Szanowni Państwo!

W kolejnym 26 (41) numerze Biuletynu Galwanotechnika prezentujemy 3 referaty laureatów Nagrody im. prof. Żaka, które zostały wygłoszone na XXII Seminarium PTG 7 czerwca w IMP. Różnorodność tematyki tych wystąpień pozwala zorientować się czytelnikowi w jakich kierunkach zmierzają badania młodych naukowców.

Firma Nycz Intertrade wystąpiła na tym Seminarium z ciekawą i ważną prezentacją o odzysku materiałów z odpadów poprodukcyjnych w galwanotechnice i w Biuletynie przedstawiamy skrót tego wystąpienia.

Panel dyskusyjny „Oczekiwania przemysłu galwanotechnicznego w Polsce" zachęcił uczestników seminarium do przedstawienia kłopotów i bolączek, z jakimi boryka się obecnie polska galwanotechnika. Główne tematy panelu przedstawione są w następnej publikacji.

Coroczne Zgromadzenie Ogólne Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego, które odbyło się po zakończeniu Seminarium, przyjęło sprawozdania Komitetu Wykonawczego i Komisji Rewizyjnej i uchwaliło program działania Towarzystwa na lata 2013-2014.

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

Benigna Szeptycka

Spis treści

Z. Buczko
Aktualności 2

B. Rabij
Wpływ systemu zarządzania jakością na doskonalenie realizacji procesu anodowania korpusów pomp hamulcowych w kwasie siarkowym 3

J. Winiarski
Bezchromowe powłoki konwersyjne na podłożu cynkowym 9

P. Moszczyński
Kształtowanie warstwy powierzchniowej aluminium i jego stopów metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego 15

W. Borówka
Nowe metody zagospodarowania odpadów powstające w przemyśle galwanotechnicznym oparte na procesach odzysku..... 19

P. Tomassi
Postulaty sformułowane pod adresem PTG podczas panelu dyskusyjnego na Seminarium w dniu 7 czerwca 2013 r..... 23

ISSN 2084-1078

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

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

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

Skład i łamanie Nadia Iwaniec

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

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

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

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

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

Aktualności

Zofia Buczko

XXII Seminarium Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego, nasze tegoroczne wiosenne spotkanie, odbyło się w Warszawie 7 czerwca w IMP, przy ul. Duchnickiej 3, pod hasłem przewodnim:

„Oczekiwania przemysłu galwanotechnicznego w Polsce".

Seminarium otworzyła Pani Prezes PTG Maria Trzaska, a prowadzącym był Pan Jan Olszewski. Rozpoczęto odczytaniem werdyktu Kapituły Nagrody im. prof. Tadeusza Żaka w konkursie na najlepsze prace doktorskie i magisterskie z zakresu galwanotechniki. W tym roku nagrody fundowane były wspólnie przez IMP oraz przez firmę Galvano – Partners z Łodzi. W imieniu Instytutu Mechaniki Precyzyjnej nagrodzonym gratulował Pan Dyrektor Tomasz Babul, a w imieniu Galvano – Partners Pan Prezes Krzysztof Jóźwiak. Po ceremonii wręczenia laureatom dyplomów i nagród zaprezentowali oni swoje osiągnięcia:

- Juliusz Winiarski: „Bezchromowe powłoki konwersyjne na podłożu cynkowym,"
  Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, praca doktorska pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Bogdana Szczygła
- Piotr Moszczyński – „Kształtowanie warstwy powierzchniowej aluminium i jego stopów metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego",
  Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, praca doktorska pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Marii Trzaski;
- Barbara Rabij – „Wpływ systemu zarządzania jakością na doskonalenie realizacji procesu anodowania korpusów pomp hamulcowych w kwasie siarkowym"
  Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, praca magisterska pod kierunkiem dr inż. Lesława Gajdy;
- Grzegorz Cieślak – „Wczesne stadium wzrostu pasywnej powłoki nanoporowatego Al_2O_3 na stopie Ni_3Al (Zr,B)",
  Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, praca magisterska pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Wojciecha Bojara.

Po przerwie wygłoszony został referat przygotowany przez firmę Nycz dotyczący aktualnego tematu odzysku materiałów z odpadów poprodukcyjnych:

- Ryszard Nycz, Aneta Franczak, Wojciech Borówka – „Nowe metody zagospodarowania odpadów powstające w przemyśle galwanotechnicznym oparte na procesach odzysku", Nycz Intertrade, Kraków.

Po tym referacie wywiązała się ożywiona dyskusja na temat gospodarki odpadami i problemami, z którymi musi borykać się firma zajmująca się tą bardzo pożyteczną dziedziną ze względu na ochronę środowiska oraz ekonomię odzysku cennych materiałów. Trudności wynikają nie tylko z konieczności stosowania specjalnych technologii, z którymi firma sobie bardzo dobrze radzi, ale również z powodu skomplikowanych przepisów prawnych.

Kolejnym punktem programu była ogólna otwarta dyskusją, którą prowadzili Pan Krzysztof Jóźwiak z firmy Galvano-Partners oraz Pan dr inż. Sławomir Safarzyński z firmy Galvano-Aurum dotyczącą wiodącego hasła Seminarium, a mianowicie oczekiwań przemysłu galwanotechnicznego w Polsce. Poruszono między innymi:

- temat przepisów dotyczących chemikaliów, które wchodzą w życie na terenie UE;

- zagadnienia związane z kształceniem zawodowym galwanotechników, a właściwie dużych braków w tym zakresie;
- kwestie arbitrażowe w przypadkach spornych między wykonawcą a klientem usług galwanotechnicznych i co się z tym wiąże zagadnienie jakości powłok oraz jej oceny.

Ten ostatni temat postanowiono uczynić wiodącym w kolejnym spotkaniu PTG – Międzynarodowej Konferencji. która odbędzie się jak, co roku na jesieni jako impreza towarzysząca Targom Złoto Srebro Czas w Warszawie 4.10.2013.

Hasło przewodnie tego ważnego spotkania brzmi: **„Jakość w galwanotechnice"**

Wszystkich chętnych do wzięcia udziału w wystąpieniach prosimy o zgłaszanie referatów do Sekretarza Generalnego PTG.

W tym samym dniu, po przerwie odbyło się Zgromadzenie ogólne PTG , na którym przedstawiono roczne sprawozdania z działalności organizacji. Sprawozdania zostały przyjęte. Zebranie miało charakter formalny, ponieważ ożywiona dyskusja na temat działań naszego Towarzystwa i dalszych planów toczyła się wcześniej w trakcie Seminarium.

PTG kontynuuje swoją działalność szkoleniową. W dniach 7-11.10.2013 r. w Zakopanem odbędzie się kurs „Powłoki galwaniczne we współczesnym przemyśle i zakładach usługowych"

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

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

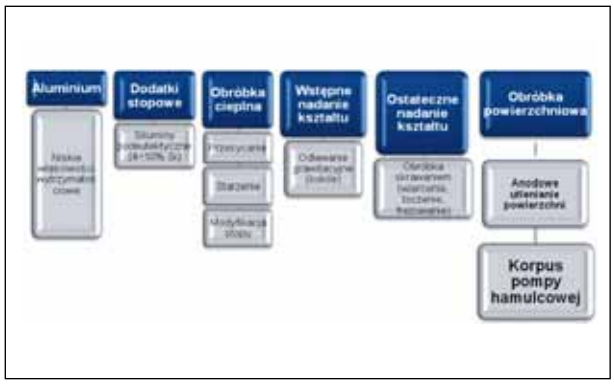
■

Wpływ systemu zarządzania jakością na doskonalenie realizacji procesu anodowania korpusów pomp hamulcowych w kwasie siarkowym

Barbara Rabij*

1. Wprowadzenie

Aluminium należy do metali o dużym znaczeniu technicznym. Ze względu na niskie właściwości wytrzymałościowe wprowadzane są dodatki stopowe. W ten sposób uzyskuje się między innymi siluminy podeutektyczne o zawartości Si (4÷10 %). Stopy poddawane są obróbce cieplnej (przesycanie, starzenie, modyfikowanie), po czym nadaje się wstępnie kształt poprzez odlewanie grawitacyjne do kokili. Ostateczne nadanie żądanego kształtu uzyskuje się poprzez obróbkę skrawaniem przygotowanego odlewu [2]. Po nadaniu kształtu uzyskuje się wyrób, którego warstwa wierzchnia ulega samoistnemu utlenianiu o niskich właściwościach wytrzymałościowych. Możliwość wytwarzania na powierzchni aluminium i jego stopów powłok tlenkowych zwiększyło w znacznym stopniu ich zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Osadzanie konwersyjne (utlenianie) jest sztucznie wywołanym, kierowanym procesem korozji powierzchni metalu lub stopu przez obróbkę elektrochemiczną w wyniku, którego na przygotowanej powierzchni tworzy się powłoka, ściśle związana z materiałem podłoża [10]. Wytworzona powłoka tlenkowa na pracującej powierzchni zwiększa twardość, odporność na ścieranie, chroni metal przed słabo agresywnym środowiskiem i wpływem atmosferycznym. Przyczepność powłoki od podłoża uniemożliwia oderwanie warstewki w sposób mechaniczny [11] (rys. 1).



Rys. 1. Schemat powstania korpusu pompy hamulcowej

Rys. 2. Parametry procesu anodowego utleniania

2. Czynniki wpływające na proces anodowania

Wiele parametrów procesu ma wpływ na wytworzoną warstewkę tlenkową oraz czystość korpusów po procesie anodowego utleniania. Jedne są powiązane bezpośrednio z procesem wytwarzania: przygotowanie po obróbce skrawaniem, czystość cieczy płuczącej i roztworów we wszystkich fazach oraz parametry procesu anodowego utleniania (rys. 2).

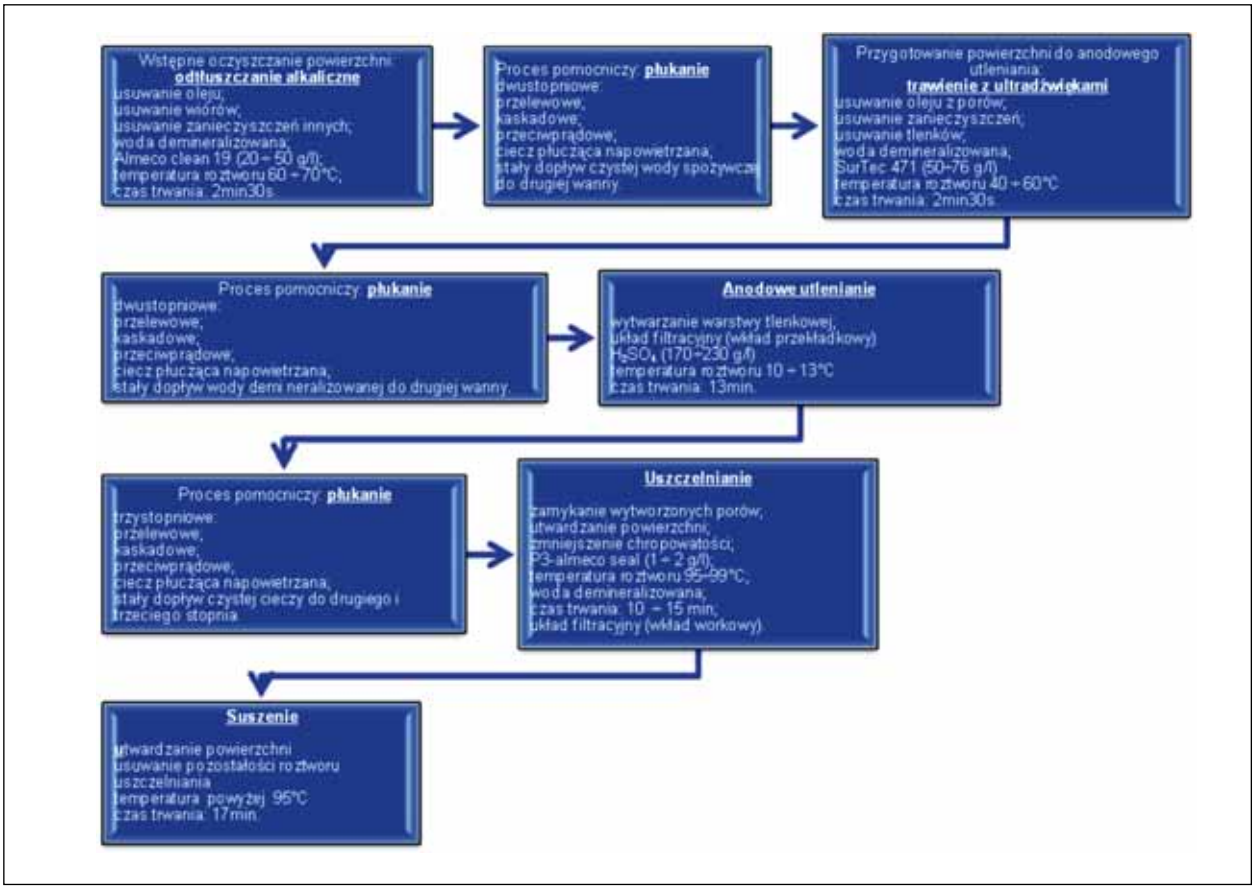
Z elementów systemu zarządzania jakością wpływ na realizację procesu anodowego utleniania mają między innymi wymagania Specyfikacji Technicznej ISO/TS 16949:2009 zaimplementowanej, utrzymywanej i potwierdzonej certyfikatami w TRW Gliwice. Jednym z wymagań Specyfikacji Technicznej to zadowolenie klienta oraz monitorowanie i pomiary procesów wytwarzania.

Tab. 1. Skład chemiczny odlewu [20]

Pierwiastek	Zawartość [%]	Pierwiastek	Zawartość [%]
Miedź	0,10 max	Cynk	0,10 max
Krzem	od 6,5 do 7,5	Lit	0,10 max
Magnez	od 0,20 do 0,60	Cyna	0,05 max
Tytan	0,20 max	Żelazo	0,50 max
Mangan	0,30 max	Chrom	0
Nikiel	0,10 max	Inne	0
-	-	Aluminium	od 90,45 do 93,30

3. Materiał do badań

Wymagania dotyczące odlewu $AlSi_7Mg$ są określone w Specyfikacji Technicznej 2-17-30, która obejmuje wymagania dotyczące materiału oraz kontroli jakości odlewów. Odlewy są wytwarzane poprzez odlewanie grawitacyjne w metalowych kokilach. Do modyfikacji stopu stosowany jest stront. Skład chemiczny odlewów jest dobrany do możliwości wykonania obróbki skrawaniem



Rys. 3. Schemat realizacji procesu anodowego utleniania

(tab. 1; 2). Zawartość krzemu w stopie w ilości od 6,5 do 7,5 % określa stosowany stop jako silumin podeutektyczny.

Tab. 2. Wymagania wytrzymałościowe [20]

Wymagania	Wartość
UTS	min 240 [N/mm^2]
Plastyczność 0,2 %	min 180 [N/mm^2]
Wydłużenie	min 1 [%]
Twardość	min 90 [HB]

4. Opis procesu anodowego utleniania

Proces anodowego utleniania korpusów pomp hamulcowych realizowano na podstawie wymagań Specyfikacji Technicznej TS 2-23-024 thru 028. Czas trwania procesu wynosi 80 minut. Do dnia 08.06.2011r. był prowadzony według powyższego schematu (rys.3).

5. Analiza wpływu systemu zarządzania jakością

W celu utrzymania standardów pracy w procesie wytwarzania został opracowany system 11 kolorów. Na podstawie FMEA, przepisów prawnych, BHP oraz ochrony środowiska określa się charakterystyki produktu. Kolejno przygotowywane są schematy blokowe dla przebiegu procesu. Następnie tworzony jest plan kontroli i badań zawierający plany awaryjne oraz ocenę ryzyka dla rozregulowanego procesu. Po czym w systemie 11 kolorów są tworzone instrukcje stanowiskowe oraz listy kontrolne dla kontrolowanych faz procesu. Te dwa dokumenty są wykorzystywane na poziomie pracowników produkcji linii anodowania. Tworzeniem instrukcji stanowiskowej zajmują się pracownicy produkcji. Akceptację dokonuje dział jakości, techniczny oraz osoba z pionu kierowniczego produkcji. W instrukcji stanowiskowej są wprowadzone kolory z powodu łatwego zapamiętywania ich przeznaczenia, przez pracowników szczebla podstawowego. Przykładowo niebieska czcionka na białym tle oznacza ważne punkty jakościowe, czarna na żółtym tle oznacza zapobieganie błędom, czarna czcionka na czerwonym tle opisuje wyrób niezgodny. Zadowolenie klienta, audit procesu wytwarzania oraz monitorowanie i pomiary to jedne z wielu wymagań Specyfikacji Technicznej ISO/TS 16949:2009. Po dokonanym audicie procesu wytwarzania i identyfikacji potencjalnych odchyleń wprowadzono akcje korygujące i zapobiegawcze. Między innymi zidentyfikowano zbyt dużą ilość oraz wielkość zanieczyszczeń komponentów w procesach wytwarzania.

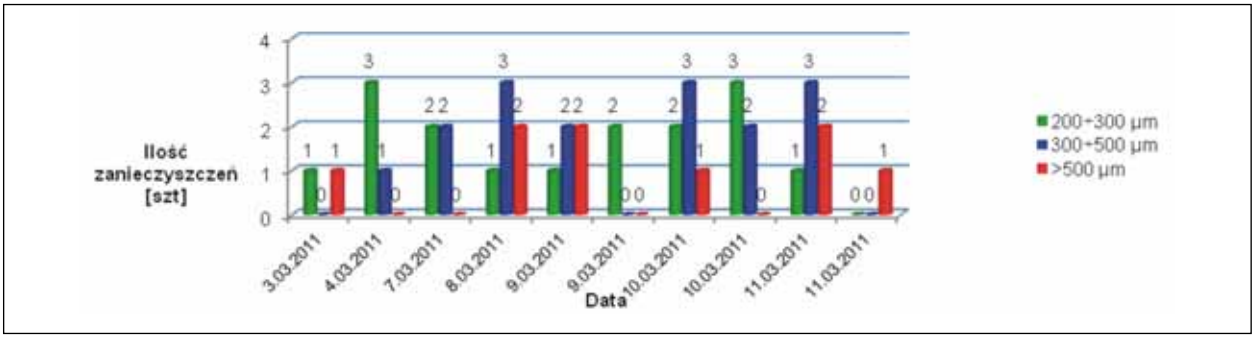
6. Doskonalenie procesu anodowego utleniania i analiza wyników

Przy obróbce skrawaniem są stosowane oleje mineralne do schładzania narzędzi, obrabianego materiału oraz w celu odprowadzania wiórów. Pory obrobionego materiału są wypełniane chłodziwem. Usunięcie cząsteczek chłodziwa z porów materiału jest bardzo trudne. W procesach wstępnego odtłuszczania bezpośrednio po obróbce skrawaniem wręcz niemożliwe. Kolejnym zanieczyszczeniem wnoszonym do procesu anodowego utleniania to wióry powstające podczas obróbki skrawaniem Rozpoczęto działania mające na celu eliminację wszystkich zanieczyszczeń w procesach wytwarzania. Wprowadzone zostało monitorowanie czystości korpusów po anodowym utlenianiu (rys. 4).

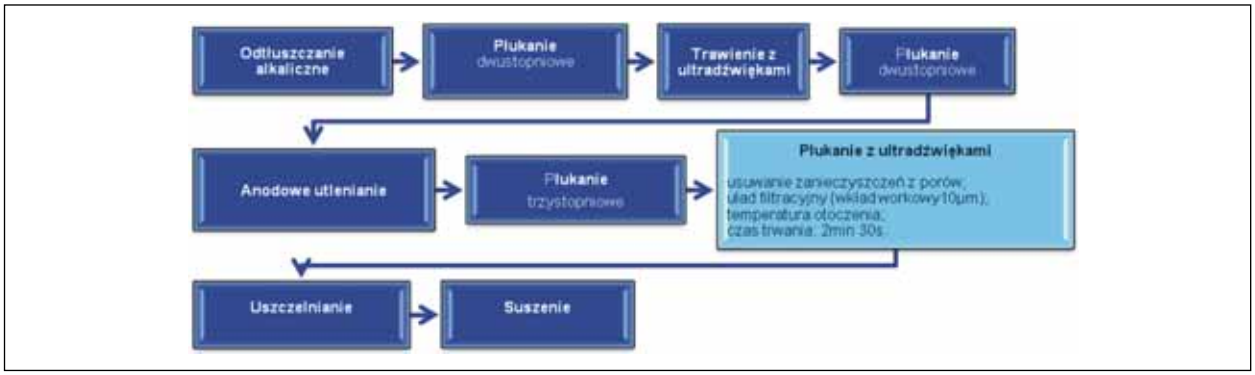
Uzyskane wyniki wskazują na występujące zanieczyszczenia w rozmiarze powyżej wielkości dopuszczalnej 300 µm dla komponentów stosowanych przy montażu pomp hamulcowych. Wprowadzanie innowacji do procesu anodowego utleniania rozpoczęto od implementacji płuczki z ultradźwiękami wraz z układem filtracyjnym. Zainstalowano również układ filtracyjny elektrolitu w celu eliminacji wynoszonych zanieczyszczeń z procesu. Po dokonanej modernizacji od dnia 08.06.2011r. proces anodowego utleniania przebiegał zgodnie z poniższym schematem (rys. 5).

Po dokonanej modernizacji procesu wykonano testy czystości korpusów po procesie anodowego utleniania (rys. 6) polegające na przepłukaniu korpusów w środku alkoholem 2-Propanol, przefiltrowaniu alkoholu na sączku oraz obserwacją, podziałem na rodzaje oraz pomiarem znajdujących się zanieczyszczeń przy pomocy mikroskopu stereoskopowego MSP.

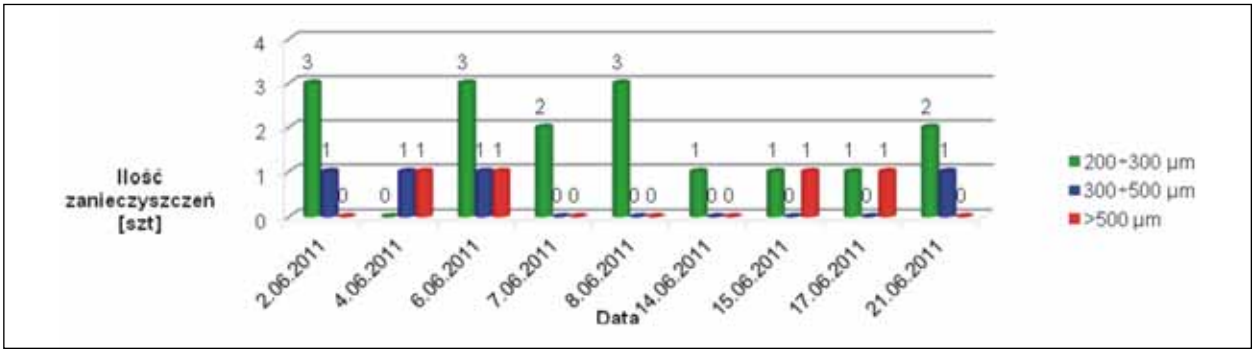
Uzyskane wyniki wskazują na poprawienie czystości korpusów po procesie anodowego utleniania. Nie uzyskano poprawy czystości pozwalającej na pominięcie etapu mycia korpusów przed montażem pomp hamulcowych. Przed uruchomieniem do pracy ultradźwięków w płuczce wykonano testy mające na celu porównanie rozkładu grubości wytworzonej warstwy tlenkowej na



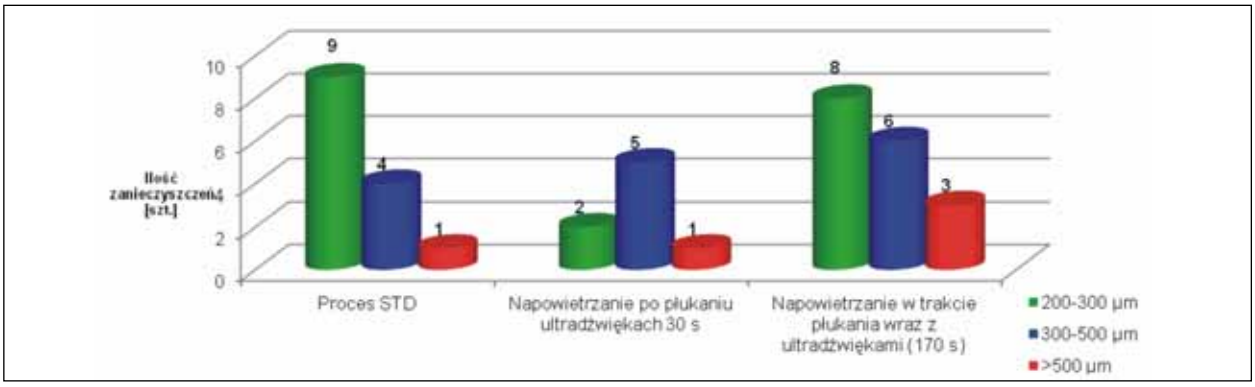
Rys. 4. Zawartość zanieczyszczeń korpusów po anodowym utlenianiu przed modernizacją



Rys. 5 Schemat realizacji procesu anodowego utleniania realizowanego po modernizacji



Rys. 6. Zawartość zanieczyszczeń korpusów po anodowym utlenianiu po modernizacji



Rys. 7. Testy z układem napowietrzającym nowego etapu płukania z ultradźwiękami

korpusach, proces przed modernizacją i po modernizacji. Wykonano również 3 testy z układem napowietrzającym ciecz płuczącą z ultradźwiękami:

1. Proces standardowy (bez napowietrzania).
2. Napowietrzanie po płukaniu z ultradźwiękami.
3. Napowietrzanie w trakcie płukania z ultradźwiękami przez 170s.

Analiza uzyskanych wyników po wykonanych testach czystości korpusów po procesie anodowego utleniania wskazuje na większą ilość zanieczyszczeń wyniesionych z procesu przy zastosowaniu napowietrzania cieczy płuczącej (rys.7).

Kolejno poddano procesowi utleniania 280 szt. korpusów – 2 anody (rys. 8). Jedna anoda z procesu przed modernizacją, druga z procesu po modernizacji. Po dokonanych testach wykonano pomiary grubości wytworzonej warstwy tlenkowej przy pomocy grubościomierza firmy FISHER ISOCOPE z głowicą pomiarową ETA 3.3 metodą wiroprądową na płaszczyźnie łatwo dostępnej dla opłukiwania cieczą płuczącą (kołnierz korpusów pomp hamulcowych). Uzyskane wyniki grubości wytworzonej warstwy tlenkowej na korpusach z procesu sprzed modernizacji obowiązującego do dnia 08.06.2011 wskazują na wielkość wytworzonej warstwy tlenkowej w tolerancji od 4,3 µm do 5,5 µm. Średnia grubość wytworzonej warstwy tlenkowej na anodzie wynosi 4,7 µm (tab. 3).

Analiza wyników średniej grubości wytworzonej warstwy tlenkowej na korpusach zamocowanych na zawieszkach (10 korpusów/zawieszce) wykazała najmniejszą grubość 4,52 µm i największą w rozmiarze 4,82 µm. W większości średnia wytworzona grubość warstwy tlenkowej na zawieszkach procesu przed modernizacją zawiera się powyżej wielkości 4,71 µm. Dokonano analizy wyników grubości wytworzonej warstwy tlenkowej

Rys. 8. Korpusy na anodzie (140 szt.) i zawieszce (10 szt.)

korpusów anodowo utlenionych po dokonanej innowacji procesu, w celu określenia wpływu dodatkowego opłukiwania przy zastosowaniu ultradźwięków o mocy około 5 W/l cieczy płuczącej, częstotliwości 16 kHz. Wyniki pomiarów korpusów z procesu po modernizacji obowiązującego od dnia 08.06.2011 wykazują średnią grubość wytworzonej warstwy tlenkowej na anodzie w rozmiarze 4,8 µm. Analiza średniej grubości wytworzonej warstwy tlenkowej na korpusach zamocowanych na zawieszkach (10 korpusów/zawieszce) wskazuje na występowanie najmniejszej wielkości o wymiarze 4,59 µm, a największej wielkości występuje w rozmiarze 5,04 µm. W większości średnia wytworzona grubość warstwa tlenkowa na zawieszkach w procesie po modernizacji zawiera się powyżej wielkości 4,76 µm (tab. 4).

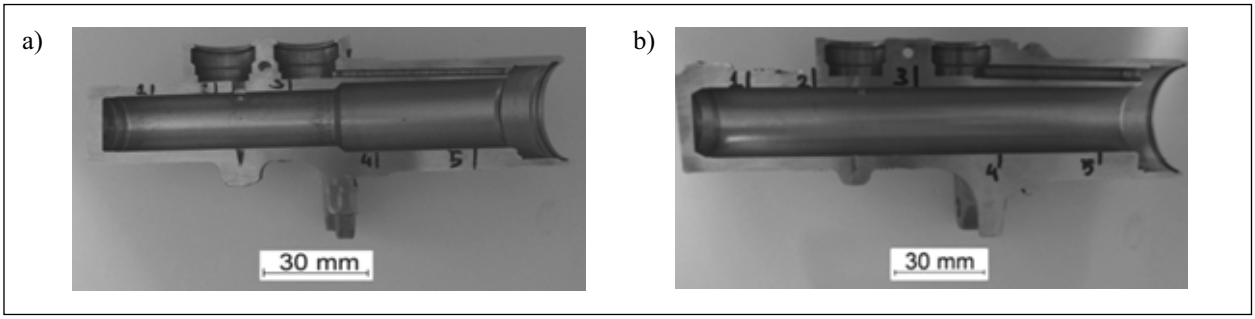
Na powierzchnię łatwo dostępną działanie ultradźwięków w płuczce przed uszczelnianiem ma niewielki wpływ. Przeprowadzono badanie grubości wytworzonej anodowej warstwy tlenkowej w laboratorium zewnętrznym. Jedną próbkę pobrano z procesu przed modernizacją, a drugą po załączeniu fazy płukania z ultradźwiękami. Badanie wykonano na powierzchni wewnętrznej korpusów. Pomiar grubości wytworzonej anodowej warstwy tlenkowej został wykonany przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Pobrano z pięciu miejsc korpusu próbki do badania (rys. 9). Na każdej próbce wykonano pomiar grubości wytworzonej warstwy tlenkowej w 10-ciu miejscach (tab. 5). Jak wskazują wyliczone średnie z 10-ciu pomiarów grubości wytworzonej anodowej warstwy tlenkowej wewnątrz korpusu, największa różnica wielkości pomiędzy pomiarem po procesie przed modernizacją wynosi 3,01 µm, a po modernizacji 0,94 µm. Różnica wielkości grubości wytworzonej anodowej warstwy tlenkowej pomiędzy dnem, a wejściem otworu głównego

Tab. 3. Średnia grubość wytworzonej warstwy tlenkowej proces przed modernizacją

Pozycja na anodzie	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
Średnia z zawieszki 10 szt.	4,71 µm	4,64 µm	4,63 µm	4,56 µm	4,75 µm	4,76 µm	4,72 µm	4,82 µm	4,78 µm	4,64 µm	4,57 µm	4,52 µm	4,72 µm	4,73 µm
Średnia z całej anody 140 szt.	4,7µm													

Tab. 4. Średnia grubość wytworzonej warstwy tlenkowej proces po modernizacji

Pozycja na anodzie	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
Średnia z zawieszki 10 szt.	4,76 µm	4,59 µm	4,59 µm	4,86 µm	4,98 µm	4,83 µm	4,93 µm	4,59 µm	4,69 µm	4,98 µm	5,04 µm	4,78 µm	4,88 µm	4,78 µm
Średnia z całej anody 140 szt.	4,8 µm													



Rys. 9. Miejsca pobrania próbek do badania grubości anodowej warstwy tlenkowej a) proces przed modernizacją, b) proces po modernizacji [21]

korpusu pompy hamulcowej wynosi 2,44 µm w procesie przed zmianami, a 0,94 µm po dodaniu nowej fazy.

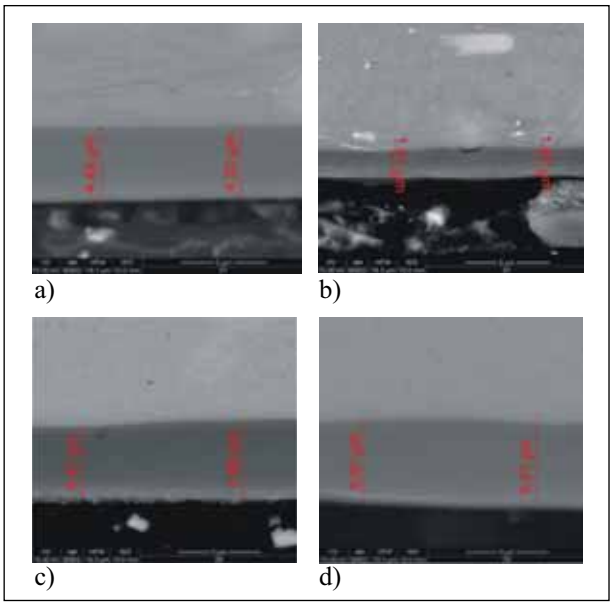
Utworzona w procesie anodowania warstwa tlenkowa po zastosowaniu operacji płukania w ultradźwiękach jest bardziej równomiernie rozłożona na całej długości powierzchni wewnętrznej korpusu i wzrasta stopniowo od średniej grubości.4,05 µm przy dnie, poprzez 4,11 µm, 4,23 µm, 4,48 µm do 4,99 µm przy wejściu do otworu głównego. Pomiędzy uzyskaną grubością w pobliżu dna, a otworem wejściowym nie zanotowano tak dużego zróżnicowania w procesie z nowym etapem oczyszczania jak w procesie sprzed modernizacji.

Tab. 5. Porównanie uzyskanych wyników pomiaru grubości wytworzonej warstwy tlenkowej. Proces przed modernizacją i po modernizacji [21]

Badane miejsce	Średnia grubość wytworzonej warstwy tlenkowej proces anodowania (proces przed modernizacją [µm])	Średnia grubość wytworzonej warstwy tlenkowej proces anodowania (proces po modernizacji [µm])
1	1,62	4,05
2	3,94	4,11
3	4,63	4,23
4	4,07	4,48
5	4,06	4,99

Rezultat przeprowadzonych badań wykazuje pozytywny wpływ ultradźwięków na rozkład wytworzonej anodowej warstwy tlenkowej na powierzchni wewnętrznej korpusu pompy hamulcowej. W celu potwierdzenia uzyskanych wyników, wykonano kolejne porównawcze badanie (rys. 10). Korpusy pobrano z procesu bez nowego etapu oraz z nowym etapem płukania z ultradźwiękami. Próbki zostały przygotowane poprzez szlifowanie i polerowanie do pomiaru grubości wytworzonej warstwy tlenkowej na powierzchni wewnętrznej korpusów.

Grubość wytworzonej warstewki tlenkowej została zmierzona przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego. Kolejne przeprowadzone badania potwierdziły pozytywny wpływ opłukiwania z ultradźwiękami na bardziej równomierny rozkład wytworzonej warstwy tlenkowej w trudnodostępnych miejscach. Różnica grubości wytworzonej warstwy tlenkowej pomiędzy dnem a wejściem przy zastosowaniu nowego etapu wynosi 0,52 µm a przy procesie utleniania bez zastosowania dodatkowego opłukiwania jest znacznie większa i wynosi 1,77 µm (tab. 6).



Rys. 10. Badane próbki a) proces przed modernizacją miejsce 1; b) proces po modernizacji miejsce 1; c) proces przed modernizacją miejsce 5; d) proces po modernizacji miejsce 5

7. Podsumowanie

Wpływ Systemu Zarządzania Jakością zgodnego z wymaganiami normy ISO/TS 16949 wymaga między innymi ciągłego doskonalenia i monitorowania procesów. Mając na uwadze powyższe wymagania po wprowadzonych zmianach w procesie, zostały wykonane badania wpływu operacji płukania z ultradźwiękami na wytworzoną warstwę tlenkową na powierzchni korpusów. Poddano również kontroli czystość korpusów po anodowym utlenianiu z zaimplementowanym układem filtracyjnym. Część badań wykonano w TRW Gliwice, a część badań w zewnętrznych laboratoriach przy wykorzystaniu elektronowych mikroskopów skaningowych. Wprowadzony układ filtracyjny elektrolitu oraz cieczy płuczącej z ultradźwiękami pozwolił na uzyskanie braku zanieczyszczeń powyżej 1000 µm w anodowo utlenionych korpusach. Różnica grubości wytworzonej warstewki tlenkowej na powierzchni kołnierza korpusu nie była znaczna pomiędzy procesem przed i po dokonanej modernizacji. Wprowadzony etap opłukiwania z ultradźwiękami polepszył rozkład wytworzonej warstewki tlenkowej w środku korpusu. Efekt ten został uzyskany dzięki procesowi kawitacji (zjawisko implozji), towarzyszącemu pracy ultradźwięków. Pod wpływem implozji z wytworzonych, lecz nieuszczelnionych porów są usuwane resztki kwasu siarkowego. Wykonywane regularne pomiary przewodności

Tab. 6. Wyniki pomiaru grubości wytworzonej warstwy tlenkowej

Nr próbki	Etap procesu anodowania	Średnia wytworzona grubość warstwy anodowej. Dno korpusu [µm]	Średnia wytworzona grubość warstwy anodowej. Wejście otworu głównego korpusu [µm]	Różnica wytworzonej grubości warstwy tlenkowej pomiędzy dnem a wejściem korpusu [µm]
1	Przed modernizacją	3,30	5,07	1,77
2	Po modernizacji	3,90	4,42	0,52

cieczy płuczącej w nowej płuczce wskazują, na znaczącą ilość wnoszonego kwasu siarkowego do tej fazy. Zastosowana w procesach pomocniczych instalacja napowietrzająca ciecz płuczącą nie jest skuteczna w oczyszczeniu porów z pozostałości kwasu siarkowego z wewnętrznej powierzchni korpusu w pobliżu dna. Instalacja napowietrzająca nową fazę wprowadzała zanieczyszczenia stałe do wnętrza korpusów. Płukanie w wodzie demineralizowanej z ultradźwiękami bez burzliwego napowietrzania cieczy płuczącej przynosi największy efekt w usuwaniu zanieczyszczeń.

Literatura

1 Dobrzański L.: Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe: podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006
2 Binczyk F.: Konstrukcyjne stopy odlewnicze, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003
3 Marciniak J.: Ćwiczenia laboratoryjne z metaloznawstwa, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 1998
4 Jemielewski J.: Odlewnictwo metali nieżelaznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa1970
5 PN-72/H-01015 Ochrona przed korozją Galwanotechnika Nazwy i określenia, Wydawnictwa Normalizacyjne, Warszawa 1977
6 Barba W.D., Vicenzi F., Cholewiński P.: Nowy energooszczędny proces anodowania GALILEO 35 Aluminium nr2/29, 2003
7 Pietrowski S.: Siluminy, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2001
8 Dylewski R., Gnot W., Gonet M.: Elektrochemia przemysłowa: wybrane procesy i zagadnienia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999
9 Internet http://www.scribd.com/doc/7249189/odlewnictwo (dostęp 10.02.2012)
10 Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995
11 Biestek T., Weber J.: Powłoki konwersyjne: chromianowe, fosforanowe, tlenkowe i szczawianowe, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1968
12 Bubas S.: Anodowanie czwarty wymiar aluminium Świat aluminium 4/61, Wydawnictwo IMPRESSIVE, Warszawa 2008
13 Internet http://www.alueurope.eu/talat/ (dostęp 25.03.2012)
14 Bagdach S. (praca zbiorowa): Poradnik galwanotechnika, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002
15 Hamrol A.: Zarządzanie jakością z przykładami, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 2005
16 Hernas A., Gajda L.: Systemy zarządzania jakością, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005
17 Specyfikacja Techniczna ISO/TS 16949:2009 Systemy zarządzania jakością – Szczegółowe wymagania do stosowania ISO 9009:2000 w przemyśle motoryzacyjnym w produkcji seryjnej oraz w produkcji części zamiennych, Wydawnictwo ISO, Genewa 2009
18 Norma PN – EN – ISO 9001:2009 Systemy Zarządzania Jakością. Wymagania, Wydawnictwo PKN, Warszawa 2009
19 Internet:http://www.dga.pl/pl/pub/uploaddocs/Broszura%20informacyjna_TS%2016949.PDF (dostęp 14.04.2012)
20 Materiały wewnętrzne TRW w Gliwicach, Gliwice 2012
21 Sprawozdanie badawcze nr N0-8414 Instytut Metalurgii Żelaza Gliwice, Gliwice 2011

* TRW Braking Systems Polska Sp.z o.o. (Praca wykonana w Politechnice Śląskiej)

Bezchromowe powłoki konwersyjne na podłożu cynkowym

J. Winiarski*

1. Wstęp

Problem szkodliwości związków chromu sześciowartościowego jest znany. Dążenie do rezygnacji z technologii wykorzystujących związki Cr(VI) wynika przede wszystkim z obowiązującego prawa, które nakłada na producentów obowiązek stosowania technologii mniej szkodliwych dla ludzi oraz dla środowiska naturalnego. Przykładem jest dyrektywa Komisji Europejskiej 2000/53/EC, zgodnie z którą od dnia 1 lipca 2007 r. obowiązuje całkowity zakaz stosowania związków Cr(VI) w zabezpieczeniach antykorozyjnych pojazdów. Dlatego też uzasadnione jest poszukiwanie alternatywnych metod otrzymywania powłok konwersyjnych, których odporność korozyjna byłaby równie skuteczna jak odporność powłok chromianowych.

Wiele uwagi poświęcono możliwości zastąpienia powłok chromianowych na cynku powłokami na bazie związków molibdenu [1-3]. Powłoki zawierające molibden osadzono również na podłożu stopowym Zn-Ni [4,5]. Zastosowanie soli ceru lub lantanu i neodymu jako głównych składników kąpieli umożliwia otrzymanie powłok konwersyjnych na powłokach cynkowych oraz cynkowych powłokach stopowych [6,7]. Zgodnie z dokumentem referencyjnym BREF STM z 2009 r. [8] obecnie najlepszymi zamiennikami powłok chromianowych są powłoki uzyskiwane m.in. z roztworów związków organo-metalicznych, fluorku cyrkonu, fluorku tytanu lub silanów. Powłoki konwersyjne zawierające cyrkon można wytwarzać na powierzchni stopów glinu [9], magnezu [10] oraz stali [11,12]. Powłoki otrzymane z kąpieli wykorzystujących H_2ZrF_6 są homogeniczne, pozbawione spękań oraz charakteryzują się grubością kilkudziesięciu nm. W literaturze naukowej można znaleźć również opisy osadzania powłok z kąpieli na bazie chlorku cyrkonylu ($ZrOCl_2$) [13], jednak otrzymywane z nich powłoki o grubość dochodzącej nawet do kilku μm są spękane.

Najprostsze kąpiele do osadzania powłok konwersyjnych zawierających tytan bazują na chlorku tytanu(III) [14,15] lub chlorku tytanu(IV) [16]. Zaawansowane kąpiele bazujące na fluorokompleksach tytanu zawierają, oprócz źródła jonów tytanu, jony takie jak: Mn^{2+}, Zn^{2+}, PO_4^{3-}, F^- [17,18,19]. Powłoki otrzymane z tego typu kąpieli zbudowane są głównie z tlenków oraz fosforanów metali. Nie wykazują właściwości samozaleczania i nie są zbyt odporne na zarysowania. Zwiększają natomiast przyczepność proszkowych powłok lakierniczych do ocynkowanego podłoża [19].

W pracy przedstawiono wyniki badań powłok konwersyjnych zawierających tytan lub cyrkon osadzonych na podłożu cynkowym, jako potencjalnych zamienników powłok chromianowych. Zaproponowano trzy bezchromowe kąpiele stabilne w warunkach osadzania.

2. Metodyka badawcza

Materiałem podłoża była stal konstrukcyjna niestopowa S235JR. Na stali osadzano galwanicznie powłokę cynkową (grubość h = 10 µm) z kąpieli chlorkowej słabo kwaśnej SurTec®758. Grubość powłok cynkowych kontrolowano przy użyciu grubościomierza DUALSCOPE FMP 40 (FISCHER) wyposażonego w sondę FGAB 1.3. Powierzchnię próbek przygotowano mechaniczne przez szlifowanie na mokro papierem ściernym o gradacji do 2000. Następnie płukano je w wodzie destylowanej, odtłuszczano w acetonie przy użyciu myjki ultradźwiękowej (T = 25 °C, t = 1 min), suszono i ponownie płukano w wodzie destylowanej. Powłoki konwersyjne osadzono z roztworów o składzie (mmol dm^{-3}):

- **roztwór 1**: H_2ZrF_6 – 2, kwas maleinowy – 10, $Mn(NO_3)_2$ – 10, 3-aminopropylotrietoksysilan – 10, (T = 25 °C, t = 20 – 300 s, pH 3,0),
- **roztwór 2**: $TiCl_3$ – 3,9; H_2SiF_6 – 17; H_2O_2 – 53; kwas szczawiowy – 7,9, (T = 50 °C, t = 20 – 300 s, pH 2,5).
- **roztwór 3**: K_2TiF_6 – 8, H_2O_2 – 26, H_3PO_4 – 50 oraz $Mn(NO_3)_2$ – 30, (T = 60 °C, t = 20 – 300 s, pH 2,5).

Morfologię powłok analizowano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego VEGA II SBH (TESCAN). Skład chemiczny powierzchni powłok wyznaczono metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Pomiary polaryzacyjne stałoprądowe przeprowadzono w nieodpowietrzonym 0,5 M roztworze NaCl o pH 6,5 przy użyciu potencjostatu SI 1286 (Schlumberger). Jako elektrodę pomocniczą stosowano elektrodę platynową o powierzchni s = 1,0 cm^2. Elektrodę odniesienia stanowiła nasycona elektroda kalomelowa wraz z kapilarą Ługina. Powierzchnia próbki badanej wynosiła s = 1,0 cm^2. Jako potencjał korozji (E_{kor}) przyjmowano potencjał próbki po 10 min od chwili jej zanurzenia w roztworze NaCl. Krzywe polaryzacyjne rejestrowano w trybie potencjodynamicznym w zakresie potencjałów od –100 mV do +150 mV względem E_{kor} z szybkością zmian potencjału 0,5 mV s^{-1}. Badania w atmosferze obojętnej mgły solnej wykonano zgodnie z PN-EN ISO 9227 w komorze korozyjnej LIEBISCH SK 400M-TR, w następujących warunkach: temperatura komory +35 ±0,2 °C, temperatura nawilżacza +50 ±0,2 °C, opad mgły solnej 1,5 ml h^{-1}, pH solanki 6,9 – 7,0, stężenie NaCl 50 ±5 g dm^{-3}. Powierzchnię próbek testowych oceniano co 24 h pod względem wystąpienia śladów korozji powłoki cynkowej lub podłoża stalowego.

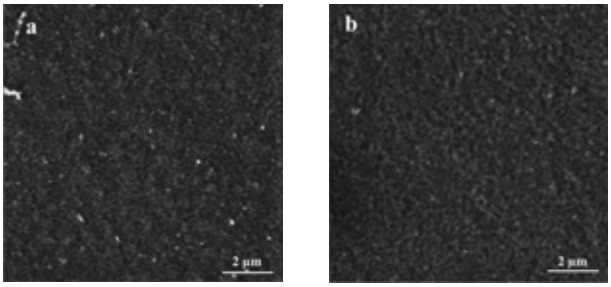
3. Wyniki badań

3.1. Powłoki osadzone z kąpieli na bazie H_2ZrF_6

Powierzchnia próbek z powłokami zawierającymi cyrkon (roztwór 1, t = 20 s i 180 s, T = 25 °C, pH 3,0) charakteryzowała się jasną niebiesko-żółtą barwą. Analiza mikroskopowa SEM wykazała, że niezależnie od czasu osadzania powłoki są homogeniczne i pozbawione spękań (rys. 1).

Analiza XPS powierzchni próbek z powłokami osadzonymi w czasie 20 s oraz 180 s (roztwór 1, T = 25 °C, pH 3,0) wykazała obecność: O, C, Zr, Zn, F, Si oraz N. Ze wzrostem czasu osadzania zawartość węgla w powłoce spada ponad dwukrotnie (tabela 1).

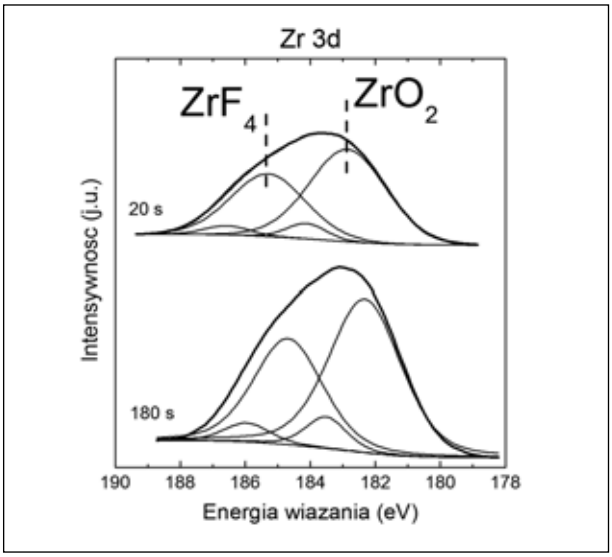
Wzrastająca zawartość cyrkonu oraz tlenu z równoczesnym spadkiem zawartości cynku może świadczyć o tym, że udział związków cyrkonu w powłoce rośnie. Zauważono ponadto dwukrotny wzrost zawartości fluoru. Na tej podstawie można przypuszczać, że zwiększa się udział związków zawierających wiązanie fluor-cyrkon. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że energia maksimum piku Zr 3d (rys. 2) jest charakterystyczna dla ZrO_2 [20,21]. P. Hammer i in. [22] przypisują tej wartości energię wiązania cyrkonu w tlenofluorku cyrkonu. Po stronie wyższych energii zauważalny



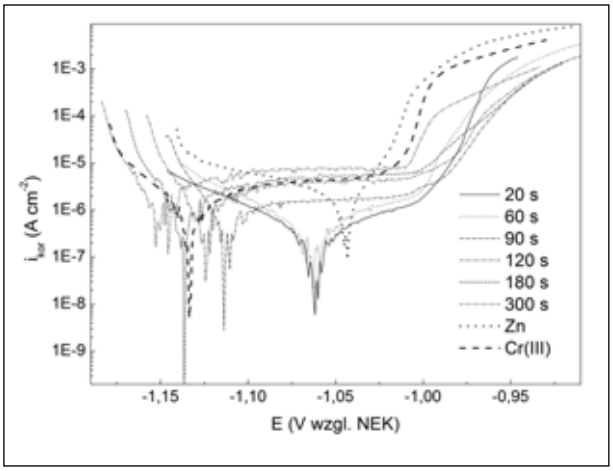
Rys. 1. Morfologia powierzchni próbek z powłokami zawierającymi cyrkon osadzanymi przez (a) 20 s, (b) 180 s (kąpiel 1, T = 25 °C, pH 3,0).

Tabela 1. Zawartości pierwiastków oznaczonych w powłoce konwersyjnej osadzonej z kąpieli na bazie H_2ZrF_6 przez 20 s oraz 180 s (T = 25 °C, pH 3,0)

Czas osadzania	O	C	Zr	Zn	F	Si	N
20 s	38,84	29,88	13,82	7,31	5,18	3,11	1,86
180 s	43,55	13,18	22,18	4,9	12,9	2,23	1,06



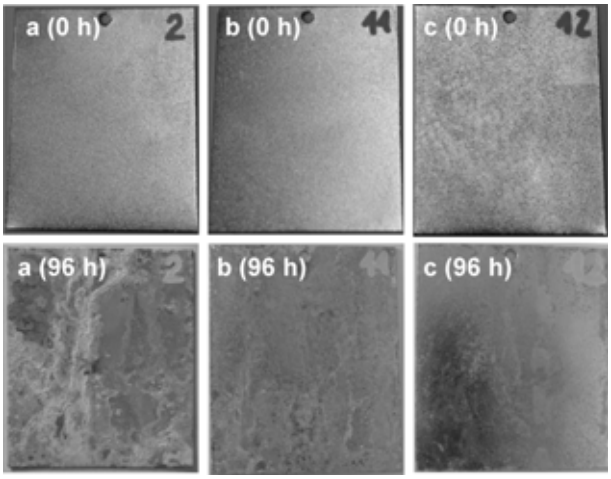
Rys. 2. Widmo wysokorozdzielcze fotoelektronów Zr 3d zarejestrowane dla powłok konwersyjnych osadzonych z kąpieli na bazie H_2ZrF_6 (warunki osadzania: t = 20 s i 180 s, T = 25 °C, pH 3,0).



Rys. 3. Krzywe polaryzacyjne próbek z powłokami bezchromowymi osadzonymi z kąpieli na bazie H_2ZrF_6 (T = 25 °C, pH 3,0).

jest punkt przegięcia, który może świadczyć o obecności w powłoce cyrkonu w postaci ZrF_4 [10,22]. Wydłużenie czasu osadzania powłoki nie spowodowało zauważalnych zmian w kształcie widma Zr 3d (rys. 2).

Obliczone gęstości prądów korozji (i_{kor}) oraz potencjały korozji dla poszczególnych próbek osadzonych z roztworu 1 (t = 20 s – 300 s, T = 25; 40; 60 °C, pH 3,0) przedstawiono w tabeli 2. Najniższą wartość i_{kor} = 0,3 μA cm^{-2} zmierzono dla próbek osadzanych w czasie 20 s i 60 s (T = 25 °C). Wartość ta jest prawie dwudziestokrotnie mniejsza, niż dla próbki z powłoką cynkową bez dodatkowej powłoki (i_{kor} = 5,8 μA cm^{-2}) oraz mniejsza od i_{kor} próbki z powłoką konwersyjną na bazie Cr(III) (0,62 μA cm^{-2}). Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla próbek z powłokami zawierającymi cyrkon (T = 25 °C, pH 3,0) przedstawiono na rysunku 3. Wzrost czasu osadzania skutkuje wyraźnym przesunięciem E_{kor} w kierunku potencjałów ujemnych oraz spadkiem odporności na korozję. Krzywe anodowe próbek z powłokami osadzonymi w czasie > 90 s posiadają wyraźny zakres pasywny, którego tzw. szerokość znacznie przekracza 100 mV (rys. 3).

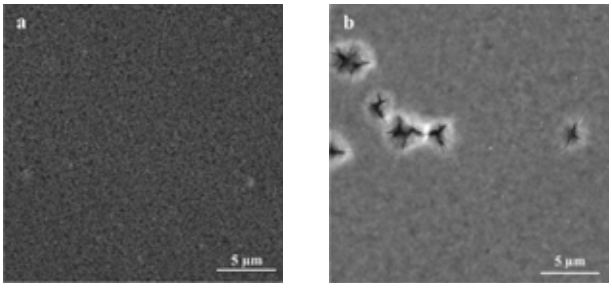


Rys. 4. Wygląd próbek przed testem oraz w trakcie testu w komorze solnej: próbka ocynkowana bez powłoki (a), próbka z powłoką zawierającą cyrkon (roztwór 1, t = 20 s, T = 25 °C, pH 3,0) (b) oraz próbka z powłoką zawierającą cyrkon (roztwór 1, t = 180 s, T = 25 °C, pH 3,0) (c).

Na rysunku 4 przedstawiono stan powierzchni próbek po 0 h oraz 96 h testu w atmosferze obojętnej mgły solnej. Powłoka cynkowa po 96 h eksponowania uległa poważnym uszkodzeniom, włącznie z perforacją do podłoża stalowego, o czym świadczyły ślady produktów korozji żelaza (rys. 4a). Próbka z powłoką bezchromową osadzaną przez 20 s (T = 25 °C, pH 3,0) uległa skorodowaniu, aczkolwiek nie zauważono śladów produktów korozji podłoża stalowego (rys. 4b). Na powierzchni próbki z powłoką bezchromową osadzaną przez 180 s (T = 25 °C, pH 3,0) zaobserwowano na ponad 5 % po-

Tabela 2. Wyniki pomiarów polaryzacyjnych próbek z powłokami bezchromowymi osadzonymi z kąpieli na bazie H_2ZrF_6

Czas osadzania t (s)	T = 25 °C		T = 40 °C		T = 60 °C	
	Ekor (V)	ikor (μA cm^{-2})	Ekor (V)	ikor (μA cm^{-2})	Ekor (V)	ikor (μA cm^{-2})
20	-1,06	0,3	-1,04	0,3	-1,04	0,3
60	-1,06	0,3	-1,09	0,3	-1,12	1,0
180	-1,14	0,6	-1,13	0,9	-1,14	1,5
300	-1,15	1,0	-1,14	1,3	-1,12	2,2



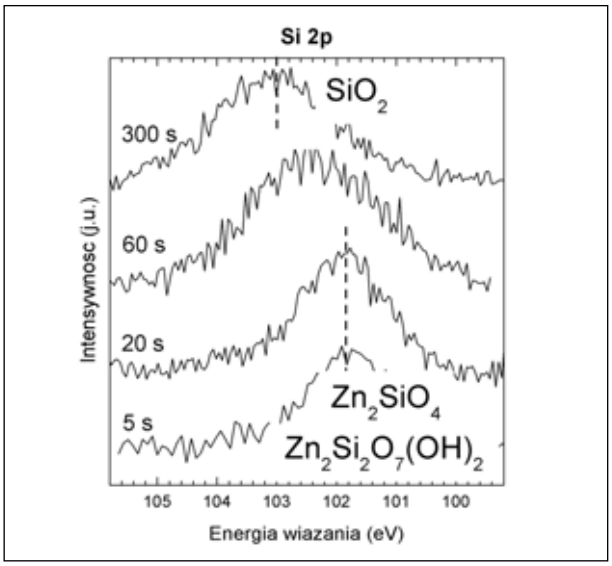
Rys. 5. Mikrofotografia powierzchni próbki z powłoką osadzaną przez (a) 20 s, (b) 300 s (roztwór 2, T = 50 °C; pH 2,5).

wierzchni ślady korozji cynku w pobliżu górnej krawędzi płytki (rys. 4c). Nie zauważono żadnych punktów korozji podłoża stalowego. Należy sądzić, że wydłużenie czasu osadzania opisanych powłok konwersyjnych zawierających cyrkon jest korzystne.

3.2. Powłoki osadzone z kąpieli na bazie $TiCl_3$

Na rysunku 5 przedstawiono mikrofotografie SEM powłok zawierających tytan (roztwór 2, T = 50 °C, pH 2,5). Powłoki osadzone przy krótszym czasie (t = 20 s, rys. 5a) posiadają strukturę najprawdopodobniej porowatą o znacznym stopniu rozwinięcia powierzchni. Wydłużenie czasu osadzania powłok do 300 s skutkuje powstawaniem mikrospękań powłoki konwersyjnej (rys. 5b).

Analizie XPS poddano powłoki osadzone przez 5–300 s (roztwór 2, T = 50 °C, pH 2,5). Wyniki analiz XPS dowodzą, że skład chemiczny badanych powłok silnie zależy od czasu ich osadzania (tabela 3). W początkowym okresie tworzenia powłoki konwersyjnej, z roztworu do powłoki przechodzi głównie tytan. W miarę wydłużania czasu procesu rośnie zawartość Si w powłoce, a maleje Ti. Wyniki te oznaczają, że czas otrzymywania powłok wpływa na wzrost ilości wbudowanego w warstwę konwersyjną krzemu. Zauważono, że oprócz wyraźnego wzrostu zawartości krzemu w powłoce (tabela 3) zmienia się również jego forma występowania, o czym świadczą przesunięcia w energii wiązania piku Si 2p. Maksimum piku Si 2p zarejestrowane dla próbki osadzanej przez 5 s (rys. 6) ustalono na 101,8 eV. Wartość ta jest charakterystyczna dla energii wiązania krzemu w tlenkach niestechiometrycznych SiO_x lub krzemianach. Energia wiązania krzemu w jednym z minerałów cynku, willemicie (Zn_2SiO_4) została ustalona na około 102,6 eV [20], a wartość BE dla piku Si 2p wynosząca 101,8 eV jest charakterystyczna również dla $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ [20].



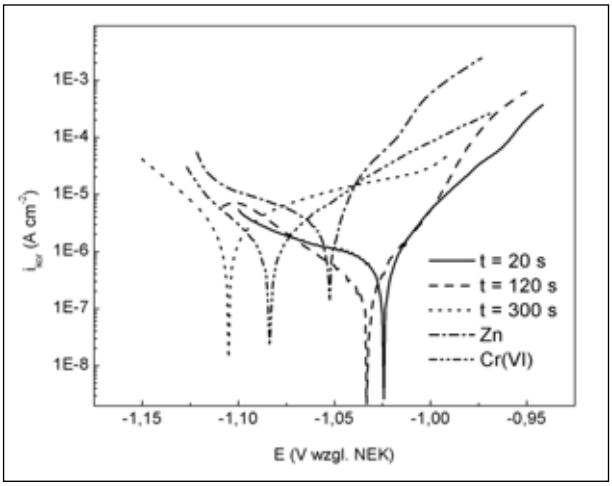
Rys. 6. Widmo wysokorozdzielcze Si 2p dla powłoki osadzonej z kąpieli na bazie $TiCl_3$ (T = 50 °C, pH 2,5) przez: 5 s, 20 s, 60 s oraz 300 s.

W miarę wzrostu czasu osadzania maksimum piku Si 2p ulega przesunięciu w kierunku wyższych energii. Zależność ta pozwala sądzić, że główną formą występowania krzemu w powłoce jest SiO_2 (rys. 6).

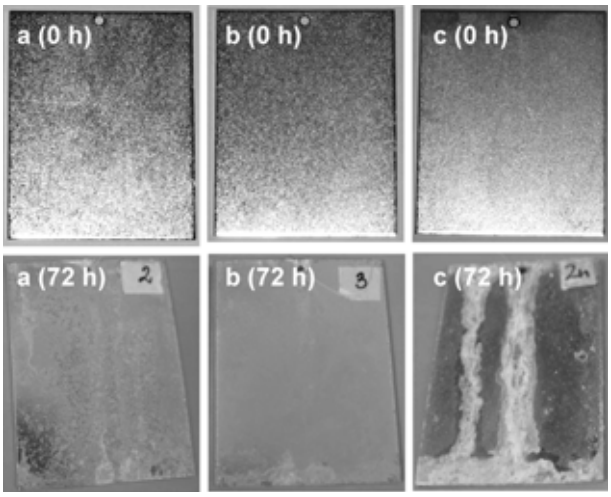
Krzywe polaryzacyjne dla próbek z powłokami zawierającymi tytan osadzanymi w czasie od 5 s do 300 s (T = 50 °C, pH 2,5) wskazują, że korzystne jest osadzanie w czasie <120 s (rys. 7). Najmniejszą wartość i_{kor} zmierzono dla próbki z powłoką zawierającą tytan osadzaną przez 120 s, a niewiele większą dla powłoki osadzanej przez 20 s i 60 s. Zmierzone prądy korozji są porównywalne z i_{kor} dla powłoki chromianowej Cr(VI) i nieznacznie większe od i_{kor} powłoki na bazie Cr(III). Test w komorze korozyjnej wykonano dla próbek z powłokami osadzonymi z kąpieli na bazie $TiCl_3$ (t = 60 s i 300 s, T = 50 °C, pH 2,5) oraz próbek ocynkowanych bez powłoki konwersyjnej. Po 24 h testu na powierzchni obu płytek testowych z powłokami bezchromowymi zaobserwowano nieliczne i drobne uszkodzenia powłoki konwersyjnej (rys. 8a, b). Po 72 h ekspozycji uwidoczniły się różnice pomiędzy płytkami z powłokami zawierającymi tytan. Powłoka osadzana przez 300 s była uszkodzona w wyraźnie mniejszym stopniu, niż powłoka osadzana przez 60 s. Na referencyjnej próbce z powłoką cynkową zauważono ślady korozji podłoża stalowego (rys. 8c).

Tabela 3. Skład chemiczny powłok konwersyjnych zawierających tytan w funkcji czasu osadzania (roztwór 2, T = 50 °C, pH 2,5)

Czas osadzania	Zawartość pierwiastka (% at.)					
	C	O	Si	Ti	Zn	O: (Si+Ti+Zn)
5 s	4,62	54,60	3,76	11,61	25,40	1,34
20 s	5,40	57,92	6,71	10,45	19,51	1,58
60 s	7,65	58,25	12,93	7,43	13,74	1,71
300 s	3,58	65,84	20,62	2,26	7,69	2,15



Rys. 7. Krzywe polaryzacyjne próbek z powłokami osadzonymi z kąpieli na bazie $TiCl_3$ (t = 5 – 300 s, T = 50 °C, pH 2,5) oraz referencyjnej próbki chromianowanej Cr(VI) i powłoki cynkowej.

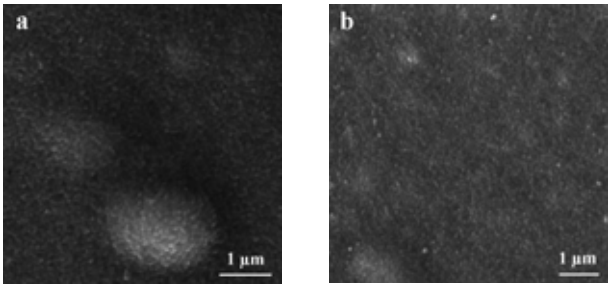


Rys. 8. Stan powierzchni próbek przed oraz w trakcie testu: próbka z powłoką zawierającą tytan (t = 60 s, T = 50 °C, pH 2,5) (a), próbka z powłoką zawierającą tytan (t = 300 s, T = 50 °C, pH 2,5) (b), próbka ocynkowana bez powłoki konwersyjnej (c).

3.3. Powłoki osadzone z kąpieli na bazie K_2TiF_6

Na rysunku 9 przedstawiono mikrofotografie powierzchni próbek z powłokami zawierającymi tytan, osadzanymi przez 60 s oraz 300 s (roztwór 3, T = 60 °C, pH 3,0). Otrzymane powłoki charakteryzowały się wyraźną sferoidalną mikrostrukturą (rys. 9a, b), a ich powierzchnia była homogeniczna i pozbawiona spękań.

Analiza XPS wykazała, że powłoka osadzona w czasie 300 s (roztwór 3, T = 60 °C, pH 3,0) zawiera (% at.): C – 10,58; O – 55,18; Ti – 4,31; Mn – 3,09; P – 13,48 oraz Zn – 8,59. Oznaczono ponadto niewielkie ilości (% at.): K – 1,8; N – 1,31 oraz F – 1,66. Maksimum piku Ti $2p_{3/2}$ odpowiada energii 459,4 eV (rys. 10). Pik Ti $2p_{3/2}$ można rozłożyć na dwa piki składowe. Pierwszy przy energii 458,55 eV świadczy o obecności TiO_2 w powłoce [20,23]. Również różnica energii pomiędzy pikiem

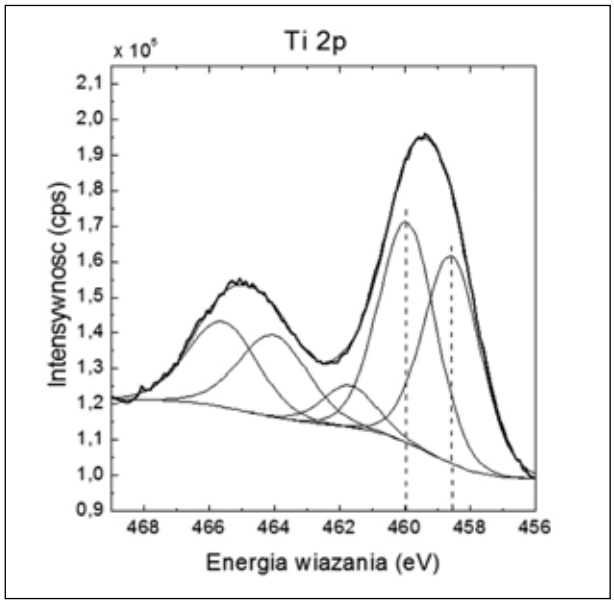


Rys. 9. Mikrofotografie powierzchni próbek z powłoką bezchromową osadzoną z kąpieli na bazie K_2TiF_6 (T = 60 °C, pH 3,0) przez 60 s (a) oraz 300 s (b).

Ti $2p_{1/2}$ a pikiem Ti $2p_{3/2}$ (~5,5 eV) jest charakterystyczna dla widma czystego TiO_2 [23]. Drugi pik przy 459,92 eV jest charakterystyczny dla związków zawierających wiązanie tytan-fluor.

W tabeli 4 zamieszczono wartości E_{kor} oraz i_{kor} zmierzone dla próbek z powłokami bezchromowymi zawierającymi tytan osadzonymi z kąpieli na bazie K_2TiF_6 (t = 20 – 300 s, T = 25; 40; 60 °C, pH 3,0). Zauważono, że wzrost temperatury kąpieli jest korzystny. Najmniejszą wartość i_{kor} zmierzono dla próbek z powłoką osadzaną przez 180 s i 300 s (0,3 µA cm^{-2}). Wartość ta jest prawie dwudziestokrotnie mniejsza od i_{kor} próbki ocynkowanej (5,8 µA cm^{-2}) oraz zbliżona do i_{kor} obliczonej dla próbki chromianowanej (0,7 µA cm^{-2}).

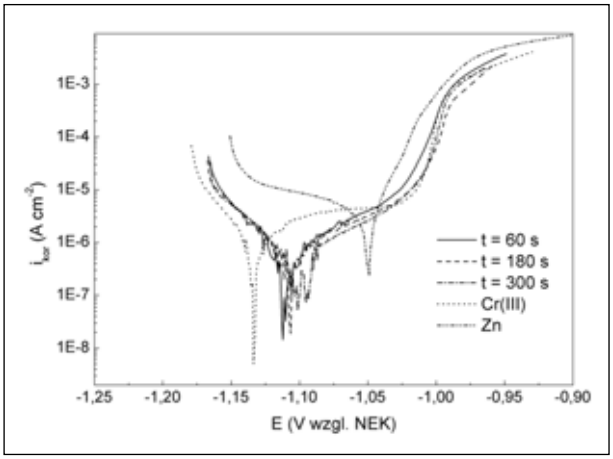
Na rysunku 11 przedstawiono krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla próbek z powłokami osadzonymi z kąpieli na bazie K_2TiF_6 (t = 60 – 300 s, T = 60 °C, pH 3,0) oraz dla próbek odniesienia (powłoka cynkowa oraz powłoka na bazie Cr(III)). Dla wszystkich próbek z powłokami konwersyjnymi zaobserwowano wyraźne



Rys. 10. Widmo wysokorozdzielcze fotoelektronów Ti 2p dla powłoki konwersyjnej osadzonej z kąpieli na bazie K_2TiF_6 przez 300 s (T = 60 °C, pH 3,0).

Tabela 4. Wyniki pomiarów polaryzacyjnych dla próbek z powłokami bezchromowymi zawierającymi tytan osadzonymi z kąpieli na bazie K_2TiF_6 przy pH 3,0

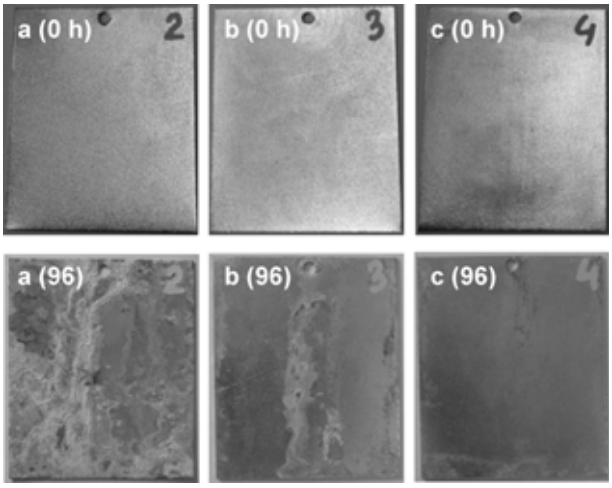
Czas osadzania t (s)	T = 25 °C		T = 40 °C		T = 60 °C	
	Ekor (V)	ikor (μA cm^{-2})	Ekor (V)	ikor (μA cm^{-2})	Ekor (V)	ikor (μA cm^{-2})
20	-1,01	1,5	-1,09	2,0	-1,17	0,5
60	-1,05	3,9	-1,08	1,0	-1,11	0,5
180	-1,09	2,1	-1,07	1,4	-1,11	0,3
300	-1,07	2,0	-1,12	6,6	-1,10	0,3



Rys. 11. Krzywe polaryzacyjne próbek z powłokami bezchromowymi osadzonymi z kąpieli na bazie K_2TiF_6 (t = 60 – 300 s, T = 60 °C, pH 3,0).

obniżenie wartości gęstości prądów korozji w stosunku do niezabezpieczonej powłoki cynkowej.

Test w komorze korozyjnej wykazał, że najlepszą odporność na korozję posiadają powłoki bezchromowe osadzone w czasie 300 s z kąpieli o pH 3,0 i T = 60 °C. Dopiero po 96 h ekspozycji na próbce z powłoką bezchromową osadzaną przez 300 s ślady korozji cynku zajęły ponad 5 % jej powierzchni (rys. 12c). Dla porównania stopień skorodowania próbki z powłoką bezchromową osadzaną przez 60 s był zauważalnie większy (rys. 12b). Na powierzchni próbki Zn zaobserwowano poważne uszkodzenia powłoki, o czym świadczyła obecność produktów korozji podłoża stalowego (rys. 12a).



Rys. 12. Wygląd próbek przed oraz w trakcie testu w komorze solnej: próbka ocynkowana bez powłoki (a) oraz próbki z powłoką zawierającą tytan osadzaną przez 60 s (b) i 300 s (roztwór 3, T = 60 °C, pH 3,0) (c).

4. Wnioski

Zaproponowano trzy kąpiele do otrzymywania bezchromowych powłok konwersyjnych na elementach ocynkowanych. Analizy XPS wykazały, że tytan oraz cyrkon nie są pierwiastkami dominującymi w rozpatrywanych bezchromowych powłokach. Zauważono ponadto, że powłoki osadzone z kąpieli na bazie H_2ZrF_6 zawierają więcej cyrkonu (do 22,18 % at.) niż wynosi zawartość tytanu w powłokach osadzonych z dwóch pozostałych kąpieli (do 11,6 % at.). Najlepsze właściwości ochronne spośród wszystkich badanych powłok bezchromowych wykazują powłoki zawierające tytan osadzone z kąpieli na bazie K_2TiF_6 (t = 300 s; T = 60 °C, pH 3,0). Dobra odporność na korozję powłok osadzonych z kąpieli na bazie K_2TiF_6 została potwierdzona pozytywnymi wynikami testu w komorze korozyjnej, gdzie dopiero po 96 h ekspozycji w atmosferze obojętnej mgły solnej skorodowało więcej niż 5 % powierzchni. Powłoki te charakteryzują się jednak mniejszą odpornością na korozję niż porównawcze powłoki chromianowe. Uzyskane wyniki wskazują mimo wszystko, że należy je traktować jako potencjalne mniej szkodliwe, zamienniki powłok chromianowych.

Literatura

1 G.M. Treacy, G.D. Wilcox, M.O.W. Richardson, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 647–654.
2 A.O. Magalhaes, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 433–440.
3 D.E. Walker, G.D. Wilcox, Trans. Inst. Met. Finish. 86 (2008) 251–259.
4 J. Winiarski, B. Szczygieł, Ochrona przed Korozją 4–5 (2008) 124–126.
5 J. Winiarski, B. Szczygieł, Ochrona przed Korozją 4–5 (2009) 174–176.
6 G. Bikulcius, A. Rcinskiene, A. Sudavicius, V. Burokas, A. Griguceviciene, Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 115–120.
7 Y.K. Song, L. Speckert, F. Mansfeld, ECS Trans. 1 (2006) 133–152.
8 Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, August 2006, European Commission, http://eippcb.jrc.es.
9 P.D. Deck, M. Moon, R.J. Sujdak, Surf. Coat. Int. 10 (1998) 478–482.

10 H. Ardelean, I. Frateur, S. Zanna, A. Atrens, P. Marcus, Corros. Sci. 51 (2009) 3030–3038.
11 S. Adhikari, K.A. Unocic, Y. Zhai, G.S. Frankel, J. Zimmerman, W. Fristad, Electrochim. Acta 56 (2011) 1912–1924.
12 B. Tepe, B. Gunay, Diffusion in Solids and Liquids IV 283–286 (2009) 316–322.
13 A.S. Hamdy, M. Farahat, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2834–2840.
14 B. Szczygieł, J. Winiarski, W. Tylus, Mat. Chem. Phys. 129 (2011) 1126–1131.
15 Y.T. Tsai, K.H. Hou, C.Y. Bai, J.L. Lee, M.D. Ger, Thin Solid Films 518 (2010) 7541–7544.
16 L. Zhu, F. Yang, N. Ding, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 7829–7834.
17 B. Wilson, N. Fink, G. Grundmeier, Electrochim. Acta 51 (2006) 3066–3075.
18 S. Le Manchet, J. Landoulsi, C. Richard, D. Verchčre, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 475–482.
19 R. Berger, U. Bexell, T. M. Grehk, S.E. Hornstrom, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 391–397.
20 C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble Jr (2003) NIST Standard Reference Database 20, version 3.5.
21 J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. J. Chastain, R.C. King Jr., Ulvac-PHI Injc., Physical Electronics USA, Inc., 1995.
22 P. Hammer, A.P. Rizzato, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 156–158 (2007) 128–134.
23 S. Hashimoto, A. Tanaka, Surf. Interface Anal. 34 (2002) 262–265.

* Zakład Inżynierii Powierzchni, Katalizy i Korozji, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: juliusz.winiarski@pwr.wroc.pl, tel. 71-370-3193

■

Kształtowanie warstwy powierzchniowej aluminium i jego stopów metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego

Piotr Moszczyński

Wstęp

Metoda plazmowego utleniania elektrochemicznego jest stosunkowo nową metodą inżynierii powierzchni, którą wykorzystuje się do obróbki powierzchni takich metali jak Al, Mg, Ti, Ta, Zr, Nb oraz ich stopów [1-6]. Pierwsze prace, które dotyczyły wytwarzania warstw tlenkowych z wykorzystaniem mikrołukowych wyładowań w roztworach wodnych przypadają na lata 60. XX wieku w USA. Ponad dekadę trwały próby zanim w Obwodzie Syberyjskim zespołowi pod kierunkiem G. Markowa udało się wytworzyć pierwsze warstwy tlenkowe z wykorzystaniem mikrowyładowań na powierzchni obrabianego materiału [7-11]. Ze względu na charakter procesu oraz liczne dyskusje co do podstawowych fizykochemicznych procesów towarzyszących tego typu utlenianiu, obecnie stosowane są nazwy, które opisują tę samą metodę utleniania: mikrołukowe utlenianie (MAO – Microarc Oxidation), plazmowe elektrochemiczne utlenianie (PEO – Plasma Electrolytic Oxidation), mikroplasmowe utlenianie (MPO – Microplasma Oxidation) czy iskrzące anodowe utlenianie (ASO – Anodic Spark Oxidaton) [12-15].

W procesie plazmowego utleniania elektrochemicznego najczęściej stosuje się napięcie elektryczne w zakresie 150-1200V. Proces utleniania aktywowany plazmą odkąd zaczęto wykorzystywać rozcieńczone roztwory elektrolitów, których składniki są małotoksyczne, jest przyjazny środowisku. Proces ten umożliwia wytwarzanie warstw tlenkowych, które charakteryzują się dużą twardością, odpornością na zużycie, bardzo dobrą adhezją do podłoża. Wykazują również korzystne właściwości fizykochemiczne takie jak duża rezystywność, duża odporność na przebicia elektryczne, odporność na duże szoki termiczne oraz odporność korozyjna. Warstwy te mogą również charakteryzować się korzystnymi właściwościami termo-optycznymi [13,16].

Przedmiotem badań opisanych w pracy są warstwy tlenkowe na aluminium i jego stopach EN AW-2017A (PA6), EN-AW-2024 (PA7) oraz EN-AW-7075 (PA9), które wytworzono metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego.

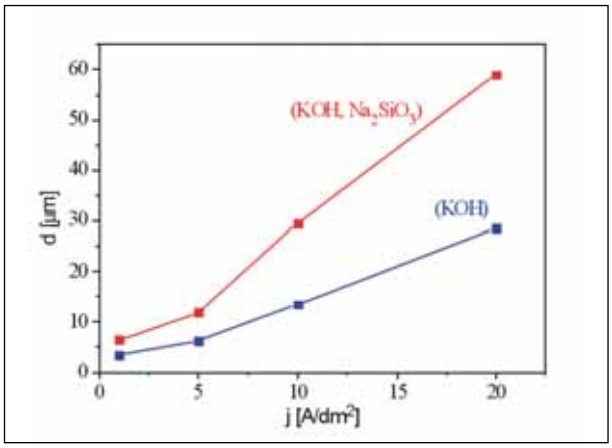
Celem badań było ustalenie współzależności pomiędzy składem chemicznym, strukturą i właściwościami materiału tak wytworzonych warstw tlenkowych a zespołem parametrów procesu utleniania, w jakich warstwy te były wytwarzane.

Część doświadczalna

Warstwy tlenkowe w procesie plazmowego utleniania elektrochemicznego wytwarzano w układzie zbudowanym z zasilacza, elektrolizera oraz systemu chłodzącego (rys 1.). Proces utleniania aluminium oraz jego stopów realizowano przy różnych parametrach prądowych w zakresie 1÷20 A/dm^2, bądź napięcia elektrycznego w zakresie 150÷400V. Do wytwarzania warstw tlenkowych stosowano elektrolity: jednoskładnikowe (KOH), dwuskładnikowe (KOH, Na_2SiO_3), (KOH H_3BO_3), trójskładnikowe (KOH, H_3BO_3, $C_6H_5Na_3O_7$), (KOH, Na_2HPO_4, Na_2CO_3), czteroskładnikowe (KOH, H_3BO_3, $C_6H_5Na_3O_7$, Na_2SiO_3), (KOH, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, Na_2SiO_3), pięcioskładnikowe: (KOH, H_3BO_3, $C_6H_5Na_3O_7$, Na_2SiO_3, Na_2WO_4), (KOH, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, Na_2MoO_4), (KOH, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, $Na_2B_4O_7$) oraz sześcioskładnikowe (KOH, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, $Na_2B_4O_7$, Na_2MoO_4). Czas trwania procesu wynosił 1h.

Wytworzone warstwy tlenkowe badano: pod kątem składu fazowego (dyfraktometr rentgenowski Philips PW1830), budowy powierzchni warstw (SEM SU-70 ze spektrometrem rozproszonej energii EDS), grubości (grubościomierz PosiTector® 6000), mikrotwardości (Zwick 3212) oraz odporności korozyjnej (potencjostat Autolab PGSTAT100 oraz zestaw Atlas 98U firmy Atlas-Sollich).

Rys. 1. Stanowisko do wytwarzania warstw tlenkowych metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego



Rys. 2. Wpływ gęstości prądu na grubość wytworzonych warstw tlenkowych metodą PEO w roztworze (KOH) oraz (KOH, Na_2SiO_3)

Wyniki badań

W zależności od składu elektrolitu oraz parametrów procesu utleniania zmienia się budowa wytworzonych warstw tlenkowych. Wpływ składu elektrolitu oraz parametrów prądowych procesu na grubość wytworzonych warstw tlenkowych ilustruje rys. 2.

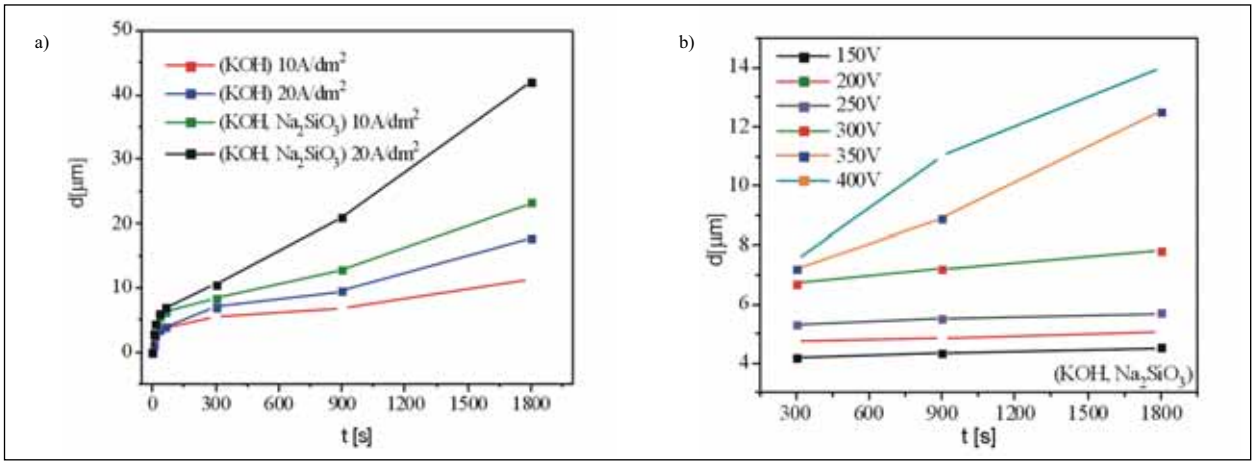
Warstwy tlenkowe wytworzone w roztworze dwuskładnikowym (KOH, Na_2SiO_3) były ponad dwa razy grubsze w porównaniu do warstw tlenkowych wytwarzanych w roztworze jednoskładnikowym (KOH). Większej gęstości prądu podczas procesu utleniania towarzyszy wzrost grubości tworzących się warstw tlenkowych. Szybkość wzrostu warstwy tlenkowej podczas procesu utleniania różni się w zależności od parametrów procesu oraz składu elektrolitu. Wzrostowi gęstości prądu oraz napięcia elektrycznego podczas utleniania towarzyszy zwiększenie szybkości formowania się warstwy tlenkowej wraz z czasem trwania procesu (Rys.3).

Składniki elektrolitu mają bezpośredni wpływ na skład chemiczny powstającej warstwy tlenkowej, jej grubość oraz twardość (Tabela 1). W kąpielach wieloskładnikowych można uzyskać znacznie grubsze warstwy tlenkowe w porównaniu do kąpieli jednoskładnikowych przy tych samych parametrach procesu. Twardość warstw tlenkowych wytworzonych w kąpielach wieloskładnikowych jest mniejsza od warstw tlenkowych wytworzonych w kąpieli jednoskładnikowej.

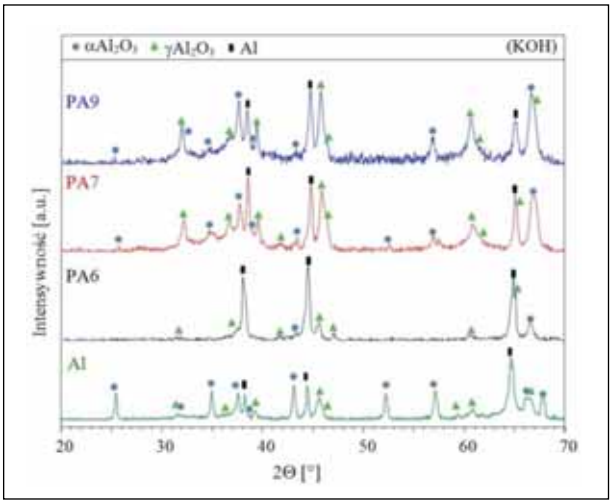
Analiza składu fazowego warstw tlenkowych wytwarzanych metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego wykazała możliwość kształtowania budowy warstwy przez dobór składników elektrolitu. Na intensywność występowania poszczególnych faz wpływ ma

Tabela 1. Skład chemiczny warstw tlenkowych wytworzonych na aluminium metodą PEO

Roztwór elektrolitu	Parametry procesu	Skład chemiczny [%] wag.				Grubość [µm]	HK 0,02
		Al	O	Si	P		
(KOH)	j = 10A/dm²	63	27	-	-	12	2200
(KOH, Na_2SiO_3)	T = 20°C	62	10	22	-	30	1600
(KOH, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, Na_2HPO_4)	t = 1h	60	23	4	2	64	902



Rys. 3. Wpływ parametrów procesu na zmianę grubości warstwy tlenkowej podczas utleniania a) j = const, b) U = const

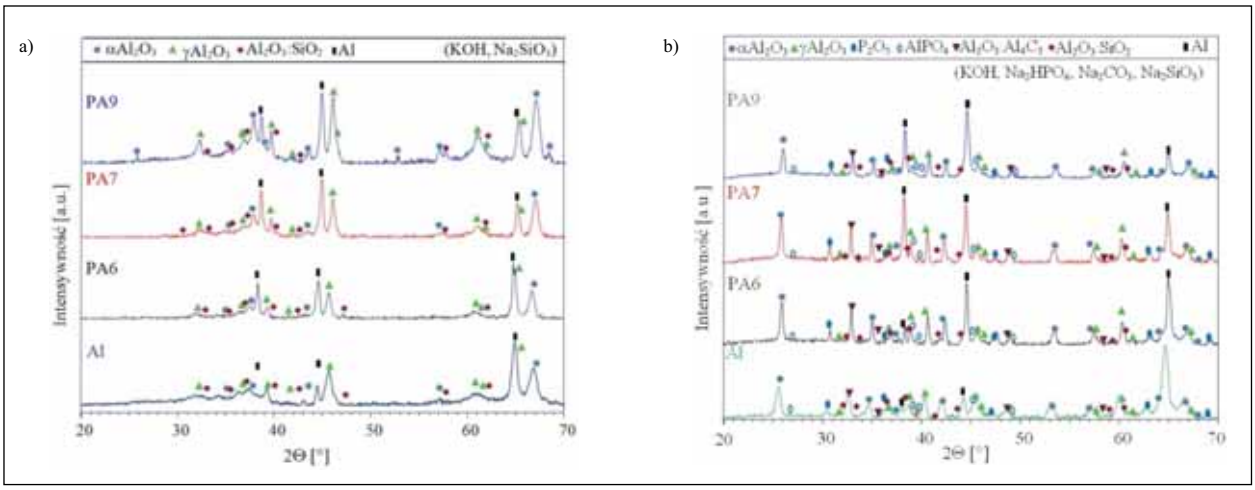


Rys. 4. Skład fazowy warstw tlenkowych na aluminium oraz jego stopach PA6, PA7, PA9 wytworzonych w roztworze (KOH)

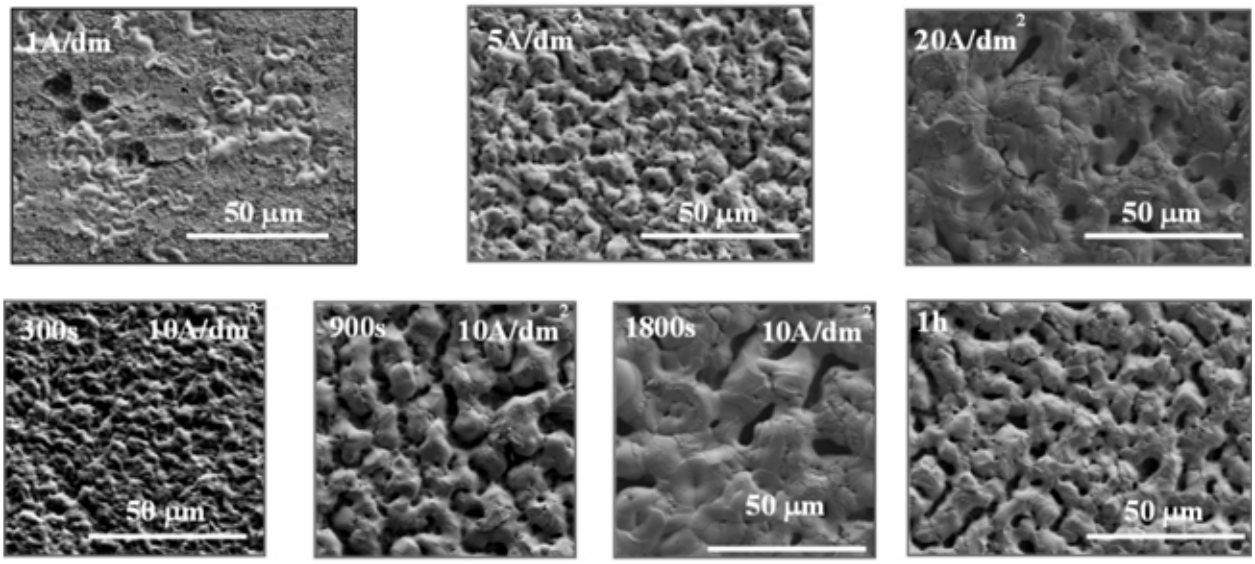
również skład chemiczny podłoża. W kąpieli jednoskładnikowej (KOH) wytworzone warstwy tlenkowe zbudowane są z jednej fazy Al_2O_3 o dwóch odmianach polimorficznych α oraz β (Rys. 4).

Warstwy tlenkowe wytwarzane w roztworach wieloskładnikowych charakteryzują się budową wielofazową. Oprócz odmian polimorficznych Al_2O_3 mogą występować fazy takie jak: Al_2O_3:SiO_2, B_2O_3, WO_3, W, P_2O_5, $AlPO_4$, MoO czy Mo, które powstają w wyniku przetopienia składników pochodzących z elektrolitu. Rodzaj podłoża ma również wpływ na intensywność występowania poszczególnych faz w wytwarzanych warstwach tlenkowych metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego w roztworach wieloskładnikowych (Rys. 5).

Budowę warstw tlenkowych wytwarzanych metoda plazmowego utleniania elektrochemicznego można kształtować poprzez skład elektrolitu oraz dobór odpowiednich parametrów procesu. Poprzez zmianę gęstości



Rys. 5. Skład fazowy warstw tlenkowych na aluminium oraz jego stopach PA6, PA7, PA9 wytworzonych metodą PEO a) w roztworze (KOH, Na_2SiO_3), b) w roztworze (KOH, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, Na_2SiO_3)



Rys. 6. Wpływ czasu trwania oraz gęstości prądu na budowę warstw tlenkowych wytwarzanych metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego w roztworze (KOH)

prądu oraz czasu trwania procesu można wpływać na porowatość wytwarzanych warstw oraz stopień rozwinięcia ich powierzchni (Rys. 6).

Z czasem trwania procesu utleniania zwiększa się stopień rozwinięcia powierzchni powstającej warstwy tlenkowej. Podobną zależność obserwuje się w przypadku zwiększenia gęstości prądu podczas utleniania metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego. Składniki kąpieli podobnie jak parametry napięciowo-prądowe czy czas trwania procesu utleniania mają równie istotny wpływ na budowę wytwarzanych warstw tlenkowych. (Rys. 7).

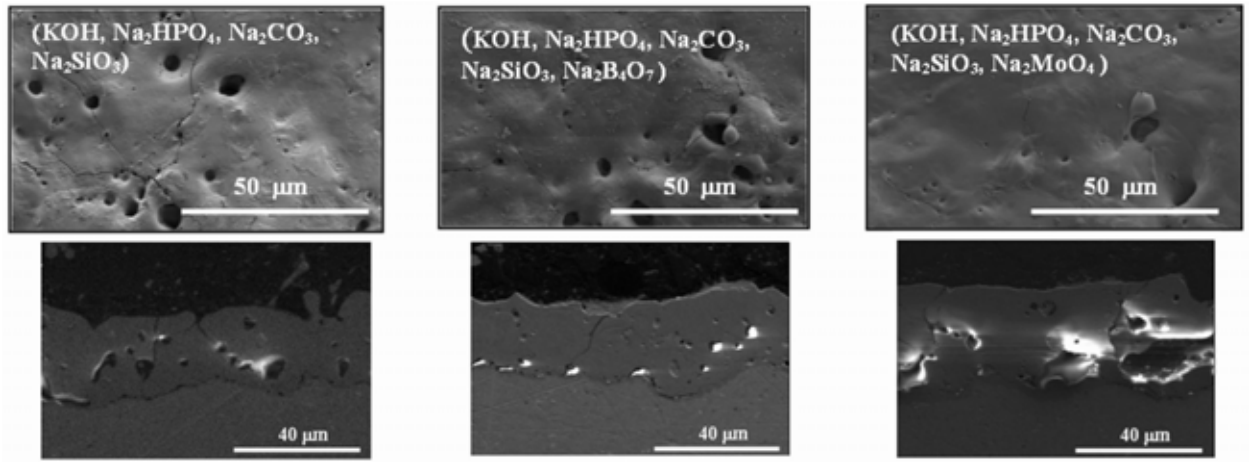
Wpływ składu chemicznego materiału podłoża na budowę warstw tlenkowych wytwarzanych przy tych samych parametrach procesu utleniania przedstawiony jest na rys. 8.

Jednolita powierzchnia warstwy tlenkowej wytworzonej na czystym aluminium w roztworze (KOH, Na_2SiO_3) znacznie różni się od powierzchni warstw powstałych na jego stopach, na których widoczne są nieregularne skupiska przetopień. Rodzaj materiału podłoża ma wpływ również na skład chemiczny warstwy tlenkowej oraz na jej twardość i grubość (tabela 2).

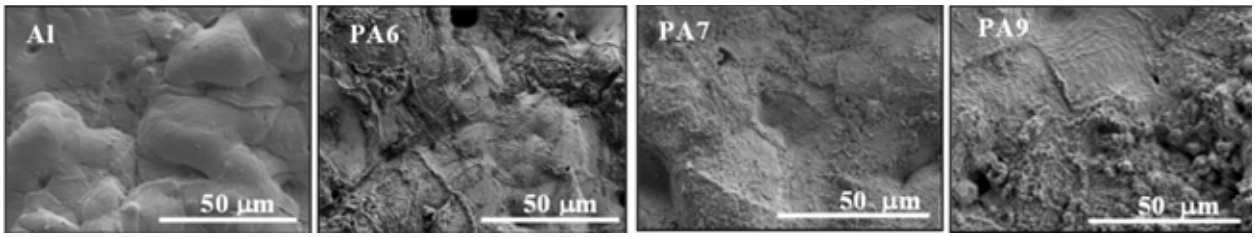
Metodzą plazmowego utleniania elektrochemicznego można również wytwarzać warstwy tlenkowe zbudowane z nanorurek, których kształtem oraz średnicą można w pewnym zakresie sterować za pomocą parametrów napięciowo-prądowych (Rys. 9).

Wnioski

Metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego aluminium i jego stopów PA6, PA7 oraz PA9 można kształtować w szerokim zakresie strukturę i właściwości wytwarzanych warstw tlenkowych. O budowie oraz właściwościach warstw tlenkowych wytwarzanych metodą plazmowego utleniania decydują skład elektrolitu, skład materiału podłoża oraz parametry prądowe i czas trwania procesu utleniania. O składzie fazowym warstw



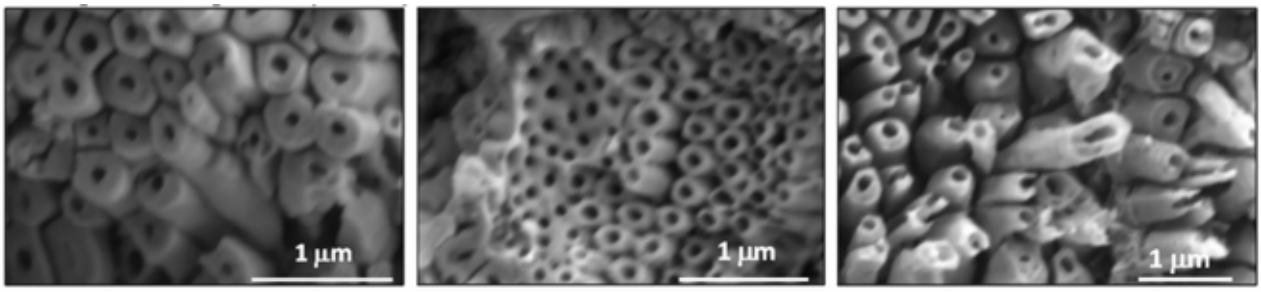
Rys. 7. Wpływ składu elektrolitu na topografię powierzchnię oraz budowę w przekroju poprzecznym warstw tlenkowych na aluminium wytwarzanych przy j = 10A/dm^2, t = 1h



Rys. 8. Wpływ składu chemicznego podłoża na topografię powierzchni warstw tlenkowych wytwarzanych na aluminium oraz jego stopach PA6, PA7 i PA9 w roztworze (KOH, Na_2SiO_3) przy j = 10A/dm^2, t = 1h

Tabela 2. Wpływ materiału podłoża na budowę oraz właściwości warstw tlenkowych wytworzonych w roztworze (KOH, Na_2SiO_3)

Rodzaj podłoża	Parametry procesu	Skład chemiczny [%] wag.			Grubość [µm]	HK 0,02
		Al	O	Si		
Al	j = 10A/dm^2 T = 20°C t = 1h (KOH, Na_2SiO_3)	62	10	22	30	1600
PA6		61	18	16	35	1820
PA7		63	8	25	57	1750
PA9		64	15	18	53	1910



Rys. 9. Nanorurki tlenkowe wytworzone metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego

tlenkowych decyduje składu elektrolitu oraz dodatki stopowe materiału podłoża. Metodą elektrochemicznego utleniania plazmowego można wytwarzać warstwy tlenkowe o budowie dostosowanej do warunków eksploatacji obrabianego detalu.

Literatura:

1. C.T. Wu, F.H. Lu, Surf. Coat. Technol. 166 (2002) 31
2. Y. Zhang, C.Yan, F. Wang, H. Lou, C. Cao, Surf. Coat. Technol. 161 (2002) 36
3. F. Liang,L.Zhou, K.Wang, Surf.Coat.Technol.165(2003)133
4. G.P. Wirtz, S.D. Brown, W.M. Kriven, Mater. Manuf. Process. 6 1 (1991) 87
5. Wei-Chao Gu, Guo-Hua Lv, Huan Chen, Guang-Liang Chen, Wen-Ran Feng, Si-Ze Yang, Mater. Sci. Eng. A 447 1-2 (2007) 158
6. P. Moszczyński, M. Trzaska, Biuletyn Galwanotechnika, 21 36 (2011) 3
7. L.I. Gruss, W. McNeil, Electrochem. Technol. 1 9/10 (1963) 283
8. W. McNeil, L.I. Gruss, J. Electrochem. Soc. 110 8 (1963) 853
9. A.V. Nikolaev, G.A. Markov, B.N. Pishchevitskii, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. Nauk. 5 (1977) 32
10. G.A. Markov, O.P. Terleeva, E.K. Shulepko, Gubkin MINKhiGP, Moscow (1985) 54
11. A. G. Rakoch Zashchita Metallov, 42 2 (2006) 173
12. Wenbin Xue, Chao Wang, Yongliang Li, Zhiwei Deng, Ruyi Chen, Tonghe Zhang, Mater. Lett. 56 (2002) 737
13. J.A. Curran, T.W. Clyne Act. mater. 54 (2006) 1985
14. P.I. Butyagin, Y.V. Khokhryakov, A.I. Mamaev, Mater. Lett. 57 (2003) 1748
15. I. V. Lukiyanchuk, V. S. Rudnev, N. A. Andenko, T. A. Kaidalova, E. S. Panin, P. S. Gordienko, J. App. Chem. 75 4 (2002) 573
16. P. Moszczyński, M. Trzaska, Elektronika 52 12 (2011) 96

Nowe metody zagospodarowania odpadów powstających w premyśle galwanotechnicznym oparte na procesach odzysku

Wojciech Borówka*

Firma Nycz Intertrade Sp. z o.o. z siedzibą w Krakowie istnieje na polskim rynku od 1990 roku. Swoją działalność firma rozpoczęła od sprzedaży detalicznej i hurtowej art. metalowych, śrub, narzędzi i elektronarzędzi. Wysoka jakość produktów i fachowa obsługa spowodowała, iż obecnie firma NYCZ jest jednym z największych dystrybutorów narzędzi ręcznych i elektronarzędzi w Polsce. Posiadamy w Krakowie własną hurtownię art. metalowych oraz sieć firmowych sklepów detalicznych zlokalizowanych w Małopolsce.

Oddział firmy w Niepołomicach

W 2004 r. firma NYCZ rozpoczęła działalność w Strefie Przemysłowej w Niepołomicach, przy ul. Grabskiej 15a, tworząc oddział firmy oddalony ok. 20 km od centrali firmy. Firma do tej pory kojarzona głównie z dystrybucją wyrobów śrubowych i narzędzi, rozpoczęła intensywny rozwój w kierunku działalności proekologicznej. Jako pierwsza w Niepołomicach w 2005 r. powstała galwanizernia z półautomatyczną linią i własną przyzakładową oczyszczalnią ścieków. W 2006 r. dobudowana została druga hala produkcyjną wraz z całkowicie zautomatyzowaną linią galwaniczną. W zakresie pokryć galwanicznych wykonujemy usługi na potrzeby własne oraz zlecenia zewnętrzne. Zakres pokryć ochronnych i dekoracyjnych to: cynkowanie, cynowanie i niklowanie.

Rys. 1. Hala Galwanizerni – widok 1

Rys. 2. Hala Galwanizerni – widok 2

Rys. 4. Hala oczyszczalni – instalacja do utylizacji odpadów i ścieków alkaliczno-kwaśnych

Kolejną ważną inwestycją firmy NYCZ była budowa w Niepołomicach oczyszczalni ścieków i odpadów przemysłowych połączoną z zakładem odzysku surowców chemicznych i nowoczesnym laboratorium fizyko-chemicznym. Inwestycja była realizowana w latach 2006-2008 w ramach Projektu pod tytułem: „Modernizacja i Rozbudowa Oczyszczalni Ścieków Przemysłowych wraz z Budową Zakładu Odzysku Surowców Chemicznych". Projekt był współfinansowany przez UNIĘ EUROPEJSKĄ – Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Na początku 2007r. rozpoczęliśmy budowę nowoczesnego kompleksu przemysłowego. W marcu 2008r. uruchomiliśmy laboratorium fizyko-chemiczne, a miesiąc później zakończyliśmy prace budowlane na zmodernizowanej oczyszczalni ścieków i odpadów przemysłowych. Całkowite zakończenie inwestycji odbyło się w sierpniu 2008r., a po uzyskaniu Decyzji Pozwolenie Zintegrowane wydanego przez Marszałka Województwa Małopolskiego 16 października 2008r. SW.II.JD.7673-30/08 nastąpił pełny rozruch instalacji. O tego momentu staliśmy się jedną z nielicznych firm w Polsce zajmującą się profesjonalnym odzyskiem metali kolorowych i soli metali z odpadów przemysłowych, a także utylizacją ścieków i odpadów przemysłowych.

Obecnie w skład Oddziału Niepołomice firmy NYCZ wchodzą: Galwanizernia, Oczyszczalnia ścieków i odpadów przemysłowych, Zakład odzysku surowców chemicznych i Laboratorium fizyko-chemiczne.

Utylizacja odpadów

Głównie specjalizujemy się w utylizacji:

- ścieków i odpadów kwaśnych i alkalicznych (11 01 05*, 11 01 06*)
- ścieków i odpadów chromowych Cr+6 i Cr+3 (11 01 98*)
- zużytych odpadowych roztworów technologicznych (11 01 11*, 11 01 12)
- zawiesin wodnych farb i lakierów (08 01 19*, 08 01 20)
- ścieków i odpadów zaolejonych (13 05 07*)
- wodnych cieczy myjących (12 03 01*)
- kwasów i alkalii trawiących (11 01 05*, 11 01 07*)
- emulsji olejowych (12 01 09*, 13 01 05*, 13 08 02*)
- zużytych kąpieli i szlamów pogalwanicznych (11 01 05*, 11 01 09*, 11 01 98*)

Rys. 3. Hala oczyszczalni – instalacja do utylizacji odpadów chromowych Cr+6 i Cr+3

Rys.5. Hala odzysku – Instalacja do odzysku soli metali w formie roztworów i postaci stałej

Rys. 6. Procesy odzysku na drodze elektrolizy – elektrolizery

- przeterminowanych odczynników i preparatów chemicznych (16 05 06*, 16 05 09*)

Odzysk metali i soli metali

Szczególnie poszukujemy odpadów pogalwanicznych, które można wykorzystać na naszej instalacji do odzysku metali lub soli metali. Niestety na dzień dzisiejszy większość tego typu odpadów trafia do instalacji zajmujących się jedynie utylizacją i bezpowrotnie przepada możliwości ich ponownego wykorzystania – np. zużyte kąpiele galwaniczne Cu są u nas poddawane procesowi odzysku na drodze elektrolizy (Rys. 6), a uzyskane katody Cu są ponownie wykorzystywane przez galwanizernie do procesu miedziowania (Rys. 7). Te same kąpiele można poddać procesowi utylizacji i docelowo ulokować je na składowisku.

Odpady, które mogą powstawać w galwanizerniach, nadające się do procesów odzysku to:

- szlamy i osady zawierające Cu/Ni/Zn/Sn (np. 11 01 09*, 19 02 05*, 19 02 06, 19 08 13, 19 08 14) – (Rys. 8.)
- zużyte kąpiele galwaniczne i inne roztwory soli (np. 11 01 98*, 11 01 05* 11 01 06*, 06 03 13*, 06 03 14, 06 04 05*) – (Rys. 9)
- krystaliczne sole metali np. Cu/Ni (11 01 98*) – (Rys. 10)

W innych przemysłach/branżach (walcownie, huty, rafinerie) także wytwarzane są odpady nadające się do odzysku – są to:

- zużyte katalizatory np. Cu/Ni/Zn/Co/Mo (16 08 01, 16 08 02*, 16 08 03, 16 08 07*) – (Rys. 11)
- zendry walcownicze np Cu (10 06 99) i pyły Cu/Zn/Ni (10 08 15*, 10 08 16) – (Rys. 12),

Rys. 8. Odpady do odzysku – szlamy pogalwaniczne Cu

Rys. 9. Odpady do odzysku – od lewej (kąpiel Cu, Ni, Cr+6)

Rys. 7. Eletroliza Cu – katody Cu po odzysku

Rys. 10. Odpady do odzysku – krystaliczny siarczan miedzi

Rys. 11. Odpady do odzysku – katalizator Ni

Rys. 12. Odpady do odzysku – Pył Zn

Wyceny kosztów utylizacji odpadów lub przyjęcia do procesów odzysku (w tym zakup odpadów) oraz ich parametry chemiczne kontrolujemy wykonując analizy we własnym laboratorium, jednocześnie świadczymy usługi analityczne na zlecenie firm zewnętrznych

Laboratorium Fizyko-Chemiczne

Nasza firma posiada własne, nowoczesne laboratorium fizyko-chemiczne. Laboratorium głównie wykorzystywane jest do prowadzenia kontroli jakości przyjmowanych ścieków i odpadów, parametrów ścieków wyjściowych, prowadzenia prób technologicznych i indywidualną wyceną kosztów utylizacji odpadów i ścieków klientów.

Oferujemy szeroki zakres usług dla klientów zewnętrznych:

- Analiza ścieków – temperatura, oznaczenie pH, przewodnictwo, zawiesina łatwo opadająca, zawiesina ogólna, ChZT, BZT5, tlen rozpuszczony, atom amonowy, atom Klejdahla, azotyny, azotany, fosforany, siarczany, chlorki, bromki, fluorki, żelazo, cynk, nikiel, kadm, miedź, ołów, cyna, chrom ogólny, chrom na szóstym stopniu utlenienia, chrom na trzecim stopniu utlenienia, fenol, substancje ekstrahujące się eterem naftowym, detergenty kationowe, detergenty anionowe, detergenty niejonowe
- Analiza jakościowa każdego rodzaju materiału – analiza rentgenowska (pierwiastki pomiędzy sodem, a uranem)
- Analiza węgla – wilgoć całkowita, zawartość siarki, zawartość cząstek lotnych, zawartość popiołu, kaloryczność
- Analiza składu kąpieli galwanicznych – kąpiel cynkowa, kąpiel niklowa, kąpiel chromowa, kąpiel cynowa, kąpiele trawiące
- Badania korozyjne w komorze mgły solnej

Rys. 13. Laboratorium Fizyko-Chemiczne

Laboratorium wyposażone jest w wysokiej klasy najnowocześniejszy sprzęt analityczny, co daje ogromne możliwości badawcze.

W skład wyposażenia wchodzi m. in.:

- spektrometr absorbcji atomowej AAS
- chromatograf jonowy z kolumną anionową i kationową
- spektrometr rentgenowski
- spektrofotometr
- kalorymetr
- ekstraktor do oznaczania tłuszczów
- aparat do destylacji z parą wodną
- zestaw do oznaczania BZT5
- mineralizator wielostanowiskowy do mineralizacji na mokro
- mineralizator mikrofalowy
- piec muflowy
- łaźnie wodne
- wieloparametrowy miernik laboratoryjny pH, tlenu, przewodnictwa
- wieloparametrowy przenośny miernik pH, tlenu, przewodnictwa
- homogenizator

Transport odpadów

Posiadamy własną flotę aut ciężarowych (w tym dwie cysterny o ładowności 24Mg i 26Mg), oferujemy usługi transportowe na wszystkich trasach krajowych w

Rys. 14. Własna cysterna do przewozu towarów niebezpiecznych ADR

zakresie przewozu odpadów płynnych oraz materiałów płynnych niebezpiecznych w kl. 3-9 wg. ADR, a także materiałów neutralnych.

Posiadamy specjalistyczny sprzęt do świadczenia w/w usług oraz załogę o wysokich kwalifikacjach w zakresie obsługi cystern drogowych.

Bardzo dużą uwagę przywiązujemy do jakości świadczonych usług, co naszym zdaniem ma decydujący wpływ na trwałą i dobrą współpracę ze zleceniodawcami. Poszerzając krąg solidnych klientów pragniemy wyrazić chęć współpracy z Państwem, gwarantując wysoką jakość usług, profesjonalne, w pełni sprawne i niezawodne działanie, które możemy potwierdzić rekomendacjami jakie otrzymujemy od stałych klientów.

Potwierdzeniem naszej solidności może być fakt przyjęcia w 2011r. naszej firmy w poczet członków Stowarzyszenia Polskich Przedsiębiorców Gospodarki Odpadami (SPPGO) z siedzibą w Kutnie. Stowarzyszenia działającego od maja 2000r. i skupiającego wyłącznie polskich przedsiębiorców, rzetelnie działających w branży gospodarki odpadami. Do głównych celów organizacji należy: wspomaganie rozwoju polskiej przedsiębiorczości w zakresie gospodarki odpadami, prowadzenie działalności edukacyjnej i szkoleniowej dot. odpadów, udział w pracach legislacyjnych polskiego prawa ochrony środowiska oraz w komisjach przy Ministrze Ochrony Środowiska związanych z problematyką gospodarki odpadami.

Współpraca:

Wszystkie firmy zainteresowane współpracą z naszą instalacją w zakresie odbioru, utylizacji lub odzysku odpadów prosimy o kontakt z naszymi specjalistami w zakresie gospodarki odpadami. Warto być pewnym, że odpad powstający w Państwa firmie może być prawidłowo zagospodarowany, a jeśli to możliwe poddany procesom odzysku, a nie tylko utylizacji.

Kontakt:
Nycz Intertrade Sp. z o.o.
ul. Płk. Dąbka 8c,
30-732 Kraków
Oddział Niepołomice
ul. Grabska 15A,
32-005 Niepołomice

Sekretariat:
tel./fax. (+4812) 281 11 61
tel./fax. (+4812) 281 02 46
e-mail: oddzial@nycz.pl
www: www.nycz.pl

* Nycz Intertrade Sp. z o.o, Kierownik ds. Marketingu Działu Gospodarki Odpadami

Postulaty sformułowane pod adresem PTG podczas panelu dyskusyjnego na Seminarium w dniu 7 czerwca 2013 r.

Piotr Tomassi

1. PTG powinno wpływać na ustanawianie dobrego prawa, korzystnego dla przedsiębiorstw, a zwłaszcza galwanizerni. Dotyczy to szczególnie spraw związanych z ochroną środowiska, systemem REACH, obrotem i transportem chemikaliów. Należy składać wnioski o korzystne zmiany w prawie zarówno polskim, jak i europejskim.
2. Warto kontynuować prace nad uregulowaniem statusu zawodu galwanizera. PTG powinno ogrywać ważną rolę w procesach sprawdzania i nadawania uprawnień, a także w szkoleniu galwanizerów.
3. Na seminariach należy prezentować nowe rozwiązania technologiczne i techniczne, przynoszące oszczędności lub wyższą jakość wykończenia powierzchni.

4. PTG powinno promować wysoką jakość powłok galwanicznych, wpływać na wyrabianie dobrej opinii o skuteczności obróbki galwanicznej:
   - Pokazywać i piętnować przykłady złej jakości powłok spotykane często na wyrobach importowanych (i nie tylko). Sprzyjać eliminacji z rynku dostawców złych wyrobów i usług.
   - Wydawać świadectwa (certyfikaty) „Dobra firma galwanotechniczna". Należałoby opracować regulamin przyznawania takiego świadectwa, najlepiej na określony okres.
5. PTG powinno ustanowić imienną listę rekomendowanych specjalistów (rzeczoznawców, konsultantów), którzy mogliby wydawać opinie w sprawach spornych, w tym sądowych. Liczba sporów między przedsiębiorstwami z roku na rok rośnie. Zwiększa się także liczba skarg konsumentów na złą jakość kupowanych wyrobów.

■

Przeglądy dokumentacyjne

INFORMACJA EKSPRESOWA

INFORMACJA EKSPRESOWA

POWŁOKI OCHRONNE 4/5/07

KOPIE REFEROWANYCH ARTYKUŁÓW PROSIMY ZAMAWIAĆ: (INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ, Biblioteka Techniczna, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa, tel.(0...22) 56 02 521)

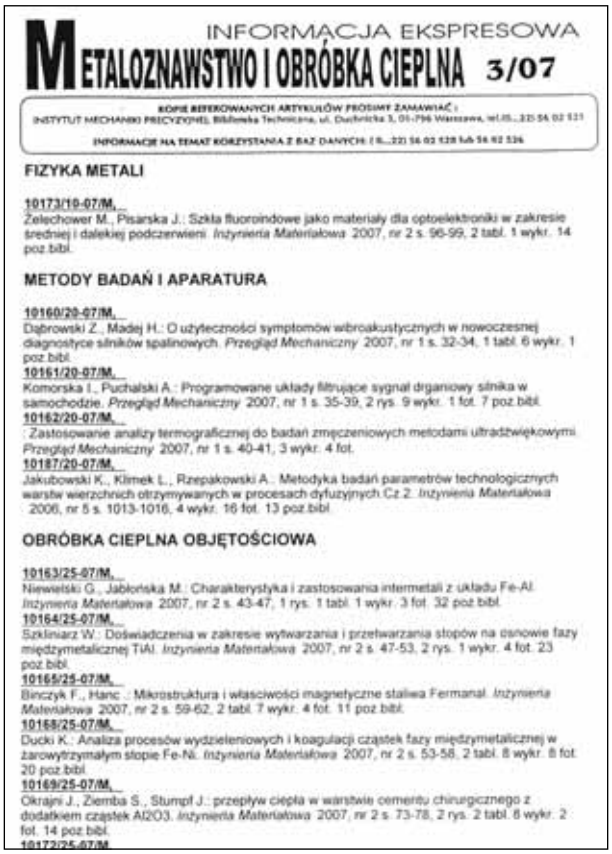
INFORMACJE NA TEMAT KORZYSTANIA Z BAZ DANYCH: (t.(0...22) 56 02 528 lub 56 02 526)

PRZYGOTOWANIE POWIERZCHNI

10889/60-07/P.
Caldwell G.: Safety testing for UV curing equipment for the automotive refinish industry. **Badanie bezpieczeństwa urządzeń suszących UV dla przemysłu samochodowego.Zapewniając zgodność z dopuszczalnymi poziomami promieniowania.** *Metal Finishing* 2007 T. 105, nr 2 s. 33-36, 1 wykr. 1 fot.
10890/60-07/P.
DeLombard-Watts M., Shaw J.: UV-A curable putties for automotive repairs. **Samochodowe kity naprawcze utwardzane ultrafioletem (UV-A).produkty o specjalnej recepturze ułatwiające prace.** *Metal Finishing* 2007 T. 105, nr 2 s. 37-42, 2 tabl. 3 fot.

POWŁOKI GALWANICZNE

10865/65-07/P.
Elinek T.: Uspechi galvanotechniki.Obzor mirovoj specialnoj literatury za 2005-2006 gody. **Postępy galwanotechniki.Przegląd światowej literatury specjalistycznej za lata 2005-2006.** *Galvanotechnika i Obrabotka Poverchnosti* 2007 T. 15, nr 1 s. 6-11,
10866/65-07/P.
Vinogradov S., Nikolotov A.: Elektroosazdenije stabilnogo po sostavy splava olovo-cink iz pirofosfatnogo elektrolita v pricsutstvii redoks-aktivnoj dobavki. **Elektrochemiczne nanoszenie stopu cynowo-cynkowego (Sn-Zn) o stabilnym składzie z elektrolitycznej kąpieli pirofosforanowej w obecności redoksowo-aktywnego dodatku.** *Galvanotechnika i Obrabotka Poverchnosti* 2007 T. 15, nr 1 s. 12-12, 6 tabl. 4 poz.bibl.
10867/65-07/P.
Żvjagniceva A.: Vzaimosvjaz struktury i svoistv galvaniceskich nikelevych pokrytij legirovannych borom, v izdelijach elektronnoj techniki. **Współzależność struktury i właściwości niklowo-borowych powłok galwanicznych stosowanych w produkcji urządzeń elektronicznych.** *Galvanotechnika i Obrabotka Poverchnosti* 2007 T. 15, nr 1 s. 16-22, 4 tabl. 3 wykr. 4 fot. 15 poz.bibl.
10868/65-07/P.
Spiridonov B., Sokolov J.: Elektroosazdenije nikelevych pokrytij iz semokislych elektrolitov s oksi - i dikarbonovymi kislotami. **Osadzanie elektrolityczne powłok niklowych z kąpieli siarczanowych z dodatkiem kwasów oksy - i dikarboksylowych.** *Galvanotechnika i Obrabotka Poverchnosti* 2007 T. 15, nr 1 s. 23-27, 2 wykr. 6 fot. 18 poz.bibl.
10871/65-07/P.
Kvartalnyj A., Chalizova R., Subbotin K.: Cvet i spektry otrazenija chromovych pokrytij, osazdennych iz sesti - i trechvalentych elektrolitov. **Kolor i widmo odbiciowe powłok chromowych, osadzanych z kąpieli elektrolitycznych sześcio i trójwartościowych.** *Galvanotechnika i Obrabotka Poverchnosti* 2007 T. 15, nr 1 s. 28-31, 3 wykr. 2 poz.bibl.
10891/65-07/P.
El-Mahdy G.: Formation and dissolution behavior of anodic oxide films on titanium in oxalic acid solutions. **Tworzenie się i rozpuszczalność anodowej warstwy tlenku tytanu w środowisku roztworów kwasu szczawiowego.** *Corrosion* 2007 T. 63, nr 4 s. 299-306, 1 rys. 3 tabl. 13 wykr. 51 poz.bibl.



INFORMACJA EKSPRESOWA

METALOZNAWSTWO I OBRÓBKA CIEPLNA 3/07

KOPIE REFEROWANYCH ARTYKUŁÓW PROSIMY ZAMAWIAĆ: (INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ, Biblioteka Techniczna, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa, tel.(0...22) 56 02 521)

INFORMACJE NA TEMAT KORZYSTANIA Z BAZ DANYCH: (t.(0...22) 56 02 528 lub 56 02 526)

FIZYKA METALI

10173/10-07/M.
Żelechower M., Pisarska J.: Szkła fluoroindowe jako materiały dla optoelektroniki w zakresie średniej i dalekiej podczerwieni. *Inżynieria Materiałowa* 2007, nr 2 s. 96-99, 2 tabl. 1 wykr. 14 poz.bibl.

METODY BADAŃ I APARATURA

10160/20-07/M.
Dąbrowski Z., Madej H.: O użyteczności symptomów wibroakustycznych w nowoczesnej diagnostyce silników spalinowych. *Przegląd Mechaniczny* 2007, nr 1 s. 32-34, 1 tabl. 6 wykr. 1 poz.bibl.
10161/20-07/M.
Komorska I., Puchalski A.: Programowane układy filtrujące sygnał drganiowy silnika w samochodzie. *Przegląd Mechaniczny* 2007, nr 1 s. 35-39, 2 rys. 9 wykr. 1 fot. 7 poz.bibl.
10162/20-07/M.
: Zastosowanie analizy termograficznej do badań zmęczeniowych metodami ultradźwiękowymi. *Przegląd Mechaniczny* 2007, nr 1 s. 40-41, 3 wykr. 4 fot.
10187/20-07/M.
Jakubowski K., Klimek L., Rzepakowski A.: Metodyka badań parametrów technologicznych warstw wierzchnich otrzymywanych w procesach dyfuzyjnych.Cz.2. *Inżynieria Materiałowa* 2006, nr 5 s. 1013-1016, 4 wykr. 16 fot. 13 poz.bibl.

OBRÓBKA CIEPLNA OBJĘTOŚCIOWA

10163/25-07/M.
Niewielski G., Jabłońska M.: Charakterystyka i zastosowania intermetali z układu Fe-Al. *Inżynieria Materiałowa* 2007, nr 2 s. 43-47, 1 rys. 1 tabl. 1 wykr. 3 fot. 32 poz.bibl.
10164/25-07/M.
Szkliniarz W.: Doświadczenia w zakresie wytwarzania i przetwarzania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl. *Inżynieria Materiałowa* 2007, nr 2 s. 47-53, 2 rys. 1 wykr. 4 fot. 23 poz.bibl.
10165/25-07/M.
Binczyk F., Hanc .: Mikrostruktura i właściwości magnetyczne staliwa Fermanal. *Inżynieria Materiałowa* 2007, nr 2 s. 59-62, 2 tabl. 7 wykr. 4 fot. 11 poz.bibl.
10168/25-07/M.
Ducki K.: Analiza procesów wydzieleniowych i koagulacji cząstek fazy międzymetalicznej w żarowytrzymałym stopie Fe-Ni. *Inżynieria Materiałowa* 2007, nr 2 s. 53-58, 2 tabl. 8 wykr. 8 fot. 20 poz.bibl.
10169/25-07/M.
Okrajni J., Ziemba S., Stumpf J.: przepływ ciepła w warstwie cementu chirurgicznego z dodatkiem cząstek Al2O3. *Inżynieria Materiałowa* 2007, nr 2 s. 73-78, 2 rys. 2 tabl. 6 wykr. 2 fot. 14 poz.bibl.
10172/25-07/M.

- W INFORMACJACH EKSPRESOWYCH dokumentowane są wszystkie ważniejsze krajowe i zagraniczne czasopisma naukowo-techniczne dotyczące korozji i ochrony przed korozją, metaloznawstwa i obróbki cieplnej oraz wybranych zagadnień z zakresu wytrzymałości materiałów (m.in. tarcie i zmęczenie)
- Dysponujemy materiałami źródłowymi pozycji zawartych w INFORMACJACH EKSPRESOWYCH
- Rocznie wydawanych jest 10 zeszytów każdej edycji INFORMACJI EKSPRESOWEJ.
  Cena 1 rocznika każdej edycji – 30 zł + 23% VAT.

Informacje i zamówienia: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Dział Ogólnotechniczny,
ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa, 22 663 43 13 lub 22 560 25 26, fax 22 663 43 32, e-mail: inte@imp.edu.pl