	2,69	144	15,50

Tablica 34-6. Przeliczenie stężenia w uncja/galon na g/l

Uncja/galon (oz/gal.)	g/l		Uncja/galon (oz/gal.)	g/l	
	Imp.gal.	U.S. gal.		Imp. gal.	U.S. gal.
1	6,25	7,5	10	62,5	75,0
2	12,5	15,0	12	75,0	90,0
3	18,75	22,5	14	87,5	105,0
4	25,0	30,0	16	100,0	120,0
5	31,25	37,5	18	112,5	135,0
6	37,5	45,0	20	125,0	150,0
7	43,75	52,5	30	187,5	225,0
8	50,0	60,0	40	250,0	300,0
9	56,25	67,5	50	312,5	375,0

Tablica 34-7. Stopnie Baumé (racjonalne) i odpowiadające im gęstości (g/l) w temp. 15°C

°Bé	Gęstość g/ml	°Bé	Gęstość g/ml	°Bé	Gęstość g/ml
0	1,0000	27	1,2302	54	1,5980
1	1,0079	28	1,2408	55	1,6159
2	1,0141	29	1,2515	56	1,6342
3	1,0213	30	1,2625	57	1,6529
4	1,0285	31	1,2736	58	1,6721
5	1,0359	32	1,2850	59	1,6917
6	1,0434	33	1,2965	60	1,7117
7	1,0510	34	1,3082	61	1,7323
8	1,0587	35	1,3202	62	1,7533
9	1,0665	36	1,3324	63	1,7749
10	1,0744	37	1,3448	64	1,7970
11	1,0825	38	1,3575	65	1,8197
12	1,0907	39	1,3704	66	1,8429
13	1,0990	40	1,3835	67	1,8668
14	1,1074	41	1,3969	68	1,8912
15	1,1160	42	1,4105	69	1,9163
16	1,1247	43	1,4245	70	1,9421
17	1,1335	44	1,4387	71	1,9686
18	1,1425	45	1,4532	72	1,9959
19	1,1516	46	1,4680		
20	1,1609	47	1,4830		
21	1,1703	48	1,4984		
22	1,1799	49	1,5142		
23	1,1896	50	1,5302		
24	1,1995	51	1,5466		
25	1,2096	52	1,5634		
26	1,2198	53	1,5805		

Tablica 34-8. Przeliczenie temperatur w skali Fahrenheita na temperatury w skali Celsjusza

°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C
15	-9,4	35	1,7	55	12,8	75	23,9	95	35,0	240	115,6
16	-8,9	36	2,2	56	13,3	76	24,4	96	35,6	250	121,1
17	-8,3	37	2,8	57	13,9	77	25,0	97	36,1	260	126,7
18	-7,8	38	3,3	58	14,4	78	25,6	98	36,7	270	132,2
19	-7,2	39	3,9	59	15,0	79	26,1	99	37,2	280	138,0
20	-6,7	40	4,4	60	15,6	80	26,7	100	37,8	290	143,3
21	-6,1	41	5,0	61	16,1	81	27,2	110	43,3	300	148,9
22	-5,6	42	5,6	62	16,7	82	27,8	120	48,9	350	176,7
23	-5,0	43	6,1	63	17,2	83	28,3	130	54,4	400	204,4
24	-4,4	44	6,7	64	17,8	84	28,9	140	60,0	450	232,2
25	-3,9	45	7,2	65	18,3	85	29,4	150	65,6	500	260,0
26	-3,3	46	7,8	66	18,9	86	30,0	160	71,1	550	287,8
27	-2,8	47	8,3	67	19,4	87	30,6	170	76,7	600	315,6
28	-2,2	48	8,9	68	20,0	88	31,1	180	82,2	650	343,3
29	-1,7	49	9,4	69	20,6	89	31,7	190	87,8	700	371,1
30	-1,1	50	10,0	70	21,1	90	32,2	200	93,3	750	398,9
31	-0,6	51	10,6	71	21,7	91	32,8	210	98,9	800	426,7
32	0,0	52	11,1	72	22,2	92	33,3	212	100,0	850	454,4
33	0,6	53	11,7	73	22,8	93	33,9	220	104,4	900	482,2
34	1,1	54	12,2	74	23,3	94	34,4	230	110,0	950	510,0

$$^{\circ}\text{F} = 1,8^{\circ}\text{C} + 32; \quad ^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F} - 32}{1,8}$$

Tablica 34-9. Przeliczenie twardości wg Brinnella, Rockwella i Vickersa

Twardość Brinella P = 3000 kG średnica kulki 10 mm		Twardość Rockwella		Twardość Vickersa HV	Twardość Brinella P = 3000 kG średnica kulki 10 mm		Twardość Rockwella		Twardość Vickersa HV
Średnica odcisku kulki mm	twardość HB	próba stożkiem diament- owym skala C P = 150 kG	próba kulką stalową skala C P = 100 kG		średnica odcisku kulki mm	twardość HB	próba stożkiem diament- owym skala C P = 150 kG	próba kulką stalową skala C P = 100 kG	
2,30	712	66	—	860	4,05	223	20	97	240
2,35	682	65	—	832	4,10	217	19	96	235
2,40	653	63	—	780	4,15	212	18	95	230
2,45	627	61	—	730	4,20	207	17	94	225
2,50	601	59	—	690	4,25	201	16	93	215
2,55	576	57	—	650	4,30	197	14	92	210
2,60	555	56	—	639	4,35	192	13	91	204
2,65	534	54	—	594	4,40	187	12	90	198
2,70	514	52	—	558	4,45	183	11	89	192
2,75	495	51	—	541	4,50	179	10	88	186
2,80	477	49	—	508	4,55	174	9	87	179
2,85	461	48	—	492	4,60	170	8	86	173
2,90	444	47	—	476	4,65	167	7	85	—
2,95	429	45	—	452	4,70	163	6	84	—
3,00	415	44	—	439	4,75	159	5	83	—
3,05	401	43	—	426	4,80	156	4	82	—
3,10	388	41	—	402	4,85	152	3	81	—
3,15	376	40	—	391	4,90	149	2	80	—
3,20	363	39	—	380	4,95	146	1	79	—
3,25	353	38	—	370	5,00	143	—	78	—
3,30	341	37	—	360	5,05	140	—	77	—
3,35	331	36	—	350	5,10	137	—	75	—
3,40	321	35	—	341	5,15	134	—	74	—
3,45	311	34	—	332	5,20	131	—	73	—
3,50	302	33	—	324	5,25	128	—	72	—
3,55	294	31	—	309	5,30	126	—	71	—
3,60	285	30	—	302	5,35	123	—	69	—
3,65	277	29	—	295	5,40	121	—	68	—
3,70	269	28	—	283	5,45	118	—	66	—
3,75	262	27	—	281	5,50	116	—	65	—
3,80	255	26	—	274	5,55	114	—	64	—
3,85	248	25	—	268	5,60	111	—	62	—
3,90	241	23	100	256	5,65	109	—	61	—
3,95	235	22	99	250	5,70	107	—	60	—
4,00	229	21	98	245					

Tablica 34-10. Masa powłoki w zależności od jej grubości

Grubość powłoki μm	Masa powłoki, g/m ²								
	chrom	cyna	cynek	kadm	miedź	nikiel	ołów	srebro	złoto
1	6,95	7,28	7,14	8,64	8,93	8,85	11,34	10,5	19,3
2	13,90	14,56	14,28	17,28	17,86	17,70	22,68	21,0	38,6
3	20,85	21,84	21,42	25,92	26,79	26,55	34,02	31,5	57,9
4	27,80	29,12	28,56	34,56	35,72	35,40	45,36	42,0	77,2
5	34,75	36,40	35,70	43,20	44,65	44,25	56,70	52,5	96,5
6	41,70	42,68	42,84	51,84	53,58	53,10	68,04	63,0	105,8
7	48,65	50,96	49,98	60,48	62,51	61,95	79,38	73,5	135,1
8	55,60	58,24	57,12	69,12	71,44	70,80	90,72	84,0	154,4
9	62,55	65,52	64,26	77,76	80,37	79,65	102,06	94,5	173,7
10	69,70	72,80	71,40	86,40	89,30	88,50	113,40	105,0	193,0

tabl. 34-10. cd.

Grubość powłoki μm	Masa powłoki, g/m^2								
	chrom	cyna	cynk	kadm	miedź	nikiel	olów	srebro	złoto
11	76,45	80,08	78,54	95,04	98,23	97,35	124,74	115,5	212,3
12	83,40	87,36	85,68	103,68	107,16	106,20	136,08	126,0	231,6
13	90,35	94,64	92,82	112,32	116,09	115,05	147,42	136,5	250,9
14	97,30	101,92	99,96	120,96	123,02	122,90	158,76	147,0	270,2
15	104,25	109,20	107,10	129,60	133,95	132,75	170,10	157,5	289,5
16	111,20	116,48	114,24	138,24	142,88	141,60	181,44	168,0	308,8
17	118,15	123,76	121,38	146,88	151,81	150,45	192,78	178,5	328,1
18	125,10	131,04	128,52	155,52	160,74	159,30	204,12	189,0	347,4
19	132,55	138,32	135,66	164,16	169,67	168,15	215,46	199,5	366,7
20	139,00	145,60	142,80	172,80	178,60	177,00	226,80	210,0	386,0
25	173,75	182,00	178,50	216,00	223,25	221,25	283,50	262,5	482,5
30	208,50	218,40	214,20	259,20	267,90	265,50	340,20	315,0	579,0

Tablica 34-11. Równoważniki chemiczne i elektrochemiczne niektórych pierwiastków

Nazwa pierwiastka	Wartość liczbowo- wość	Równoważnik chemiczny	Masa wydzielonej substancji przez			Ilość zużytej energii elektrycznej w $A \cdot h$ przypadającej na	
			$A \cdot \text{min}$	$A \cdot h$	$A \cdot \text{min}$	g	$\mu\text{m}/\text{m}^2$
			g	g	$\mu\text{m}/\text{dm}^2$		
Chrom	IV	5,67	0,0054	0,323	0,078	3,0924	21,5
	III	17,34	0,0108	0,646	0,156	1,5479	10,7
Cyna	IV	29,68	0,0185	1,1070	0,254	0,9033	6,6
	II	59,35	0,0369	2,2141	0,507	0,4517	3,3
Cynk	II	32,69	0,02203	1,2195	0,285	0,8200	5,9
Kadm	II	56,21	0,0349	2,097	0,405	0,4769	4,1
Kobalt	II	29,47	0,0183	1,099	0,208	0,9097	8,0
Miedź	II	31,78	0,0198	1,186	0,221	0,8433	7,5
Nikiel	I	63,57	0,0395	2,372	0,443	0,4217	3,8
	II	29,34	0,0182	1,095	0,205	0,9134	8,1
Olów	II	103,61	0,0644	3,865	0,568	0,2587	2,9
Pallad	IV	26,68	0,0166	0,9950	0,138	1,0049	12,0
	III	35,57	0,0221	1,3268	0,184	0,7537	9,1
	II	53,35	0,0332	1,9003	0,277	0,5024	6,0
Platyna	IV	48,81	0,303	1,8208	0,142	0,5492	11,8
	II	97,62	0,606	3,6416	0,283	0,2746	5,9
Rod	IV	25,73	0,0160	0,9598	0,126	1,0419	13,0
	III	34,30	0,0213	1,2797	0,171	0,7814	9,7
	II	51,46	0,0320	1,9196	0,257	0,5209	6,2
Srebro	I	107,88	0,0671	4,0245	0,639	0,2485	2,6
Złoto	III	65,73	0,0409	2,4522	0,212	1,4078	7,9
	II	98,6	0,0613	3,6783	0,318	0,2719	5,3
Żelazo	I	197,2	0,1226	7,3567	0,635	0,1359	2,6
	II	27,92	0,0174	1,042	0,221	0,9598	7,6

Tablica 34-12. Normalne potencjały elektrod w temp. 25°C

Elektroda	Potencjał, V	Elektroda	Potencjał, V	Elektroda	Potencjał, V	Elektroda	Potencjał, V
Wapń(II)	-2,84	Żelazo(II)	-0,441	Wodór(I)	0	Rtęć(II)	+0,7986
Magnez(II)	-2,38	Kadm(II)	-0,401	Antymon(III)	+0,10	Ołów(IV)	+0,80
Glin(III)	-1,66	Kobalt(II)	-0,278	Bizmut(III)	+0,226	Pallad(II)	+0,83
Mangan(II)	-1,10	Nikiel(II)	-0,231	Arsen(III)	+0,30	Platyna(IV)	+0,863
Cynk(II)	-0,7618	Cyna(II)	-0,14	Miedź(II)	+0,344	Złoto(III)	+1,42
Chrom(III)	-0,71	Ołów(II)	-0,126	Miedź(I)	+0,52	Złoto(I)	+1,7
Siarka(II)	-0,51			Srebro(I)	+0,799		

Tablica 34-13. Twardość najczęściej stosowanych powłok metalowych

Rodzaj metalu powłoki	Metoda osadzania powłoki	Twardość powłoki wg Brinella HB kG/mm ²
Chrom	elektrolityczna	400—1200
Cyna	jw.	12—20
	ogniowa	20—25
Cynk	elektrolityczna	50—60
	metalizacja natryskowa	15—25
Glin	jw.	40—50
Kadm	elektrolityczna	12—60
Miedź	elektrolityczna z kąpeli cyjankowej	60—80
	metalizacja natryskowa	120—150
Mosiądz	jw.	60—100
Nikiel	elektrolityczna z kąpeli o podwyższonej temperaturze	60—110
	o małym pH	140—160
	z dodatkiem blaskotwórczym	300—350
		500—550
Ołów	elektrolityczna	3—10
Pallad	jw.	200—450
Platyna	jw.	600—650
Rod	jw.	600—650
Srebro	elektrolityczna konwencjonalna	60—80
	o zwiększonej twardości	110—160
Złoto	elektrolityczna konwencjonalna	40—80
	o zwiększonej twardości	100—130
Żelazo	elektrolityczna z kąpeli chlorkowej o podwyższonej temperaturze	80—150
	chlorkowej o normalnej temperaturze	150—200
	siarczanowej	250—300

Tablica 34-14. Porównanie zdolności odbicia światła różnych powierzchni metalowych

Metal	Rodzaj lub sposób otrzymywania	Odbicie światła białego %	Metal	Rodzaj lub sposób otrzymywania	Odbicie światła białego %
Aluminium	walcowane	70	Nikiel	osadzony elektrolitycznie	62
Aluminium	chemicznie wyblyszczane	85	Pallad	jw.	60
Aluminium	napyłane na szkło	90	Platyna	osadzona elektrolitycznie	69
Chrom	osadzony elektrolitycznie	66	Rod	osadzony elektrolitycznie	78
Cynk	walcowany	56	Srebro	osadzone elektrolitycznie walcowane	95
Kadm	osadzony elektrolitycznie	52		napyłane na szkło	93
Miedź	osadzona elektrolitycznie	62			90
	łana	65	Stal		
Nikiel	walcowany	65	nierdzewna	polerowana	62
			Złoto	osadzone elektrolitycznie	61

Tablica 34-15. Działanie kwasów, zasad, powietrza i wody na niektóre metale

Metal	Kwas azotowy		Kwas siarkowy		Kwas solny		Woda królew-ska	Wodorotlenek potasowy sodowy		Powietrze i woda
	stęż.	rozc.	stęż.	rozc.	stęż.	rozc.		roztwór stężony	roztwór rozcień-czony	
Chrom	NR	NR	NR	NR	ŁR	ŁR	ŁR	NR	NR	nie zmienia się
Cyna	R	TR	RG	TR	RG	TR	ŁR	TR	TR	prawie nie zmienia się
Cynk	R	R	TR	ŁR	ŁR	ŁR	ŁR	R	R	pokrywa się warstwą tlenkową
Glin	NR	R	TR	TR	ŁR	ŁR	ŁR	R	R	pokrywa się warstwą pasywną
Ind	NR	NR	R	TR	NR	NR	R	NR	NR	nie zmienia się
Kadm	ŁR	ŁR	R	R	R	R	R	NR	NR	zmienia się wolno
Miedź	ŁR	ŁR	RG	BTR	NR	NR	ŁR	BTR	NR	pokrywa się warstwą tlenkową
Nikiel	R	R	R	TR	TR	BTR	ŁR	NR	NR	prawie się nie zmienia
Ołów	R	TR	BTR	NR	R	BTR	ŁR	BTR	BTR	pokrywa się warstwą tlenkową
Platyna	NR	NR	NR	NR	NR	NR	TR	NR	NR	nie zmienia się
Rod	NR	NR	R	NR	NR	NR	—	NR	NR	jw.
Srebro	R	R	NR	BTR	NR	NR	ŁR	NR	NR	jw.
Złoto	NR	NR	NR	NR	NR	NR	R	NR	NR	jw.
Żelazo	TR	TR	TR	ŁR	R	TR	ŁR	BTR	BTR	pokrywa się warstwą tlenkową

Oznaczenia: NR — nierozpuszczalny, R — rozpuszczalny, BTR — bardzo trudno rozpuszczalny, TR — trudno rozpuszczalny, ŁR — łatwo rozpuszczalny, RG — rozpuszczalny w podwyższonej temperaturze.

Tablica 34-16. Składy soli stosowanych w galwanotechnice

Lp.	Nazwa soli	Wzór	Zawartość poszczególnych składników %
1	Azotyn amminopalladawy	$[(NH_3)_2Pd](NO_2)_2$	Pd 35,5
2	Chlorek amonowy	NH_4Cl	NH ₄ 33,7 Cl 66,3
3	Chlorek cynawy	$SnCl_2 \cdot 2 H_2O$	Sn 52,6 Cl 31,5
4	Chlorek niklawy	$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$	Ni 24,5 Cl 29,6
5	Chlorek sodowy	$NaCl$	Na 39,3 Cl 60,7
6	Chlorek sodowo-palladawy	$Na_2[PdCl_4] \cdot 3 H_2O$	Pd 30,5
7	Chlorek srebra	$AgCl$	Ag 75,3 Cl 24,7
8	Chlorek złotowy	$AuCl_3 \cdot 2 H_2O$	Au 58,0 Cl 31,4
9	Chloroplatynian sodowy	$Na_2[PtCl_6]$	Pt 43,0
10	Chromowy kwas	CrO_3	Cr 52,0
11	Cyjanek cynkowy	$Zn(CN)_2$	Zn 55,6 CN 44,3
12	Cyjanek miedziawy	$CuCN$	Cu 70,9 CN 29,1
13	Cyjanek sodowy	$NaCN$	Na 96 CN 51,0
14	Cyjanek srebra	$AgCN$	Ag 80,5 CN 19,5
15	Cyjanek srebrowo-potasowy	$K[Ag(CN)_2]$	Ag 54,2
16	Cyjanek złotawy	$AuCN$	Au 88,0
17	Cyjanek złotowo-potasowy	$K[Au(CN)_2]$	Au 68,3
18	Cynian sodowy	$Na_2[SnO_3]$	Sn 40,5
19	Siarczan cynkowy	$ZnSO_4$	Zn 34,4 SO ₄ 52,0
20	Siarczan kobaltawy	$CoSO_4 \cdot 7 H_2O$	Co 20,9 SO ₄ 30,0
21	Siarczan miedziowy	$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	Cu 25,4 SO ₄ 38,4
22	Siarczan niklawy	$NiSO_4 \cdot 7 H_2O$	Ni 20,9 SO ₄ 33,3
23	Siarczan amonowo-niklawy	$(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6 H_2O$	Ni 14,8 SO ₄ 48,6 NH ₄ 9,1
24	Siarczan rodowy	$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 12 H_2O$	Rh 29,0
25	Tlenek cynkowy	ZnO	Zn 80,2 O 19,7
26	Tlenek kadmowy	CdO	Cd 87,5 O 12,5
27	Węglan miedziowy zasadowy	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Cu 53,5 CO ₃ 34,8
28	Węglan niklawy zasadowy	$2 NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4 H_2O$	Ni min. 44 CO ₃ ok. 12
29	Węglan sodowy	Na_2CO_3	Na ₂ CO ₃ 99,3 Na ₂ O 58,0

Tablica 34-17. Rozpuszczalność (g/l) niektórych związków chemicznych w wodzie w różnych temperaturach

Związek chemiczny	Temperatura, °C								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
AgNO ₃	1151	1620	2185	2732	3174	4000	4711	6519	9000
AlK(SO ₄) ₂	31,2	46,7	60,3	99	187	—	354	1062	—
Al ₂ (SO ₄) ₃	313	335	362	404	457	572	592	731	890
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	869	958	1073	1276	1676	2014	2626	4670	11320
BaCl ₂	316	333	357	382	407	436	464	524	588
BaCl ₂ · 2H ₂ O	—	—	446	—	—	—	591	—	769
Ba(NO ₃) ₂	50	70	92	116	142	171	203	270	342
Ba(OH) ₂	16,7	24,8	38,9	55,9	82,2	131	209	1014	—
Ca(OH) ₂	1,85	1,76	1,65	1,53	1,41	1,28	1,16	0,94	0,77
CaO	1,4	1,3	1,25	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,6
CaSO ₄	1,8	1,9	2,0	2,1	2,1	2,1	2,0	—	1,6
CdSO ₄	755	761	767	—	798	770	—	675	583
Cd(NO ₃) ₂	—	—	—	—	—	2340	—	—	—
CoSO ₄	255	306	363	422	488	522	545	589	388
CrO ₃	625	625	630	630	635	—	—	—	—
CuSO ₄ · 5H ₂ O	316	—	423	456	—	658	—	—	2033
Cu(NO ₃) ₂	819	—	1223	—	1598	—	1778	—	2077
FeCl ₂	—	—	624	656	690	731	783	—	—
FeSO ₄	157	205	266	330	403	478	551	—	—
H ₃ BO ₃	26,6	—	—	—	87,2	115,2	148,2	236,3	—
K ₂ CO ₃	1080	1090	1110	1140	1169	1210	1268	1398	1557
KCl	280	310	340	370	400	430	455	510	560
KClO ₃	33	50	74	102	145	197	260	390	560
K ₂ CrO ₄	573	611	637	656	670	690	728	802	870
K ₂ Cr ₂ O ₇	50	80	120	180	260	345	450	700	1020
KMnO ₄	28,3	42	64	90	126	169	222	250	—
KNO ₃	133	210	316	458	639	855	1000	1690	2460
KOH	970	1030	1120	1260	—	1400	—	—	1780
K ₂ SO ₄	73,5	92,2	111	130	148	165	182	214	241
MgCl ₂	530	537	546	—	575	—	611	662	731
MgSO ₄	—	310	356	409	456	504	539	630	684
MnSO ₄	530	598	630	630	600	570	539	456	356
Na ₂ B ₄ O ₇	14	16,1	25,9	39	—	105	201	315	523
NaCl	356	357	358	360	363	367	370	382	393
Na ₂ CO ₃	70	125	215	408	500	—	464	450	450
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	213	—	928	1491	2740	—	—	—	—
NaHCO ₃	69	81,5	96	111	127	145	164	—	—
Na ₂ CrO ₄	318	502	796	888	962	1050	1151	1238	1315
Na ₂ Cr ₂ O ₇	1632	1703	1802	1968	2206	2485	2623	3609	4264
NaNO ₂	721	780	845	916	984	1040	1120	1360	1630
NaNO ₃	730	823	875	960	1040	1140	1250	1480	1800
NaOH	420	515	1090	1190	1290	1450	1740	3130	3470
Na ₃ PO ₄	45	82	122	163	202	294	399	—	—
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	122	—	490	1841	—	—	—	—	—
NH ₄ Cl	294	333	372	414	458	504	552	656	773
NH ₄ HCO ₃	119	158	210	270	320	—	400	—	—
NH ₄ NO ₃	1180	1530	1780	2420	2970	3440	4100	6250	10100
(NH ₄) ₂ SO ₄	700	730	750	780	810	—	880	950	1030
NiCl ₂	525	598	640	687	733	760	821	—	874
NiSO ₄	279	319	378	432	477	529	549	643	767
PbCl ₂	6,7	—	9,9	12,0	14,5	17,0	19,8	26,2	33,4
Pb(NO ₃) ₂	765	444	523	607	694	787	880	1080	1270
ZnCl ₂	1080	2720	3680	—	4520	—	4880	—	6150
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	1150	1910	2040	2200	2380	2600	2870	3620	4880

1

31

32

54

3

5

1

1

1

1

1

1

1

1

1

ka-

e

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

Gęstość g/ml	Zawartość, g		Gęstość g/ml	Zawartość, g		Gęstość g/ml	Zawartość, g		Gęstość g/ml	Zawartość, g	
	w 100 g	w 1 l		w 100 g	w 1 l		w 100 g	w 1 l		w 100 g	w 1 l
1,000	0,10	1,0	1,130	21,76	245,9	1,260	41,32	520,6	1,390	63,23	878,9
1,010	1,90	19,2	1,140	23,30	265,6	1,270	42,85	544,1	1,400	65,30	914,2
1,020	3,70	37,8	1,150	24,83	285,6	1,280	44,39	568,2	1,410	67,50	951,7
1,030	5,50	56,7	1,160	26,35	305,7	1,290	45,93	592,4	1,420	69,80	991,3
1,040	7,26	75,4	1,170	27,87	326,0	1,300	47,48	617,2	1,430	72,17	1011
1,050	8,99	94,3	1,180	29,37	346,5	1,310	49,07	642,8	1,440	74,68	1053
1,060	10,68	113,2	1,190	30,87	367,3	1,320	50,71	669,4	1,450	77,28	1121
1,070	12,32	131,8	1,200	32,34	388,1	1,330	52,37	696,5	1,460	79,98	1168
1,080	13,94	150,5	1,210	33,80	409,0	1,340	54,07	724,5	1,470	82,90	1219
1,090	15,52	169,2	1,220	35,26	430,2	1,350	55,79	753,2	1,480	86,05	1274
1,100	17,10	188,1	1,230	36,76	452,1	1,360	57,57	783,0	1,490	89,60	1335
1,110	18,66	207,1	1,240	38,27	474,6	1,370	59,39	813,6	1,500	94,09	1411
1,120	20,22	226,5	1,250	39,80	497,5	1,380	61,27	845,5	1,522	100,00	1522

Tablica 34-19. Gęstość w temp. 15°C oraz °Bé wodnego roztworu bezwodnika chromowego

Gęstość g/ml	°Bé	CrO ₃ g/l	Gęstość g/ml	°Bé	CrO ₃ g/l	Gęstość g/ml	°Bé	CrO ₃ g/l
1,105	14,0	153	1,189	23,0	270	1,30	33,0	438
1,110	14,5	159	1,195	23,5	278	1,31	34,3	455
1,115	15,0	165	1,200	24,0	286	1,32	35,0	468
1,120	15,5	171	1,205	24,5	293	1,33	36,8	485
1,125	16,0	178	1,209	25,0	300	1,35	37,5	515
1,130	16,5	184	1,214	25,5	306	1,37	39,0	548
1,133	17,0	190	1,220	26,0	314	1,44	44,1	646
1,135	17,5	197	1,225	26,5	322	1,51	48,8	753
1,140	18,0	204	1,230	27,0	330	1,58	53,0	869
1,145	18,5	211	1,235	27,5	337	1,66	57,4	998
1,151	19,0	218	1,240	28,0	345			
1,155	19,5	224	1,245	28,5	353			
1,160	20,0	230	1,250	29,0	361			
1,165	20,5	236	1,255	29,5	369			
1,170	21,0	243	1,260	30,0	377			
1,175	21,5	250	1,266	30,5	386			
1,179	22,0	256	1,272	31,0	395			
1,184	22,5	263	1,290	32,5	422			

Tablica 34-20. Gęstość wodnego roztworu kwasu siarkowego w temp. 15°C

Gęstość g/ml	Zawartość, g		Gęstość g/ml	Zawartość, g		Gęstość g/ml	Zawartość, g		Gęstość g/ml	Zawartość, g	
	w 100 g	w 1 l		w 100 g	w 1 l		w 100 g	w 1 l		w 100 g	w 1 l
1,000	0,09	1	1,240	32,28	400	1,480	57,83	856	1,720	78,92	1357
1,010	1,57	16	1,250	33,43	418	1,490	58,74	875	1,730	79,80	1381
1,020	3,03	31	1,260	34,57	436	1,500	59,70	896	1,740	80,68	1404
1,030	4,49	46	1,270	35,71	454	1,510	60,65	916	1,750	81,56	1426
1,040	5,96	62	1,280	36,71	472	1,520	61,59	936	1,760	82,44	1451
1,050	7,37	77	1,290	38,03	490	1,530	62,53	957	1,770	83,51	1478
1,060	8,77	93	1,300	39,19	510	1,540	63,43	977	1,780	84,50	1504
1,070	10,19	109	1,310	40,35	529	1,550	64,26	996	1,790	85,70	1534
1,080	11,60	125	1,320	41,50	548	1,560	65,20	1017	1,800	86,92	1565
1,090	12,99	142	1,330	42,66	567	1,570	66,09	1038	1,810	88,30	1598
1,100	14,35	158	1,340	43,74	586	1,580	66,95	1058	1,820	90,05	1639
1,110	15,71	175	1,350	44,82	605	1,590	67,95	1078	1,822	90,40	1647
1,120	17,07	191	1,360	45,88	624	1,600	68,70	1099	1,824	90,80	1656
1,130	18,31	207	1,370	46,94	643	1,610	69,56	1120	1,828	91,70	1676
1,140	19,61	223	1,380	48,00	662	1,620	70,42	1141	1,832	92,70	1698
1,150	20,91	240	1,390	49,06	682	1,630	71,27	1162	1,836	93,80	1722
1,160	22,19	257	1,400	50,11	702	1,640	72,12	1183	1,840	95,40	1759
1,170	23,47	275	1,410	51,15	721	1,650	72,96	1204	1,8415	97,35	1793
1,180	24,76	292	1,420	52,15	740	1,660	73,81	1225	1,8400	98,72	1816
1,190	26,04	310	1,430	53,11	759	1,670	74,66	1247	1,8390	99,12	1823
1,200	27,32	328	1,440	54,07	779	1,680	75,50	1268	1,8384	100,00	1838
1,210	28,58	346	1,450	55,03	798	1,690	76,38	1291			
1,220	29,84	364	1,460	55,97	817	1,700	77,17	1312			
1,230	31,11	383	1,470	56,90	837	1,710	78,04	1334			

Tablica 34-21. Gęstość wodnego roztworu amoniaku w temp. 15°C

Gęstość g/l	Zawartość, g		Gęstość g/ml	Zawartość, g	
	w 100 g	w 1 l		w 100 g	w 1 l
0,998	0,45	4,5	0,938	16,22	152,1
0,994	1,37	13,6	0,934	17,42	162,7
0,990	2,31	22,9	0,930	18,64	173,4
0,986	3,30	32,5	0,926	19,87	184,2
0,982	4,30	42,2	0,922	21,12	194,7
0,978	5,30	51,8	0,918	22,39	205,6
0,974	6,30	61,4	0,914	23,68	216,3
0,970	7,31	70,9	0,910	24,99	227,4
0,966	8,33	80,5	0,906	26,31	238,3
0,962	9,35	89,9	0,902	27,65	249,4
0,958	10,47	100,3	0,898	29,01	260,5
0,954	11,60	110,7	0,894	30,37	271,5
0,950	12,74	121,0	0,890	31,75	282,6
0,946	13,88	131,3	0,886	33,25	291,6
0,942	15,04	141,7	0,882	34,95	308,3

Tablica 34-22. Gęstość wodnego roztworu kwasu solnego w temp. 15°C

Gęstość g/ml	Zawartość, g		Gęstość g/ml	Zawartość, g	
	w 100 g	w 1 l		w 100 g	w 1 l
1,000	0,16	1,6	1,110	21,92	243,3
1,010	2,14	21,6	1,120	23,82	266,8
1,020	4,13	42,1	1,130	25,75	291,0
1,030	6,15	63,3	1,140	27,66	315,4
1,040	8,16	84,9	1,150	29,57	340,1
1,050	10,17	106,8	1,160	31,52	365,6
1,060	12,19	129,2	1,170	33,46	391,5
1,070	13,19	140,4	1,180	35,38	417,5
1,080	16,15	174,4	1,190	37,23	443,1
1,090	18,11	197,4	1,200	39,11	469,3
1,100	20,01	220,1			

Tablica 34-23. Gęstość wodnego roztworu siarczanu miedziowego w temp. 18°C

Gęstość g/ml	Zawartość, g			
	CuSO ₄		CuSO ₄ · 5H ₂ O	
	w 100 g	w 1 l	w 100 g	w 1 l
1,009	1	10,09	1,564	15,78
1,019	2	20,38	3,129	31,88
1,040	4	41,60	6,257	65,07
1,062	6	63,72	9,386	99,68
1,084	8	86,72	12,51	135,7
1,107	10	110,7	15,64	173,2
1,131	12	135,7	18,77	212,3
1,154	14	161,6	21,90	252,7
1,180	16	188,8	25,03	295,3
1,206	18	217,1	28,16	339,6

Tablica 34-24. Gęstość wodnego roztworu siarczanu nikłowego w temp. 18°C

Gęstość g/ml	Zawartość, g			
	NiSO ₄		NiSO ₄ · 7H ₂ O	
	w 100 g	w 1 l	w 100 g	w 1 l
1,009	1	10,09	1,815	18,31
1,020	2	20,40	3,630	37,02
1,042	4	41,68	7,260	75,64
1,063	6	63,78	10,89	115,8
1,085	8	86,80	14,52	157,5
1,109	10	110,9	18,15	201,3
1,133	12	136,0	21,78	246,8
1,158	14	162,1	25,41	294,2
1,183	16	189,3	29,04	343,6
1,209	18	217,6	32,67	394,9
1,235	20	247,0	36,30	448,2
1,262	22	277,6	39,93	503,8

Tablica 34-25. Dopuszczalne obciążenie niektórych kąpeli galwanicznych

Rodzaj kąpeli	Dopuszczalne obciążenie kąpeli A/l
Do chromowania z polyskiem	ok. 1,55
Do chromowania technicznego	ok. 2,0
Do cynkowania-cyankowa	ok. 0,6
Do kadmowania-cyankowa	ok. 0,5
Do miedziowania szybkosprawną w podwyższonej temperaturze	ok. 0,5
Do miedziowania w podwyższonej temperaturze	ok. 0,4
Do miedziowania — kwaśna	ok. 0,4
Do miedziowania — rozcieńczona, cyankowa w zwykłej temperaturze	ok. 0,2
Do niklowania z polyskiem w podwyższonej temperaturze	ok. 0,6
Do niklowania z polyskiem — rozcieńczona	ok. 0,4

Tablica 34-26. Dopuszczalne maksymalne obciążenie (A/l) kąpeli bez potrzeby chłodzenia

Napięcie na szynach wanny V	Temperatura kąpeli, °C		
	20	50	80
2	0,4	—	—
4	0,2	1,5	2,5
6	0,13	1,0	1,7
8	0,1	0,75	1,25
12	0,065	0,5	0,80
20	0,040	0,3	0,50

Tablica 34-27. Stopień dokładności elektrycznych przyrządów pomiarowych w zależności od klasy

Klasa dokładności	Dokładność %	Umowny znak na przyrządzie	Zastosowanie
0,2	± 0,2	0,2	kontrolne i laboratoryjne
0,5	± 0,5	0,5	
1,0	± 1,0	1,0	przemysłowe
1,5	± 1,5	1,5	
2,5	± 2,5	2,5	

Tablica 34-28. Parametry prądowe niektórych urządzeń do pokrywania drobnicy

Rodzaj i temperatura kąpieli	Aparaty kielichowe						Aparaty bębnowe							
	10 I		25 I		50 I		10 I		15 I		20 I		30 I	
	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A
Do cynkowania — alkaliczna 18—25°C	8	30	8	60	8	100	12	120	12	170	12	240	12	350
Do kadmowania — alkaliczna 16—28°C	10	25	10	50	10	90	14	100	14	150	14	220	14	320
Do miedziowania — zwykła 18—25°C	10	10	10	25	10	45	12	40	12	60	12	80	12	100
Do miedziowania w podwyższonej tem- peraturze 40—50°C	12	20	12	40	12	70	15	90	15	120	15	160	15	220
Do mosiądzowania — zwykła 18—25°C	10	15	10	30	10	50	12	40	12	70	12	90	12	110
Do mosiądzowania — stężona 35—45°C	12	20	12	40	20	50	15	140	15	160	15	180	15	250
Do niklowania — zwykła 18—25°C	10	15	10	30	10	55	12	40	12	60	12	80	12	100
Do niklowania — z połyskiem 40—60°C	12	25	12	45	12	80	15	70	15	100	15	140	15	200

Tablica 34-29. Stosunek masy do powierzchni dla normalii śrubowych
Nakrętki

	M2	M3	M4	M5	M6	M8	M10	M12	M16	M20	M24	M30	M36	M42	M48
kg/m ²															
kg	2,20	2,90	3,70	4,60	5,30	7,20	8,60	9,50	12,0	14,0	16,5	24,5	25,6	28,4	34,0

Śruby

	M2	M3	M4	M5	M6	M8	M10	M12	M16	M20	M24	M30	M36	M42	M48
Długość kg/m ²															
5 ^{1*)} 2 ^{2*)}	2,30 2,10	3,10 2,80													
10 ¹ 2	2,10 1,90	2,90 2,80	4,40 4,00	5,90 5,40											
15 ¹ 2		2,70 2,40	4,10 3,70	5,60 5,10	6,70 6,10	9,30 9,40									
20 ¹ 2		2,70 2,40	3,90 3,50	5,30 4,80	6,40 5,80	8,90 8,10									
25 ¹ 2		2,50 2,20	3,80 3,45	5,00 4,50	6,20 5,60	8,70 7,90	11,4 10,3	13,4 12,3							
30 ¹ 2			3,70 3,35	4,90 4,40	6,10 5,50	8,40 7,60	11,0 10,0	12,7 11,5							
40 ¹ 2			3,60 3,25	4,80 4,30	5,80 5,20	8,10 7,30	10,4 9,6	12,3 11,2	17,0 15,5	21,6 19,7					
50 ¹ 2					5,70 5,20	7,80 7,00	10,4 9,5	12,0 10,9	16,5 15,0	21,0 19,0	25,4 23,0	34,0 31,0			
60 ¹ 2							10,0 9,1	11,7 10,6	16,2 14,7	20,6 18,6	25,0 22,7	32,4 29,5	40,0 36,5		
70 ¹ 2									15,9 14,4	20,4 18,4	24,6 22,2	32,9 29,0	39,5 35,5	46,0 42,0	
80 ¹ 2									15,6 14,2	20,2 18,0	24,2 22,0	31,0 28,0	39,0 35,4	46,0 41,8	
90 ¹ 2											23,7 21,5	30,8 27,6	38,0 34,5	45,0 41,0	52,0 47,2
100 ¹ 2											23,5 21,5	30,6 27,4	37,6 34,0	44,0 40,0	50,0 45,5

1*) — dla śrub z łbami sześciokątnymi.

2*) — dla śrub z łbami wpuszczonymi.

Literatura ogólna

- Akimow G. W.: Podstawy nauki o korozji i ochronie metali (tł. z ros.). Katowice. PWT 1952.
- Biestek T.: Własności ochronne elektrolitycznych powłok cynkowych i kadmowych. Warszawa. IMP-BOINTE 1979.
- Biestek T., Sękowski S.: Metody badań powłok metalowych. Wyd. 2. Warszawa. WNT 1973.
- Biestek T., Socha J., Weber J.: Nowoczesne metody wytwarzania konwersyjnych i metalowych powłok ochronnych. Warszawa. PWT 1960.
- Biestek T., Weber J.: Powłoki konwersyjne. Warszawa. WNT 1968.
- Biestkowska T., Szmidt K., Żak T.: Błyszczące powłoki galwaniczne miedź-nikiel-chrom. Warszawa. PWT 1963.
- Buzan Z., Prez J.: Pasty szlifiersko-polerskie. Warszawa. Biuro Wyd. Chemia 1972.
- Drozd W., Gašior E.: Fosforowanie ochronne. Warszawa. PWT 1953.
- Garda C., Gašowski W.: Barwienie aluminium i jego stopów. Wyd. 2. Warszawa WNT 1968.
- Galwanotechnika. Praca zbiorowa. Warszawa. ODOK-SIMP 1984.
- Galwanotechnika. Zagadnienia podstawowe. Praca zbiorowa. Warszawa. WNT 1963.
- Glasstone S.: Podstawy elektrochemii (tł. z ang.). Warszawa. PWN 1956.
- Klinow I. J.: Korozja i tworzywa konstrukcyjne (tł. z ros.). Warszawa. WNT 1964.
- Kolanko Z.: Chemiczne metody przygotowania podłoża pod powłoki galwaniczne. Warszawa. ZODOK 1971.
- Kolanko Z.: Chromowanie w kąpeli niskostężeniowej. Warszawa IMP-BOINTE, 1979.
- Korozja. Red. L. L. Shreir (tł. z ang.). Warszawa. WNT 1966.
- Kowalski Z., Bagdach S.: Metalizowanie tworzyw sztucznych i innych nieprzewodników. Warszawa. WNT 1965.
- Kudriawcew N. T., Łajner W. I.: Podstawy galwanostegii (tł. z ros.). Warszawa. PWT 1955 T. 1; 1960 T. 2.
- Langford K. E.: Analiza kąpeli galwanicznych (tł. z ang.). Wyd. 2. Warszawa. PWT 1961.
- Myronowicz M.: Anodowe wytwarzanie powłok na aluminium. Warszawa. WNT 1963.
- Orman M., Golian A.: Korozja aluminium i jego stopów. Katowice. Śląsk. 1963.
- Poddubny W.: Korozja broni i amunicji (tł. z ros.). Warszawa. MON 1961.
- Poradnik Galwanotechnika. Praca zbiorowa. Wyd. 2. Warszawa. WNT 1973.
- Rodziewicz M.: Mechaniczne polerowanie metali. Warszawa. WNT 1968.
- Rudzki J., Samołyk A.: Normowanie w galwanotechnice. Warszawa. WNT 1967.
- Sękowski S.: Nieniszczące metody pomiaru grubości powłok ochronnych. Wyd. 3. Warszawa. IMP-BOINTE 1977.
- Socha J.: Złocenie galwaniczne. Warszawa. IMP-BOINTE 1979.
- Socha J., Safarzyński S.: Barwne warstewki na miedzi i jej stopach. Warszawa. IMP (w druku).
- Staniszewski B.: Alodynowanie. Warszawa. WNT 1961.
- Szmidt K., Żak T.: Konserwacja i regeneracja ważniejszych kąpeli galwanicznych. Wyd. 3. Warszawa. WNT 1968.
- Śmiałowski M.: Wodór w stali. Warszawa. WNT 1961.
- Śmiałowski Z.: Inhibitory korozji metali. Warszawa. WNT 1971.
- Tegart N. J.: Elektrolityczne i chemiczne polerowanie metali. (tł. z ang.). Warszawa. PWT 1956.
- Tomaszow N. D.: Teoria korozji i ochrony metali (tł. z ros.). Warszawa. PWN 1962.
- Uhlig H. H.: Korozja i jej zapobieganie (tł. z ang.). Warszawa. WNT 1976.
- Weber J.: Fosforowanie stali. Warszawa. PWT 1956.
- Wranglen G.: Podstawy korozji i ochrony metali. Warszawa. WNT 1975.
- Zawadzki J.: Ochrona czasowa metali. Warszawa. WNT 1969.
- Żak T.: Mikrowygładzanie przy osadzeniu powłok galwanicznych. Warszawa. IMP 1968.
- Zmhorski E.: Chromowanie techniczne i budowa chromowni. Wyd. 2. Warszawa. PWT 1957.

Wykaz czasopism z dziedziny galwanotechniki

Anti-Corrosion Methods and Materials	Kraj
Battelle Technical Review	Anglia
British Corrosion Journal	USA
Corrosion	Anglia
Corrosion Prevention and Control	USA
Corrosion Science	Anglia
Fachberichte. Hüttenpraxis. Metallverarbeitung	Anglia
Finishing Industries	RFN
Galvano-Organ	Anglia
Galvano-Berichte	Francja
Galvanotechnik	NRD
Industrial Finishing	RFN
	USA

Journal der Oberflächentechnik (JOT)	RFN	Proceedings of the American Electroplaters Society	USA
Journal of Electrochemical Society	USA	Product Finishing	Anglia
Koroze a Ochrana Materiálu	ČSRS	Product Finishing	USA
Metal Finishing	USA	Przemysł Chemiczny	Polska
Metal Finishing Abstracts	Anglia	Surface Coatings	Anglia
Metal Finishing and Processes	Anglia	Technisches Zentralblatt für Praktische Metallbearbeitung	RFN
Metal Progress	USA	Traitments de Surface	Francja
Metalloberfläche	RFN	Transactions of the Institute of Metals Finishing	Anglia
Metaux Corrosion Industries	Francja	Werkstoffe und Korrosion	RFN
Oberfläche-Surface	Szwajcaria	Zaszcita Materiałow	ZSRR
Ochrona przed korozją	Polska	Zastita Materiala	Jugostawia
Plating and Surface Finishing	USA	Zinc Abstracts	Anglia
Powłoki Ochronne	Polska		
Povrchove Upravy	ČSRS		

Skorowidz rzeczowy

- Akceptory 111
 Akorinol, preparat do ochrony czasowej 430
 Akty prawne
 galwanizerni 652
 ochrony powietrza 521
 Aktywacja 107
 Aktywowanie stali nierdzewnej 125
 Alkalia do trawienia 103
 Alkanole 479
 Aluminium 44
 barwienie 396
 chromianowanie 387
 chromowanie 151
 polerowanie 84, 113
 trawienie 107
 zacynkowanie 127
 Amalgamowanie 266
 Amidosulfonian nikielny 247
 Amoniak, gęstość 707
 Analiza
 ekonomiczna, porównawcza 662
 kąpieli do niklowania 251
 Aniony zasadowe 493
 Aniony 10
 Anodowanie 388
 dodatki stopowe 390
 twarde aluminium 393
 Anody 23
 brązowe 321
 do chromowania 155
 — cynkowania 187
 — cynowania 200
 —, pasywowanie 193
 — kadmowania 210
 — miedziowania 227
 — osadzania powłok Ni-Fe 330
 — — — Sn-Ni 324
 — — — W-Ni, W-Co 328
 — srebrzenia 275
 mosiężne 319
 niklowe 252, 253, 328, 330
 obliczanie kosztów jednostkowego zużycia 665
 ołowiane 263
 pomocnicze, materiały 659
 —, własności kąpielii 659
 stopowe 324
 wielofazowe 324
 złote 303
 żelazne 330
 Aparatura do spryskiwania katodowego 366
 Apteczka pierwszej pomocy 675
 Atom 10
 Austenit 36
 przechłodzony, przemiany fazowe 36
 Automaty galwanizerskie
 czyste 503
 obliczenia 618, 644, 645
 sterowane programowo 611
 sztywne 611
 — Processmaster 646, 647
 Automatyzacja prac szlifiersko-polarskich 90
 Azotan amminosrebrny 351
 Azotany
 srebrzenie 271
 usuwanie z kąpielii 371
 Badanie
 emisji chlorowodoru 517
 — cyjanowodoru 519
 — tlenków azotu 518
 — zw. chromu 520
 metali 31
 własności kąpielii 531
 wydajności elektrodowej 525
 Badanie korozji 589, 590
 atmosferycznej 599
 czynniki kontrolowane 599
 elektrochemiczne 599
 metodą Corrodokote 598
 podczas magazynowania 600
 — użytkowania 600
 połowe 599
 przyspieszone 594, 601
 — klimatyczne 594
 w atmosferach kontrolowanych 595
 — mgłach roztworów 596
 z zanurzeniem w cieczach 598
 Badanie powłok
 chromianowych 388
 chropowatości 581
 grubości, dobór metody 553
 —, metodami nieniszczącymi 562
 —, — niszczącymi 555
 lutowości 588
 naprężeń własnych 526
 plastyczności, metodą podstawową 585
 —, — przybliżoną 586
 —, — Rolffa 586
 połysku 579
 przyczepności 577
 szczelności 571
 ścieralności 586
 twardości 582
 własności elektrycznych 587
 — ochronnych 380
 Bainit 37
 Barwa wody 448

- Barwienie**
 aluminium, barwnikami organicznymi 396
 — w czasie anodowania 399
 — zw. nieorganicznych 398, 399
- Barwienie powłok**
 chemiczne 388
 cynkowych 188
 srebrnych 278
- Barwniki poloksalowe**
 odporność wybarwień 397
 parametry barwienia 397
- Bemitowanie 389**
- Bezpieczeństwo pracy w galwanizerni 674**
- Bezwodnik chromowy, gęstość 706**
- Bilans**
 ciepły urządzeń grzejnych 621
 przepływu powietrza w galwanizerni 632
- Blizniakowanie 29**
- Brązowanie 320**
- Brązy 43**
 własności 320
- Budowa**
 krystaliczna metali 24
 sieci przestrzennej 26
- Bufory 12**
- Charakterystyka urządzeń obrotowych 618**
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT 448, 449
Chemikalia do uzdatniania wody, pH 448
- Chlorek**
 amonowy 166
 cynkowy 165
 nikławy 237
- Chlorki**
 kąpiele do srebrozenia 271
 w wodzie 449
- Chlorowodór, badanie emisji 517**
- Chrom**
 trójwartościowy 142
 —, własności 138, 139
- Chromianowanie 380**
 aluminium 387
 cynku 384
 cyny 386
 kadmu 384
 metodą Protectatin 386, 387
 miedzi 385
 powłok cynkowych 188
 srebra 385
 stopów miedzi 385
- Chromianowanie 128**
 aluminium 151
 czterochromianowe, wady powłok 160
 dekoracyjne 149
 —, wady powłok 157, 158
 drobnicy 149
 karta kontroli statystycznej 548
 na kolor czarny 149
 nieporowate 150
 ochronne 149
 ochronno-dekoracyjne 140, 148
 porowate 150, 151
 specjalne wymagania 152, 153
 stopów aluminium 151
 techniczne 139, 145
 —, wady powłok 159
- Chropowatość powierzchni 581**
 parametry 582
 zalecana 74
- Ciepło właściwe materiałów konstrukcyjnych 624**
- Corrodkote metoda 593**
- Cyjanek wolny w kąpielach do srebrozenia 270**
- Cyjanki**
 metali alkalicznych, złocenie 302
 unieszkodliwianie metodami specjalnymi 504
 — — termicznymi 502
 utlenianie elektrolityczne 498
 — metodą amperometryczną 511
 —, zużycie reagentów 470
 zużycie w procesach galwanicznych 637
- Cyjanokadmian sodowy 205**
- Cyjanowodór, badanie emisji 518**
- Cylinder ze stopu AK 12, chromowanie w kąpielu samosterującej 152**
- Cyna**
 chromianowanie 386
 własności 190
- Cynian sodowy, zanieczyszczenia 200**
- Cynk 44**
 chromianowanie 384
 na anody, zanieczyszczenia 184
 trawienie 107
 w kąpielach nikłowych 371
 własności 162, 163
 wpływ na anodowanie 391
- Cynkowanie 129, 162**
 dodatki blaskotwórcze 176, 179, 182
 elektrolityczne 164
 z polyskiem, kąpiel alkaliczna 172
 — —, — wysokocyjankowa 176
 — —, — niskocyjankowa 181
- Cynowanie 130, 190**
 kontaktowe 336
 pasywowanie anod 280, 283
 przez wymianę 335
- Cytryniany, złocenie 302**
- Czas**
 płukania 410
 osadzania powłoki miedzianej 223
 — srebra 273
 suszenia po obróbce 620
- Cząsteczka 10**
- Czterochloroetylen 96**
- Czynniki produkcji 660**
- Dane ekonomiczno-technologiczne cynkowania w kąpielach alkalicznych 173 kwaśnych 167 niskocyjankowych 182 słabo kwaśnych 170 wysokocyjankowych 179**
- Defekty**
 liniowe 24
 płaskie 26
 punktowe 26
- Dekapowanie 107**
- Dekarbonizacja 454**
- Dekstryna 166**
- Demineralizacja wody, metody**
 destylacja 455
 dezynsekcja 458
 jonitowe 455
 maskowanie 458
 membranowe 458
 usuwanie krzemionki 458
 — olejów 458
 — tłuszczów 458
- Dializa 497**
- Dializat 497**
- Dmuchawy bezolejowe 635**
- Dobór**
 kąpeli do chromowania 145
 powłok galwanicznych 48, 49, 51
- Dodatki stopowe, wpływ na anodowanie 390**

- Donnana dializa 497
 Doprowadzenie prądu do zawieszek 657
 Dotrawianie 107
 Dozowanie reagentów w oczyszczalniach ścieków 509
 Drobnica
 miedzianowanie w bębnach i kielichach 219
 urządzenia obrotowe do pokrywania 642
 Dwucyjanozocian potasowy, złocenie 301
 Dwutlenek węgla, zawartość w wodzie 450
 Dysocjacja elektrolityczna 10
- Elektrochlorowanie 498
 Elektrodializa 496, 497
 Elektrodializer wielokomorowy 496
 Elektroda(y) 13
 do pomiaru pH ścieków 507
 jonoselektywne 511
 pomiarowe potencjału redoksy 508
 potencjały normalne 702
 wodorowa 13
 złota, polaryzacja katodowa 293
 Elektrogram 575
 Elektrokryształizacja 15
 Elektrolit 12, 15, 16
 mocny 11
 Elektroliza 13
 warunki współsadzenia metali 315
 zużycie energii technologicznej 668
 Emisja substancji toksycznych do atmosfery 515
 Emulsje
 olejowe, rozszczepianie 479
 olejowo-wodne, rozdzielanie 496
 Emulsole 96, 479
 Energia technologiczna, koszty zużycia 668
 Eutektyka 27
- Faradaya
 prawa 13
 równanie 525
 Fiedla wzór 530
 Filtracja
 ciągła 432
 okresowa 432
 regeneracyjna 432
 Filtr(y)
 bębnowy próżniowy 506, 507
 do sprężonego powietrza 439
 duże 434
 dynamiczne 547, 565
 konserwacja 441
 laboratoryjne 433
 małe 434
 obsługa 441
 pompy 437, 438
 średnie 434, 435
 wkłady poziomo-workowe 437
 — świecowe 436
 — workowe 437
 Filtrowanie wody 453
 Fiodora wykres 150
 Flokulanty 476, 477
 Fluoroboran cynawy, zanieczyszczenie 200
 Fluorkrzemian potasowy 142
 Fosfofillit 375
 Fosforanowanie 374
 Fosforany w wodzie 449
 Fundusz czasu pracy urządzenia 613
- Galwanizernia
 bezpieczeństwo pracy 674
 bilans przepływu powietrza 632
 charakterystyka techniczno-ekonomiczna 607
 energia elektryczna 639
 — technologiczna 639
 gaz, zużycie 640
 gospodarka wodna 640
 — wodno-ściekowa 465
 higiena pracy 674
 ocena technologiczno-ekonomiczna 641
 oczyszczalnie ścieków 640
 pomieszczenia sanitarne 640
 — socjalne 675
 powierzchnia pomocnicza 620
 — produkcyjna 620
 — socjalno-usługowa 621
 program produkcyjny 607—609
 przewody wentylacyjne 632
 sprężone powietrze 640
 ścieki 466
 transport technologiczny 612
 układ stanowisk 608
 ustawienie urządzeń 622
 woda 444, 462
 wypadki 680
 założenia budowlane 638
 zatrucia 681—684
 zautomatyzowana 610
 Galwanoplastyka 357, 358
 Galwanostegia 357
 Gatunki miedzi 43
 Gaz elektronowy 22, 23
 Gazy, rozpuszczalność w wodzie 447
 Gąbki polerskie 81
 Gęstość
 kapieli 539
 powłok różnych metali 557
 prądu 15
 —, rozdział pierwotny 528
 —, — — wtórny 529
 — w galwanotechnice 649
 Gigitar, flokulant 477
 Gips, rozpuszczalność w wodzie 446
 Glin
 własności 388
 zanieczyszczenie kapieli niklowych 371
 Gramatura 552
 przeliczenie na grubość powłoki 553
 Grubość powłok
 minimalna 56—59
 miejskowa 552
 średnia 665
 Grubości powłok, metody badania nieniszczące 562
 elektromagnetyczne 566
 elektryczne 569
 magnetyczne 564
 — odbiciowe 567
 prądów wirowych 566
 radiometryczne 567
 termoelektryczne 569
 Grubość powłok, metody badania niszczące 555
 kroplowe 559, 560
 kulometryczna 561
 mikroskopowa 555
 profilometryczna 561
 strumieniowe 560
 wagowa 557
 Gruntowanie 368
- Harringa metoda badania wgłębności 532
 Hartowanie 37
 Higiena pracy w galwanizerni 674

Homogenizowanie 27
 Hopenit 375
 Horsch i Fuwa metoda badania wgłębności 533
 Hurealit 375
 Hydratacja 10
 Hydraty 10
 Hydrochinon 323
 Hydroliza 12

Igły chirurgiczne, polerowanie 116
 Ind, własności 311
 Indowanie 311
 Inhibitory trawienia 104
 Instalacja do odzysku kw. chromowego ze ści-
 ków 494
 Ishizaka metoda badania wgłębności 532
 Izotopy promieniotwórcze, badanie grubości po-
 wlok 568

Jonity
 chelatujące 493
 selektywne 493
 Jony 10
 kompleksowe 12

Kadm
 chromianowanie 384
 trawienie 107
 własności 203, 204
 Kadmowanie 131, 203
 Kapitałochłonność produkcji 661, 731
 Karta

procentu braków 546
 zakresu 546

Kationity kwaśne 493
 Kationy 10

Kąpiele
 aktywujące 351
 do trawienia tworzyw ABS 350

Kąpiele do anodowania 391

słabo agresywne 392
 średnio agresywne 392
 — z kwasu siarkowego 392
 — — — szczawowego 394
 — — — rcztworu bezwodnika chromowego 395

Kąpiele do brązowania 320

Kąpiele do chromianowania 387

aluminium 387
 cynku 385
 kadmu 385
 metodą Protectatin 387
 miedzi 386
 srebra 386
 stopów aluminium 387
 — miedzi 386

Kąpiele do chromowania

czterochromianowe 141, 145
 drobnicy 141
 fluorokrzmianowe 140, 145
 konserwacja 144
 na kolor czarny 142, 144
 nie zawierające SO_4^{2-} 144
 parametry 143
 regeneracja 144
 samosterująca 144
 siarczanowe 140, 143, 145
 składniki 142, 143

Kąpiele do cynkowania

Alka-PO 172
 alkaliczne 164, 171
 kwaśne 164, 165, 167
 niskocyjankowe 164, 179
 obojętne 164, 170
 słabo kwaśne 164, 168, 169
 średniocyjankowe 164, 179
 wysokocyjankowe 164, 173, 175
 z polyskiem 169
 zanieczyszczenia 173, 178

Kąpiele do cynowania 191

alkaliczne 192, 195
 bezprądowego 336
 cynianowe 192, 195
 kontaktowego 336
 kwaśne 196, 197
 Pollux 199
 siarczanowe 199
 Stabac III 199
 Stanno-Star 199
 z polyskiem 199

Kąpiele do fosforanowania 376

Kąpiele do indowania
 cyjankowe 312
 kwaśne amidosulfonowe 312
 — fluoroboranowe 312
 — siarczanowe 311

Kąpiele do kadmowania

bezcyanowe 209
 — aminno-chlorkowe 210
 — ammino-siarczanowe 210
 — fluoroboranowa 210
 cyjankowe 205, 207, 208
 z polyskiem 207

Kąpiele do kobaltowania 310

z polyskiem 310

Kąpiele do miedziowania 214

amidosulfonowe 226
 cyjankowe 215
 — z winianem potasowym 217, 218
 fluoroboranowe 226
 formująca 369
 kontaktowego 336
 osadzanie powłok matowych 217, 224
 pirofosforanowe 225
 siarczanowe 221
 w bębniach i kielichach 219
 wstępne 368
 z polyskiem 217, 218, 223, 224
 zawierające tiosiarczany 218

Kąpiele do mosiądzowania

cyjankowe 318, 319
 zanieczyszczenia 319

Kąpiele do nakładania powłok żelaznych

chlorkowa 306
 fluoroboranowa 307
 siarczanowa 307

Kąpiele do niklowania

amidosulfonianowe 247
 formująca 370
 fluoroboranowa 246
 KG-67 239
 KG-70CH 245
 KG-71 246
 KG-76 MP 249
 kwaśne 338
 osadzania powłok czarnych 248
 — — satynowych 249
 typu Watta 236, 240
 wstępne 368
 z polyskiem 368
 zanieczyszczenia 370
 zawierające substancje stałe 236

- Kąpiele do odtłuszczenia
 czas 100
 gęstość 100
 parametry 98
 skład 98
 własności 97
 Kąpiele do oksydowania stali 400
 Kąpiele do ołowiowania 262
 Kąpiele do osadzania stępów
 alkaliczne 331
 Co-Mo 331
 Ni-Fe 329
 Pb-Sn-Cu 323
 Sn-Ni 324
 Sn-Pb 322
 W-Co 326, 327
 W-Ni 327
 Kąpiele do palladowania
 anionowe 285
 kationowe 284
 Kąpiele do platynowania
 alkaliczne 287
 kwaśne chlorkowe 286
 obojętne fosforanowe 286
 Kąpiele do rodowania 282, 283
 Kąpiele do rutenowania 281
 Kąpiele do srebrzenia
 bezcyjankowe 267
 cyjankowe 268
 — nie zawierające wolnych cyjanków 268
 — z polyskiem 268
 przez redukcję 340
 — wymianę 339
 wstępnego 268
 z polyskiem 268, 272, 273
 Kąpiele do złocenia
 alkaliczne 293
 — cyjankowe 294
 IMPEX ZG 299
 IMPEX ZF 297, 300
 IMPEX ZN 295, 300, 301
 IMPEX ZNA 296
 IMPEX ZNS 297
 katalitycznego 341
 o różnym zabarwieniu powłoki 294
 obojętne 295
 przez redukcję 341
 słabo kwaśne 297
 z polyskiem 295
 Kąpiele galwaniczne
 badanie jakości 524
 chłodzenie 628
 dopuszczalne obciążenie 707
 gęstość 539
 klarowność 540
 obliczanie kosztów 666
 odzysk a stopień zanieczyszczenia 426
 — bezpośredni 422, 423
 — przez odparowanie 502
 produktywność 669
 usuwanie zanieczyszczeń organicznych 433
 wgłębność 530
 własności 17
 — badanie 531
 wysokocyjankowa, transformacja do niskocyjankowej 182
 zakres pH 539
 zanieczyszczenia a wady powłoki 459—462
 Kenwerta komórka 538, 591, 596
 Kielichy galwanizerskie 642, 643
 Klarowność
 kąpeli 540
 wody 452
 Klasyfikacja
 powłok galwanicznych 49, 50
 Klasyfikacja cd.
 stali 41, 42
 środowisk korozyjnych 52
 Knoopa
 mikrotwardość 583, 584
 węglownik 583
 Kobalt
 własności 309, 310
 zanieczyszczenie kąpeli niklowych 371
 Kobaltowanie 309
 Komórka
 elektrolityczna 13
 elementarna 24
 hiperboliczna Gilmonta 534, 536
 Hulla 533, 535
 — ze zgiętą katodą 537
 Kenwerta 538, 591, 596
 trójkątna 536
 z wirującą elektrodą kątową 538
 Koncentracja 10
 Konserwacja filtrów 441
 Konserwacja kąpeli
 do chromowania 144
 — cynkowania 171
 — —, alkalicznych 172
 — —, kwaśnych 166
 — —, niskocyjankowych 181
 — —, słabo kwaśnych 169
 — —, wysokocyjankowych 177
 — kadmowania 208
 — miedziowania 219, 225
 — niklowania 241
 — —, amidosulfonianowej 248
 — —, KG-70CH 246
 — palladowania 287
 — srebrzenia 274
 straty 638
 Kontraktometri 526
 Kontrola
 jakości obrobionych powierzchni 87
 kąpeli do oksydowania stali 402
 procesów unieszkodliwiania ścieków 507
 statystyczna w galwanotechnice 542, 546
 Kopolimer ABS, pokrywanie 343, 344
 Korozja
 atmosferyczna, badanie 599, 601
 badania laboratoryjne przyspieszone 593
 — podczas magazynowania 600
 chromu 139
 kryteria oceny 592
 powłok 500
 —, szybkość w atmosferach naturalnych 51
 Koszt(y)
 amortyzacji środków trwałych 669
 chemikaliów do obróbki ścieków 667
 energii technologicznej 668
 jednostkowy technologiczny wytwarzania 661
 materiałów 664
 — szlifiersko-polarskich 664
 remontów 669
 robocizny 664
 Kruchłość wodorowa 99
 Kryterium płukania 406, 416
 Krzem, wpływ na anodowanie 390
 Krzywa(e)
 chłodzenia żelaza 25
 Gaussa 543
 rozkładu normalnego 543
 Kształt
 pokrywanych wyrobów 53
 powierzchni, wpływ na osadzanie chromu 153
 Kształtki
 kontrola łamliwości 353
 — masy z masą wzorca 353
 — po aktywacji 355

- Kształtki cd.
kontrola po pokryciu 355
— — trawieniu 355
naprężenia własne 353
- Kulometr 525
- Kwas(y) 11
amidosulfonowy 103
azotowy 103
—, gęstość 706
borowy 166, 237, 323
chromowy 103
cytrynowy 103, 302
do trawienia 102, 103
fluorowodorowy 103, 200
fosforowy 103, 302
siarkowy 102, 474
—, gęstość 706
solny, gęstość 707
sulfokrezolowy 199
zużycie reagentów do neutralizacji 474
- Kwasowość wody 448
- Langeo polyskomierz 90, 580
- Liczby koordynacyjne 12
- Linie galwanizerskie zmechanizowane 618, 643, 644
- Lutowanie eutektyczne 292
- Lutowość powłok 586
- Magazyny galwanizerni 675
- Magnez
parametry wytrawiania 123
zacynkowanie 127
- Magnezyt 37
- Makronierówności 528
- Malowanie elektroforetyczne 496
- Mangan
usuwanie z wody 454
wpływ na anodowanie 390
- Masaż zewnętrzny serca 679
- Materiały
filtracyjne 440
konstrukcyjne, ciepło właściwe 624
na anody pomocnicze 659
podstawowe 636
pozatechnologiczne 636
szlifiersko-polerskie, koszt 664
ścierne 78
—, klasyfikacja ziarn 85
technologiczne 636
zawieszek, przewodność elektryczna 658
zapotrzebowanie 636
- Membrany
poliamidowe 495
z polioctanu celulozy 495
- Metal(e) 22
badanie mechaniczne 31
chromianowane 381
Lichtenberga 360
Lipowitza 360
na elektrody 17
oddziaływanie kwasów 703
— wody 703
— zasad 703
odkształcanie plastyczne 28
odzysk ze ścieków 477
osadzanie bezprądowe 334
podłoża 53
pokrywanie katalityczne 335
— kontaktowe 335
— przez redukcję 335
— — wymianę 334
połączenia 55
Rosego 360
- Metal(e) cd.
sieci przestrzenne 24
szereg napięciowy 14
Wooda 360
współosadzanie podczas elektrolizy 315
- Metalografia 23
- Metaloznawstwo 22, 23
- Metalurgia 23
- Metoda(y)
badania grubości powłok 553
CASS 597
Corrodokote 598
Cyan-Cat 560
ECOTEC 494
FKJA 488, 503
HASS 597
Lancy 486, 487
Sulfex 503
- Metody oczyszczania ścieków
bezpośrednie 486—489
elektrochemiczne 498
jonitowe 489—502
membranowe 494—497
strąceniowe 503
termiczne 502
- Mętność wody 448
- Miedziowanie 132, 213
dodatki blaskotwórcze 222
drobnicy 219
karta kontroli statystycznej 547, 548
katalityczne 336
kontaktowe 336
przez wymianę 336
w kąpeli szybkosprawnej z tiosiyanianami 218
— — z winianem sodowo-potasowym 217
wstępne 267
- Miedź 41
chromianowanie 385
gatunki 43
parametry wytrawiania 122
polerowanie 112
trawienie 106
własności 213
wpływ na anodowanie 391
zanieczyszczenie kąpeli niklowych 371
- Mierniki techniczne 660
- Mieszanie kąpeli 16
- Mikronierówności 528
- Mikrostruktury stopów żelazo-cementyt 35
- Mikrotwardość 33, 583, 584
- Mikrowgłębność 531
- Mikrowygładzenie 17, 531
- Model(e)
aluminiowe, gruntowanie 368
gipsowe 366
igelitowe 361
metalowe 359
miedziane 363, 364
nietrwałe 358
niklowe 358
o powierzchni niklowanej, srebrzonej i ołowianej 364
ołowiane 364
powstawanie naprężeń w powłokach 19
srebrne 363, 364
stalowe 364
woskowe 361
z ceramiki 365
— tworzyw sztucznych 361
ze stali kwasoodpornej 362
— szkła 365
- Moderatory trawienia 349
- Moduł
cyjankowy 174, 175
wodorotlenkowy 174

- Molalność 10
 Molibden 330
 Mcsiądz 43, 317
 Mosiądzowanie 317
- Naczynia elektrolityczne, badanie naprężeń w powłokach** 527
Nadnapięcie
 dyfuzji 14
 krystalizacji 14
 przejścia 14
 reakcji 14
 stężeniowe 14
 Nakłady 660
 Nakrętki 709
 Napięcie prądu 649
 Naprężenia własne w powłokach 18, 528
 Neutralizatory ścieków 479, 480
 zautomatyzowane 482, 483
 Niemetale 123
 Nierówność powierzchni 73
 Nieszczelność w powłokach 570
 Nikiel
 gatunki 252
 własności 233
 Niklowanie 133, 233
 analiza kąpieli 251
 chemiczne (katalityczne) 337
 dodatki blaskotwórcze 250
 — przeciwnapięciowe 250
 — wygładzające 251
 — zwilżające 250
 przez wymianę 327
 wstępne, przed srebrzeniem 267
 Normy
 branżowe 67, 68
 międzynarodowe ISO 68—70
 — STSEW 71, 72
 polskie 66, 67
 w zakresie powłok chromlanowych 388
- Obróbka**
 galwaniczna, zapotrzebowanie materiałów 636
 luźnymi kształtkami 86
 mechaniczna powierzchni 73
 półkoncentratów 499
 strumieniowo-ścierna 84
 ścieków jonitowa, czystość wody 490
 —, koszt chemikaliów 667
 — okresowa, układ zautomatyzowany 481
 Obsługa filtrów 441
 Obtapianie powłok cynowych 202
 Ocena
 chropowatości 87
 czystości powierzchni 108
 powłoki, wizualna 89
 —, wyglądu zewnętrznego 548
 —, wzrokowa 549
 Ochrona powietrza, akty prawne 521
 Oczyszczalnia ścieków
 dozowanie reagentów 509
 jonitowa 490, 491
 obsługa 511
 Oczyszczanie powierzchni
 fizykochemiczne 93
 ultradźwiękami 100
 Oczyszczanie ścieków
 metody bezpośrednie 486—489
 — elektrochemiczne 489
 metody jonitowe 489—492
- Oczyszczanie ścieków cd.
 — membranowe 494—497
 — strąceniowe 503
 — termiczne 502
 urządzenia zbiornikowe 485
 Odchylenie standardowe 544, 545
 Odczyn wody 448
 Odczynniki do oznaczania porów 575
 Oddychanie sztuczne 678
 Odlewy ze stopów ZnAl, miedziowanie 226
 Odporność korozyjna
 powłok 589
 zasady badań 591
 Odduszczanie powierzchni 94
 chemiczne 97
 elektrochemiczne 99
 emulsyjne 96
 karta kontroli statystycznej 547
 w rozpuszczalnikach organicznych 95
 — roztworach alkalicznych 97
 wapnem wiedeńskim 95
 wstępne 95
 z odrdzewianiem i aktywacją 107
 Odwodowanie przedmiotów po chromowaniu 156
 Odzysk
 kąpieli 422
 metali 494, 499
 wody 489, 490
 Oględziny powierzchni wyrobów 549
 Ogrzewanie
 elektryczne 625
 parowe 627
 wodne 626
 Oksydowanie
 anodowe 390
 stali 400
 Olenina metoda badania wgłębności 533
 Olej turecki 207
 Ołowiowanie 134, 260
 stali 137
 Ołów
 własności 260
 zanieczyszczenie kąpieli niklowych 371
 Operacje
 galwanoplastyczne 359
 pomocnicze, urządzenia 619
 Opór
 elektryczny powłok 587, 588
 polaryzacyjny 14
 przejścia 20, 587
 rozprzestrzeniania 20
 warstwowy 20
 Oprzyrządowanie, koszty zużycia 669
 Organizacja produkcji 608
 Osad
 odwadnianie 505
 składowanie 507
 zagęszczanie 505
 Osadniki 504, 505
 Osadzanie bezprądowe metali 334
 Osadzanie stopu
 Co-Mo 330
 Co-Wo-Mo 332
 Ni-Fe 328
 Pb-Sn-Cu 323
 Sn-Ni 324
 Sn-Pb 321
 W-Co 325
 W-Ni 325
 Osmoza 495
 odwrócona 495
 Ozonatory przemysłowe 500, 501
 Ozonowanie ścieków
 metoda Ozodyne 500, 501
 przepływowo-zwrotne 501

- Ozonowanie ścieków cd.
 recyrkulacyjne 501
 w komorach cienkowarstwowych 501
 — linii 501
 z naświetlaniem promieniami nadfioletowymi 501
- Pallad 280, 283
 Palladowanie 283
 Pana metoda pomiaru zdolności krycia 538
 Para wodna nasycona, własności cieplne 628
 Parametry
 anodowania 395
 barwienia aluminium 397
 chromianowania aluminium 387
 — cynku 385
 — kadmu 385
 — miedzi 386
 — srebra 386
 chromowania 143
 chropowatości powierzchni 582
 cynkowania, kąpiele alkaliczne 172
 —, — kwaśne 166
 —, — niskocyjankowe 180, 181
 —, — słabo kwaśne 168
 —, — wysokocyjankowe 174, 176
 —, — cynianowe 193, 195
 —, — kwaśne 196, 197
 indowania 312
 kadmowania, kąpiele cyjankowe 207
 —, — siarczanowe 209
 kobaltowania 310
 miedziowania, kąpiele cyjankowe 216
 —, — siarczanowe 223
 — odlewów 227
 niklowania formującego 370
 —, kąpiele amidosulfonianowe 217
 —, — KG-67 239
 —, — KG-70 245
 —, — typu Watts 238
 —wstępnego 368
 odtłuszczania 98
 oksydowania stali 401
 ołowiowania 262
 palladowania 284
 platynowania 286
 polerowania stali 115
 rodowania 283
 srebrzenia 271, 272
 trawienia stali nierdzewnych 105
 złocenia 293—297
 żelazowania 306, 307
- Pasty
 polerskie 81, 82
 szlifierskie 81, 82
- Pękanie powłoki 18
 Pęknięcia powłok 570
 pH 11
 Pitting 238
 Plastyczność powłoki 585
 Platyna 280, 286
 Platynowanie 286
 tytanu 287, 288
- Pluczka(i)
 bezprzeponowe połączone 424
 pojedyncze 414
 ruch wody 408, 410
 trójstopniowa kaskadowa 412
 wielostopniowe 412, 414
 z iniektorym doprowadzeniem wody 408, 409
- Płukanie 101
 bezprzepływowe 407, 414
 chemiczne 404, 416
 doskonałe 406
 kombinowane 407
- Płukanie cd.
 końcowe 405
 międzyoperacyjne 404
 natryskowe 407, 415
 przepływowe 407, 413
 rzeczywiste 406
 w obiegu otwartym 405
 — — recyrkulacyjnym 405
 zanurzeniowe 406, 407
 — wielostopniowe 411
 — — bezprzepływowe 418, 419
 — — przepływowe 418, 419
 —, zapotrzebowanie wody 417
- Pochłaniacz mgły kw. chromowego 521
 Pojemność buforowa 12
 Pokrywanie
 tworzyw sztucznych 349
 wstępne 368
- Polaryzacja 14
 omowa 14
- Pole zawieszki 655
- Polerowanie
 aluminium 84, 113
 chemiczne 110, 111
 dogniataniem 86
 elektrolityczne 110
 igieł chirurgicznych 116
 miedzi 112, 113
 stali kwasoodpornej 83, 116
 — nierdzewnych 83
 — niskowęglowych 117
 stopów aluminium 114
 — miedzi 112, 113
 ścierne 79
 tworzyw sztucznych 84
 walków drukarek do komputerów 116
 zabiegi technologiczne 77
- Polimorfizm 25
- Polipropylen, pokrywanie galwaniczne 344
- Połączenia metali, zalecenia 55
- Połysk 90
- Połyskomierz Langego 90, 580
- Pomiar połysku 90
- Pomiary grubości powłok 554
- Pomieszczenia
 galwanizerni 674
 socjalne 676
- Pompy w filtrach 437, 438
- Pory w powłokach 570
- Poślizg płaszczyn 29
- Potencjał
 elektrody 13
 normalny 14
 równowagi 14
 spoczynkowy 14
- Powierzchnia(e)
 czynna 658
 galwanizerni, pomocnicza 620
 —, produkcyjna 620
 —, socjalno-usługowa 621
 istotnie ważne 53, 548
 metalowe, odbicie światła 702
 obrabione, kontrola jakości 87
 ocena czystości 108
 — jakości, wizualna 89
 odtłuszczanie 94
 pokrywanie galwaniczne, wady 550
 pomiaru 552
 przygotowanie wstępne 121
 wsadu 617
 wyrobów, ogledziny 549
 wzorce jakości 549
 zalecana, chropowatość 74
 zużycie rozтворów do przygotowania 638
 — — do wykańczania 638

- Powietrze
 odciągane z nad wianien 631, 632
 sprężone, przygotowanie 635
 —, zapotrzebowanie 634
 —, źródła 634
- Powłoka(i)
 anodowe 50
 blyszcząca o zwiększonej twardości 273
 — wygładzająca mikronierówność 272
 chropowatość 581
 dekoracyjne 49, 59
 dobór 48, 49, 51
 dwuwarstwowe miedź-nikiel 62
 gęstość 557
 katodowe 50
 klasyfikacja 49, 50
 konwersyjne 62, 64, 373
 —, usuwanie 555
 korozja 50, 51
 koszt wytwarzania jednostkowy 671, 672
 kwalifikowanie powierzchni 551
 lutowność 588
 masa a grubość 700
 metody/oceny wad 548
 mieszane 563
 mikrotwardość 33, 34
 minimalne grubości 56—59
 naprężenia własne 18
 nieszczelność 570
 ochronne 49, 56
 ochronno-dekoracyjne 49, 62
 odporność korozyjna 589
 opór elektryczny 587, 588
 — przejścia 20
 osadzanie z kąpeli galwanoplastycznej 369
 oznaczanie rodzaju powierzchni 536
 plastyczność 585
 polerowanie 83
 przewodność elektryczna 20
 przyczepność 17, 577
 — do tworzyw sztucznych 345, 579
 pseudokonwersyjne 374
 rodzaje, symbole 50
 roztwory do elektrochemicznego rozpuszczania 558
 stopień połysku 580
 szczelność 570
 ścieralność 19, 586
 techniczne 49, 62, 63
 twardość 19, 582, 760
 wielokrotne 563
 wielowarstwowe 563
 własności 17
 — elektryczne 587
 wpływ zanieczyszczenia kąpeli na jakość 459
 wytłuszczanie 83
- Powłoki, badanie
 chropowatości 581
 grubości 552
 lutowności 588
 naprężeń własnych 526
 plastyczności 585
 połysku 579
 szczelności 570
 ścieralności 586
 twardości 582
 własności elektrycznych 587
- Powłoki brązowe 320
- Powłoki chromianowe 383
 badanie 388
 osadzanie 383
 rozjaśnianie 384
 usuwanie 384
- Powłoki chromowe 139
 osadzanie 145
- Powłoki chromowe cd.
 wadliwe, usuwanie 156, 555
 wykres Fiodora 150
 zastosowanie 139
- Powłoki cynkowe 59
 barwienie 188
 chromianowanie 188
 rozpuszczanie elektrolityczne 558
 osadzanie 183
 wady 184—188
 własności elektrochemiczne 103
 wpływ zanieczyszczeń kąpeli na wygląd 173
 zastosowanie 164, 165, 191
- Powłoki cynowe
 obtapianie 202
 rozpuszczanie elektrochemiczne 558
 usuwanie 202
 wady 201
 własności 192, 193, 196
- Powłoki fosforanowe 374
 na stali i żeliwie, kontrola jakości 380
 zależność od masy jednostkowej 375
- Powłoki kadmowe 59
 rozpuszczanie elektrochemiczne 558
 usuwanie 212
 wady 211
 własności 205
 zastosowanie 204
- Powłoki kobaltowe 309
- Powłoki miedziane 213
 matowe 217, 224
 osadzanie 227
 rozpuszczanie elektrochemiczne 559
 usuwanie 230
 wady 229
 zastosowanie 214
- Powłoki mosiężne
 rozpuszczanie elektrochemiczne 559
 wpływ zanieczyszczeń kąpeli 319
 zastosowanie 317
- Powłoki niklowe
 aktywacja powierzchni 555
 czarne 248
 dekoracyjne 61
 koszty osadzania 251
 ochronno-dekoracyjne 62
 osadzanie katalityczne 338
 rozpuszczanie elektrochemiczne 559
 satynowe 249
 usuwanie 253
 wady 254—259
 zależność od czasu osadzania 235
 — — gęstość prądu 235
 zastosowanie 236
- Powłoki ołowiane 59
 rozpuszczanie elektrochemiczne 559
 usuwanie 263
 wady 263
 własności 260
- Powłoki palladowe 284
- Powłoki platynowe 286
- Powłoki rodowe 282
- Powłoki rutenowe 281
- Powłoki srebrne
 barwienie 278
 grubość 61
 matowe do 20 μm 272
 ochrona przed nalotem 277
 rozpuszczanie elektrochemiczne 559
 usuwanie 278
 wady 277
 własności 265
 zastosowanie 266
- Powłoki stopowe 314, 563
 Ni-Fe 328

- Powłoki stopowe cd.
 Pb-Sn-Cu 323
 Sn-Ni 324
 Sn-Pb 321
 W-Co 325
 W-Ni 325
- Powłoki tlenkowe
 aktywowanie 398
 aluminium, barwienie 398
 na stali, zdejmowanie 403
 uszczelnianie 396
- Powłoki złote 341
 wady 303
 zastosowanie 292
- Powłoki żelazne 306
- Pracownicy galwanizerni
 stan zdrowia 674
 szkolenie 674
- Prasa filtracyjna komorowa 506
- Prawa Faradaya 13
- Proces(y)
 elektrodowy 13
 galwaniczne, elementy ekonomiki 669
 —, automatyzacja 607, 609
 —, mechanizacja 607, 609
 —, technologiczne schematy 118
 —, zużycie cyjanków 637
 galwanoplastyczne 357
 membranowe, usuwanie zanieczyszczeń 495
 termokompresji 293
- Profilograf Talysurf 582
- Program produkcyjny galwanizerni 607, 608, 609
- Projekty
 budowlane 637
 instalacyjne 637
- Prostowniki 649
- Próba
 korozyjno-solankowa kropelkowa 598
 metali szlachetnych 291
 rozciągania, statyczna 31
 tioacetamidowa (TAA) 595
 twardości Brinella 31
 — Rockwella 32
 — Vickersa 32
- Próbki do badań
 grubości powłok 555
 korozyjnych 591
 mikroskopowych 556
 proporcjonalne 31
- Przemiany
 alotropowe 25
 w układzie równowagi Fe-Fe₃C 35
- Przewodność
 elektrolityczna 13
 elektryczna powłok 20
 — wody 450
 właściwa 13
- Przewody wentylacyjne w galwanizerni 632
- Przezroczystość wody 448
- Przyczepność powłok 17, 577
- Przyczepność powłok, metody ilościowe badania
 grzybka kobaltowego 578
 odrywania pręta 578
 pół ilościowe przegięć podwójnych 578
 — walca z kołnierzem 578
- Przyczepność powłok, metody jakościowe badania
 gięcia 577
 nawijania 577
 nawodorowania 577
 piłowania 577
 rys 577
 szlifowania 578
 śrutowania 577
 tarcia 578
 zmian szybkich temperatury 578
- Przygotowanie powierzchni
 wstępne 121
 wyrobów stalowych 124
- Przyrządy elektryczne, stopień dokładności 707
- Punkt Curie 25
- Rachunek ekonomiczny
 Reaktory szybkie do obróbki ścieków 484
 Redukcja emisji urządzeń galwanicznych 521
- Regeneracja kąpeli
 do chromowania 144
 — cynowania 195, 197
 — kadmowania 208
 — miedziowania 219, 225
 — ołowianowania 262
 — srebrzenia 273
 zużytych roztworów, elektrodializa 497
- Regulacja procesów unieszkodliwiania ścieków 507
- Rekrystalizacja 30
 wtórna 30
- Rokrysole WF, flokulanty 477
- Roztwory
 buforowe 12
 do badań korozyjnych w mgie solnej 596
 — — szczelności powłok 573
 — nakładania warstw dzielących 362
 — rozpuszczania powłok 558, 559
 — trawienia szlifów 557
 sporządzanie 685
- Równanie
 Faradaya 525
 filtracji 432
 Tafela 316
- Równoważnik elektrochemiczny 13, 701
- Równoważniki chemiczne 701
- Rury perforowane do mieszania 634
- Ruten 280
- Rutenowanie 279
- Rod 280, 282
- Rodowanie 282
- Rodzaje powierzchni powłok, oznaczanie 536
- Rozdział metalu 530
- Rozmieszczanie zawieszek 656
- Rozpuszczalniki organiczne typu węglowodorów 95,
 96
- Rozpuszczalność związków chemicznych 705
- Rousselota metoda pomiaru zdolności krycia 537
- Siarczan
 cynawy 200
 cynku 165
 glinowy 165
 miedziowy, gęstość roztworów wodnych 707
 niklawy 236
 niklowy, gęstość roztworów wodnych 707
 sodowy 165
- Siarczany 449
- Siarczek sodowy 174
- Siarczyny 519
- Siarkowodor w wodzie 451
- Skala
 Celsjusza 699
 Fahrenheita 699
- Skrawanie, wydajność 75
- Skuteczność płukania 406
- Smak wody 448
- Sole
 amonowe 371
 do cynkowania 187
 — cynowania 199, 200
 do miedziowania 227
 — srebrzenia 275

- Sole cd.
nieorganiczne, rozpuszczalność w wodzie 446
stosowane w galwanotechnice 704
- Solwatacja 10
- Solwaty 10
- Sonda pomiarowa pH 508
- Sól
Rochelle'a 216
Seignette'a 216
- Śpiętnienie temperatury 626
- Spryskiwanie katodowe 366
- Srebro
chromianowanie 385
w kąpielach cyjankowych 269
własności 265
- Srebrzenie 134, 265
chemiczne 367
powierzchni woskowych 367
przez redukcję 339
— wymianę 339
wstępne 268
- Ssawki szczelinowe 630
- Stal(e) 35, 55
kwasoodporne, polerowanie 116
—, trawienie 105
mikrostruktura po obróbce cieplnej 41
nierdzewna, parametry aktywowania 125
—, trawienie 105
niskowęglowa 117
oksydowanie 400
ołowiane 136
polerowanie 83, 115
stopowe, trawienie 123
węglowe, trawienie 123
- Stała dysocjacji 11
- Stężenia
elektrolitu 15
molowe 10
- Stopień
dysocjacji 11
odzysku kąpieli 424, 425
rozcieńczenia 406
- Stopnie Beaumé 699
- Stopy
aluminium 44, 55
—, chromowanie 151
—, trawienie 107
—, zacynkowanie 127
Co-Mo 330
Co-W-Mo 332
cynku 44, 55
eutektyczne 360
galwaniczne 314, 315
łatwo topliwe 360
magnezu 55
—, wytrawianie 122
—, zacynkowane 126
metalowe 26
miedzi 41, 55
—, chromianowanie 385
—, polerowanie 112
—, trawienie 106
nadeutektyczne 27
Ni-Fe 328
niklu, trawienie 106
Pb-Sn-Cu 323
podeutektyczne 27
Sn-Ni 324
Sn-Pb 321
W-Co, W-Ni 325
woskowe 361
żelaza 34
—, obróbka cieplna 38, 39, 40
—, — ciepłno-chemiczna 38, 40
- Stół galwanizacyjny 648
- Struktura stopów 26
- Submikronierówność 528
- Substancje
antypittingowe 16
emitowane do atmosfery, metody oznaczania 516
— — —, dopuszczalne stężenia 522
powierzchniowo czynne 16
rozpuszczalne w wodzie 450
toksyczne w ściekach, emisje do atmosfery 515
- Surówka 36
- Suszarki konwekcyjne 624
- Suszenie wyrobów w galwanizerni
absorpcyjne 429
atmosferyczne 428
powietrzem gorącym 428
— sprężonym 428
preparatami odwadniającymi 429
rozpuszczalnikami chlorowcopochodnymi 429
- Symbole rodzajów powłok 50
- Systemy chłodzenia 625
- Szablony do badania plastyczności 585
- Szczelność powłok, metoda badania
elektrograficzna 574
ferroksylowa 573
fizyczna 573
nakładanie bibuły 572
obróbka anodowa w roztworze 574
powlekanie roztworem 572
reakcja barwna z podłożem 573
w atmosferach gazowych 574
w mgłę solnej 574
zanurzeniowa 572
- Szczotki rotacyjne 80
- Szereg napięciowy metali 14
- Szlifowanie
prędkość 75
taśmowe 74
zabiegi technologiczne 77
- Szlify, roztwory do trawienia 557
- Szolcyt 375
- Sztywność stykowa 76
- Ścieki z galwanizerni 465
alkaliczne 474
chromowe 471
cyjankowe, chlorowanie 486
—, usuwanie cyjanków zw. żelazowymi 471
dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń 467
kwaśne 474
obróbka metodami elektrolitycznymi 498
obsługa oczyszczalni 511
oczyszczanie 479
odzysk metali 477
oznaczanie zanieczyszczeń 512, 513
ozonowanie 500
po płukaniu, neutralizacja 474, 475
toksyczność 468
układ regulacji pH 510, 511
usuwanie anionów 478
wytrącanie metali podczas neutralizacji 475
zawierające azotyny, oczyszczanie 478
— oleje i tłuszcze, oczyszczanie 478
- Ścieralność powłok 19, 20, 580
- Środki trwałe
koszty amortyzacji 669
— remontów 669
zwilżające, płukanie 410
- Środowiska korozyjne, klasyfikacja 52
- Śruby, stosunek rury do powierzchni 709
- Świece
Micro Carbon 437
Micro Klean 436
Micro Wynd 436
z porowatego tworzywa 436

- Talefa równanie 316
 Tarcze do polerowania 79
 Taśmy polerskie 80
 Technika ołowiowania 263
 Technologia(e)
 anodowania 391
 brązowania 320
 chromianowania 383
 cynkowania 165
 cynowania 183, 191
 fosforanowania 376, 377
 kadmowania 205
 miedziowania 214
 — odlewów ze stopów Zn-Al 226
 mosiądzowania 318
 niklowania 236
 oczyszczania ścieków 468
 oksydowania stali 401, 402
 ołowiowania 261
 osadzania powłok złotych 299, 300
 platynowania tytanu 287
 pokrywania tworzyw sztucznych 349, 352
 srebrzenia 267
 żelazowania 307
 Temperatura
 kąpeli 16
 rekrytalizacji 30, 31
 wody do płukania 410, 421
 Tlen w wodzie 451
 Tlenki azotu, badanie emisji 518
 Toksyczność ścieków 468
 Transport
 masy 14
 technologiczny w galvanizerni 612
 Trawialnia 107
 Trawienie
 aluminium 107
 cynku 107
 cyny 107
 kadmu 107
 magnezu 107
 niklu 106
 powierzchni 102, 103
 srebra 107
 stali 104, 105
 stopów aluminium 107
 — miedzi 106
 — niklu 106
 — srebra 107
 zeliwa 104
 Trójchloroetylen 96
 Trójtlenek chromu 142
 Trucizny, zalecenia bhp 675
 Twardość
 powłok 19, 582
 przeliczanie 700
 Twardość wody
 magnezowa 450
 niewęglanowa 449, 450
 przemijająca 449
 wapniowa 450
 węglanowa 449, 450
 Tworzywa sztuczne
 pokryte galwanicznie, zastosowanie 345
 pokrywanie galwaniczne 344
 polerowanie 84
 przyczepność powłok 345, 579
 zasady prawidłowego formowania 347
 Tytan
 platynowanie 287
 własności 288
 Układ(y)
 filtracyjne 434, 439
 płukania wielostopniowego 421
 projekty ochrony powietrza 522
 równowagi fazowej 26
 — żelazo-cement 34
 stanowisk w galvanizerni 608
 wentylacji 521, 630
 Ultrafiltracja 469
 Umocnienie 29
 Urządzenia
 bębnowe półautomatyczne PUB-50 643
 do cynkowania 187
 — cynowania 196
 — demineralizacji wody 454, 648
 — kadmowania 209
 — kąpeli do cynowania siarczanowych 199
 — — formujących 372
 — nakładania powłok żelaznych 308
 — napyłania metali w próżni 365, 366
 — niklowania chemicznego 338
 — obróbki ścieków, LATT-2A 488
 — — hydrościernej 84
 — oczyszczania ultradźwiękami 101
 — odzysku metali ze ścieków, ECO-CELL 499
 — oksydowania stali 403
 — ołowiowania 263
 — operacji pomocniczych 619
 — osadzania powłok stopowych 330
 — pokrywania drobnicy, parametry prądowe 708
 — — tworzyw sztucznych 356
 — pomiaru zdolności krycia 537
 — redukcji emisji 521
 — wyrobu wałków drukarskich 358
 — złocenia 301
 dobór 613
 fundusz czasu pracy 613
 grzejne, bilans cieplny 621
 instalacyjno-eksploatacyjne 620
 obliczanie 613
 obrotowe 616, 618
 —, pokrywanie drobnicy 642
 produkcyjne, energia napędu 668
 wannowe 616, 642
 wentylacyjne, straty kąpeli 638
 wodne, materiał konstrukcyjny 445
 zawieszkowe 614
 zbiornikowe do oczyszczania ścieków 485
 zespoły prostownicze 650, 651
 Utleniałość wody 448
 Usuwanie powłok wadliwych
 chromianowych 384
 chromowych 157
 cynkowych 184
 cynowych 201
 kadmowych 211
 miedzianych 229, 231
 niklowych 253, 254
 ołowianych 263
 srebrnych 247
 złotych 304, 341
 Uwadnianie 10
 Uzdatnianie wody
 metody 455
 pH roztworów chemikaliów 448
 Varion, jonit 493
 Vickersa
 mikrotwardość 583, 584
 wgłębnik 583

- Wady**
 powierzchni pokrywanych galwanicznie 550
 wyrobów z ABS pokrywanych galwanicznie 352
Wady powłok
 cynkowych 184—188
 cynowych 201
 fosforowych 370
 kadmowych 211
 miedziowych 229, 231
 niklowych 254—259
 ołowianych 263
 przy chromowaniu 157—160
 srebrnych 277
 tlenkowych 402
 złotych 303
Wagamianna metoda badania wgłębności 533
Wałki drukarek do komputerów, polerowania 116
Wanny
 do niklowania chemicznego 339
 — suszenia wyrobów 431
 doprowadzenie wody 633
Warstwomierze 565, 566, 569
Warstwy
 dyfuzyjne 14
 elektrolityczne na metalach 54
 — — modelach, nakładanie 362—366
Wartościowość 10
Wciągniki galwanizerskie 644
Węglan sodowy 174
 zależność rozpuszczalności od temperatury 374
Węglowodory chlorowane 95
Wgłębniaki 33
 Knoopa 583
 Vickersa 583
Wgłębność kąpieli 17, 530
 badanie 532—534
Wielosiarczek sodowy 174
Wiskersy 191
Własności
 brązów 320
 chromu 138, 139
 ciepłe pary wodnej nasyconej 628
 cynku 162, 163
 cyny 190
 glinu 388
 indu 311
 kadmu 203, 204
 kąpieli, metody badań 531
 kobaltu 309, 310
 miedzi 213
 molibdenu 330
 mosiądzu 317
 niklu 233
 ołowiu 260
 palladu 280, 283
 platyny 280, 286
 rodu 280, 282
 rutenu 279
 składników kąpieli do odtłuszczania 97
 srebra 265
 stopów galwanicznych 315
 węglowodorów chlorowanych 95
 tytanu 288
 złota 290, 291
 żelaza 305
Własności powłok galwanicznych 17
 chromianowych 381, 382
 cynkowych 163
 cynowych 192, 193, 196
 elektryczne 587
 fosforanowych 374
 kadmowych 205
 miedzianych 215
 niklowych 233, 238
 — czarnych 248
Własności powłok galwanicznych cd.
 niklowych osadzanych katalitycznie 338
 ołowianych 260
 palladowych 284
 srebrnych 265
 ze stopu Pb-Sn-Cu 323
 — — Sn-Ni 324
 — — W-Ni i W-Co 325
Woda(y)
 demineralizacja 455
 doprowadzanie do wanien 633
 filtrowanie 453
 klarowanie 452
 koagulacja zanieczyszczeń 452
 naturalna, zanieczyszczenia 453
 ogólne wytyczne jakościowe 462
 opadowe 451
 płuczająca, obliczanie potrzebnej ilości 416
 —, recyrkulacja 413
 —, regulacja dopływu 412
 —, zapotrzebowanie przy różnych systemach 412
 podziemne 451
 powierzchniowe 451
 przewodność elektryczna 450
 rozpuszczalność gazów 447
 — soli nieorganicznych 446
 substancje rozpuszczone 450
 surowa, uzdatnianie 452
 twardość 449, 450
 utlenialność ChZT 448, 449
 wskaźniki fizyczne jakości 448
 zmiękczanie 454
Wodorotlenek sodowy 174
Wofatity, jonity 493, 494
Wskaźnik(i)
 chemiczne jakości wody 448
 efektywności ekonomicznej 662
 płukania 406, 417
 wgłębności, logarytmiczny 530
Współczynnik(i)
 aktywności 11
 normatywny efektywności 662
 przenikania ciepła 623
 przyspieszenia 602
 relacji 602
Współosadzanie metali
 anormalne 317
 — indukowane 317
 nieprawidłowe 316
 prawidłowe 316
 równowagowe 317
Wyblyszczanie powłok 83
Wyciągi miejscowe 630
Wydajność
 elektrodowa 525
 prądowa 13
 skrawania 75
Wyglądzarki
 proszkowe 90
 rotacyjne 87—89
 rotacyjno-kaskadowe 92
 w pojemnikach 92
 wibracyjne 87—89, 92, 93
Wykres Fiodora 150
Wykres Pourbaix
 dla Ag-H₂O 266
 — Al-Al₂O₃ 389
 — Au-H₂O 291
 — Fe-H₂O 306
 — In-H₂O 311
 — Ni-H₂O 234
 — kadmu 204
 — Ti-H₂O 288
 — układu metal szlachetny-woda 281
Wykresy CTP 38

- Wymiany zawieszek 654
 Wymienniki
 anionowe 489
 kationowe 489
 Wypadki w galwanizerni 680
 Wyparki IMPCHROM 560
 Wyrób(y)
 finalny 607
 pokrywane, kształt 53
 stalowe, przygotowanie powierzchni 123
 z tworzyw sztucznych, pokrywanie 347
 Wytrawianie
 magnezu i stopów 122
 miedzi 122
 stali 121, 122
 zeliwa 122
 Wyżarzanie rekrytalizujące 31
 Wzorce jakości powierzchni 549
 Wzór Fielda 530
- Zacynkowanie
 aluminium i stopów 127
 magnezu i stopów 127
 Zakres
 pH kąpeli 539
 osadzania powłok, metody oceny 534
 Zanieczyszczenie
 cynianu sodowego 200
 cynku na anody 184
 fluoroboranu cynawego 200
 kw. fluoroborowego 200
 siarczanu cynawego 200
 składników kąpeli do miedziowania 228
 wody, koagulacja 452
 Zanieczyszczenie kąpeli
 do cynkowania 178
 do cynowania 199
 do miedziowania 219, 220
 do mosiądzowania 319
 do niklowania 371
 do srebrzenia 276
 Zanieczyszczenie ścieków, oznaczanie
 azotynów 513
 chromu 513
 cyjanianów 513
 cyjanków 512
 detergentów 513
 olejów i tłuszczu 513
 Zapach wody 448
 Zapotrzebowanie
 materiałów 536
 sprężonego powietrza 634
 Zasadowość wody 448
 Zasady 11
 Zasolenie wody płuczącej 410
 Zastosowanie powłok
 brązowych 320
 chromowych 139
 cynkowych 164, 165
 cynowych 191
 fosforanowych 376
 kadmowych 204
 kobaltowych 310
 miedzianych 214
 mosiężnych 317
 ołowianych 260
- Zastosowanie powłok cd.
 platynowych 286
 rodowych 282
 rutenowych 279
 srebrnych 266
 stopowych 323, 324, 326
 złotych 292
 żelaznych 306
 Zutucia w galwanizerni 681—684
 Zawiesiny, oddzielanie po neutralizacji ścieków 504
 Zawieszki
 doprowadzanie prądu 657
 pole 655
 powłoki izolacyjne 659
 przewodność materiałów 658
 ramowe 653, 654
 rozmieszczenie 656
 specjalne 654
 wymiary 654
 Zdolność
 krycia 17, 531
 —, metody pomiaru 537
 mikrowygładzania, pomiar 538
 produkcyjna 617
 rozpraszania 530
 wygładzania 17
 Zespoły prostownicze 650, 651
 Zespół transformator-prostownik selenowy 649
 Zestawy płuczek 421, 423
 Zgniot 29
 Ziolenie 135, 290
 bezprądowe 340
 twarde 301
 Złoto 290, 291
 Złóża jonowymienne do demineralizacji wody 648
 Zmiękczanie wody
 metody wymiany jonowej (kationitowe) 455
 — strąceniowe 454
 Związki
 aminosrebrne 340
 chemiczne, rozpuszczalność 705
 chromu, badanie emisji 520
 kompleksowe 12
 nieorganiczne do barwienia powłok tlenkowych 398
 Zwilżacz ZW-75 98
 Zwilżacze, pokrywanie tworzyw sztucznych 349
- Zelatina 323
 Żelazo
 usuwanie z wody 454
 w kąpielach do niklowania 370
 własności 305
 Żelazowanie 305
 Zeliwa 36
 parametry wytrawiania 123
 trawienie 104
- Źródła
 prądu stałego 648
 sprężonego powietrza 634

WNT Warszawa 1985. Wyd. II. Nakład 20.000+200 egz.
Ark. wyd. 88,2. Ark. druk. 45,5 (60,52/A). Format B-5.
Papier druk. poencykl. kl. III, 80 g. Oddano do składu
w lipcu 1983 r. Podpisano do druku w lipcu 1985 r. Druk
ukończono we wrześniu 1985 r. Symbol Ch/79851/WNT.
Drukarnia im. Rewolucji Październikowej w Warszawie.
Zam. 5198/11/83. N-56.

Nazwa	Symbol	Wartościowość	Liczba atomowa	Masa atomowa	Gęstość w temp. 20°C g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Ciepło właściwe w temp. 20°C kJ/(kg·°C)	Ciepło topnienia kJ/(kg·°C)
Antymon	Sb	III, V	51	121,75	6,69	630,74	0,206	160,0
Beryl	Be	II	4	9,01	1,85	1278	2,18	1088,0
Bizmut	Bi	III, V	83	208,98	9,75	271,3	0,114	52,2
Chrom	Cr	II, III, VI	24	51,996	7,18	1890	0,460	316,0
Cyna	Sn	II, IV	50	118,69	7,31	231,9	0,226	60,6
Cynk	Zn	II	30	65,37	7,13	419,58	0,381	104,0
Cyrkon	Zr	IV	40	91,22	6,59	1852	0,276	—
Glin	Al	III	13	26,9815	2,6989	660,37	0,900	395,0
Ind	In	I, II, III	49	114,82	7,31	156,61	0,239	—
Iryd	Ir	III, IV	77	192,20	22,42	2410	0,130	—
Kadm	Cd	II	48	112,40	8,65	330,9	0,230	54,6
Kobalt	Co	II, III	27	58,93	8,9	1495	0,415	244,0
Lit	Li	I	3	6,939	0,53	179	3,305	665,0
Magnez	Mg	II	12	24,312	1,74	651	1,045	372,0
Mangan	Mn	II, IV, VII	25	54,938	7,21	1244	0,481	267,5
Miedź	Cu	I, II	29	63,546	8,96	1083	0,386	211,5
Molibden	Mo	III, IV, V, VI	42	95,94	10,21	2610	0,255	293,0
Nikiel	Ni	II	28	58,71	8,90	1453	0,443	309,5
Niob	Nb	III, V	41	92,906	8,57	2468	0,272	—
Ołów	Pb	II	82	207,19	11,35	327,5	0,130	25,4
Pallad	Pd	II, IV	46	106,40	12,02	1552	0,242	163,0
Platyna	Pt	II, IV	78	195,09	21,45	1772	0,139	100,7
Potas	K	I	19	39,102	0,86	63,65	0,740	60,6
Ren	Re	IV, VI, VII	75	186,20	21,02	3180	0,138	—
Ród	Rh	III, IV	45	102,90	12,41	1966	0,247	—
Rtęć	Hg	I, II	80	200,59	13,55	38,87	0,244	11,3
Ruten	Ru	II, III, IV, VI	44	101,17	12,41	2310	0,238	—
Sód	Na	I	11	22,9848	0,97	97,8	1,235	115,0
Srebro	Ag	I	47	107,87	10,50	961,9	0,234	104,3
Tantal	Ta	V	73	108,948	16,65	2996	0,151	—
Tor	Th	IV	90	232,038	11,72	1750	0,144	82,7
Tytan	Ti	III, IV	22	47,90	4,54	1675	0,526	—
Uran	U	III, IV, V, VI	92	238,03	18,95	1132	0,117	—
Wanad	V	II, III, IV, V	23	50,942	6,11	1890	0,497	—
Wapń	Ca	II	20	40,08	1,55	842 [°]	0,622	—
Wolfram	W	IV, V, VI	74	183,85	19,30	3410	0,133	189,5
Złoto	Au	I, III	79	196,967	19,32	1064	0,131	67,5
Żelazo	Fe	II, III	26	55,847	7,87	1535	0,460	272,0

C C)	Współczynnik rozszerzalności liniowej (temp. 20°C) 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	Opór właściwy 10 ⁻⁸ Ω · m	Własności wytrzymałościowe			Wartościowość	Symbol	Nazwa
			twardość HB	wytrzymałość na rozciąganie R _m MPa	wydłużenie A ₁₀ %			
	8,5(10,6)	38,6	26—56	—	—	III, V	Sb	Antymon
	12,4	5,9	97—114	—	—	II	Be	Beryl
	13,3	106,8	7,3	—	—	III, V	Bi	Bizmut
	6,2	13	HV80—120	400	—	II, III, VI	Cr	Chrom
	23,0	11,5	12—20	25—40	40	II, IV	Sn	Cyna
	31,2	5,916	40	160	40—60	II	Zn	Cynk
	10,4	41	—	—	—	IV	Zr	Cyrkon
	23,9	3	15—25	90—120	30—45	III	Al	Glin
	24,8	8,37	—	—	—	I, II, III	In	Ind
	6,8	5,3	172	—	—	III, IV	Ir	Iryd
	29,8	6,83	21,23	100—220	—	II	Cd	Kadm
	12,3	6,24	125	680	—	II, III	Co	Kobalt
	56	8,55	—	—	—	I	Li	Lit
	26,86	4,46	35	100—130	57	II	Mg	Magnez
	20	185	—	—	—	II, IV, VII	Mn	Mangan
	16,69	1,673	32,7	22,7	52,7	I, II	Cu	Miedź
	4,9	5,17	150—255	1000—2500	2—5	III, IV, V, VI	Mo	Molibden
	13,3	6—11	73	340	42,3	II	Ni	Nikiel
	7,1	15,2	35—70	350—700	10—30	III, V	Nb	Niob
	29,3	26,65	4	20	21—73	II	Pb	Ołów
	11,8	10,8	52	210—218	55	II, IV	Pd	Pallad
	8,9	9,83	50	127—166	50	II, IV	Pt	Platyna
	83	6,15	—	—	—	I	K	Potas
	6,6	19,14	HV135	114	28	IV, VI, VII	Re	Ren
	8,3	4,5	101	340	15	III, IV	Rh	Rod
	182	94,1	—	—	—	I, II	Hg	Rtęć
	9,1	7,6	220	—	—	II, III, IV, VI	Ru	Ruten
	71	4,2	60—180	166	—	I	Na	Sód
	18,2	1,4	25,9	166	58,6	I	Ag	Srebro
	6,5	12,4	45—125	900—1200	2—10	V	Ta	Tantal
	11,1	18	52	242	51	IV	Th	Tor
	8,5	55	73	300	50	III, IV	Ti	Tytan
	3,0	80	—	600	—	III, IV, V, VI	U	Uran
	8,3	26	16	—	—	II, III, IV, V	V	Wanad
	22	3,43	—	—	—	II	Ca	Wapń
	4,3	5,5	200—400	350—1500	0—4	IV, V, VI	W	Wolfram
	14,2	2,06	19,4	130	55,3	I, III	Au	Złoto
	11,7	9,71	54	255	49,3	II, III	Fe	Żelazo