

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ PŁ

LABORATORIUM
TECHNOLOGII POWŁOK OCHRONNYCH

ĆWICZENIE 1

POWŁOKI KONWERSYJNE-TECHNOLOGIE NANOSZENIA

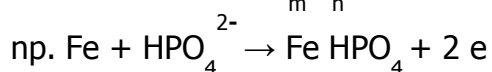
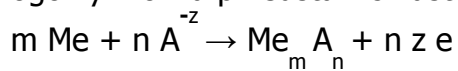
WSTĘP TEORETYCZNY

Powłoki konwersyjne tworzą się na powierzchni metalu wskutek reakcji jego zewnętrznych warstw atomowych z anionem środowiska - jest to inaczej sztucznie wywołany i kierowany proces korozji. Na powierzchni metalu tworzy się nierozpuszczalna warstwa związana z metalem. Proces formowania się powłok konwersyjnych odbywa się przy udziale kilku innych procesów elektro-fizykochemicznych i chemicznych. W zależności od mechanizmu tworzenia powłok konwersyjnych, wyróżnia się podział na: powłoki konwersyjne i powłoki pseudokonwersyjne.

Do powłok konwersyjnych zalicza się:

- powłoki fosforanowe,
- chromianowe,
- tlenkowe
- szczawianowe.

Powłoki tego typu powstają w wyniku reakcji atomów warstwy powierzchniowej metalu z anionami odpowiednio dobranego środowiska. Reakcję taką w sposób ogólny można przedstawić następująco:



gdzie: Me – atom reagującego metalu,

A^{-z} – anion środowiska,

z – stopień utlenienia anionu

e – elektron,

m, n – współczynniki stechiometryczne.

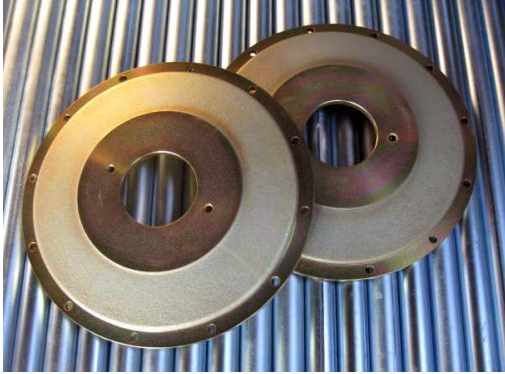
Powłoki fosforanowe powstają w wyniku zanurzenia metalu w wodnym roztworze zawierającym fosforan metalu na II stopniu utlenienia i nadmiar kwasu fosforowego(V). Powierzchnia metalu pokrywa się bezpostaciową powłoką bezpośrednio po zanurzeniu. Po kilkunastu sekundach tworzą się zarodki kryształów fosforanu. Dalszy proces związany jest ze wzrostem i zwiększeniem się liczby zarodków krystalizacyjnych. Potem następuje rozrost i zazębianie się kryształków. Koniec procesu następuje wraz z końcem wydzielania się wodoru.



Skład chemiczny powłok fosforanowych decyduje o ich przeznaczeniu i zastosowaniu. Stosuje się je do chwilowej ochrony wyrobów w czasie magazynowania czy transportu. Poprawiają odporność korozyjną, zwiększają przyczepność powłok lakierowych, ułatwiają plastyczną obróbkę metali na zimno oraz

zmniejszają współczynnik tarcia i zużycia części współpracujących w warunkach tarcia ślizgowego. Poza tym są stosowane w celach elektrotechnicznych jako warstwy izolacyjne.

Powłoki chromianowe są stosowane głównie w celu zwiększenia odporności korozyjnej oraz przyczepności metalu, zmniejszenia podatności powierzchni na tworzenie się na nich odcisków palców, czy uzyskania efektów barwnych lub dekoracyjnych. W zależności od sposobu wykonania procesu, wyróżnia się dwie metody chromianowania: chemiczną i elektrochemiczną. Metoda chemiczna polega na prostym zanurzeniu wyrobu w roztworach do chromianowania, natomiast metoda elektrochemiczna jest związana z zanurzeniem wyrobu w roztworach



do chromianowania z użyciem zewnętrznego źródła prądu. Roztwór do chromianowania można nanosić na powierzchnię przez natrysk lub za pomocą pędzla. Powłoki chromianowe, w większości przypadków, mają charakter żelowaty. Sprawia to, że bezpośrednio po wytworzeniu powłoki są wilgotne, miękkie, łatwo ścieralne, ale wykazują też właściwości absorpcyjne. Suszenie powłok chromianowych jest ostatnim etapem technologicznym chromianowania. Suszenie powinno odbywać się w suchym i wolnym od zanieczyszczeń strumieniu powietrza, w temperaturze do 60°C. Po zakończeniu wysuszona powłoka ma odpowiednią twardość i można ją pokrywać warstwą smarów lub poddawać barwieniu.

Anodowe oksydowanie polega na wytwarzaniu powłoki tlenkowej na aluminium. Grubość powłoki zależy od parametrów procesu technologicznego. Początek utleniania anodowego wpływa na powstawanie stosunkowo cienkiej i bardzo twardej warstewki zaporowej. Na niej wyrastają sześciokątne, w środku puste, słupy. Wielkość pustych przestrzeni decyduje o jakości powłoki. W głównej mierze zależy ona od rodzaju stosowanej kąpieli. Ze względu na agresywność w stosunku do powłoki tlenkowej, kąpiele można podzielić na: kąpiele słabo agresywne, które pozwalają na uzyskanie nieporowatych powłok cienkich, kąpiele o średniej zdolności rozpuszczania - powodują powiększanie i pogrubianie się porów oraz kąpiele o dużej zdolności rozpuszczania nie pozwalają na uzyskanie dobrej, porowatej, dającej się barwić, na kolory przewidziane w składach kąpieli, warstwy tlenkowej.

Powłoka tlenkowa wykazuje zawsze pewną porowatość. Jej obecność zmniejsza odporność korozyjną oksydowanego aluminium. Skuteczne uszczelnienie powłoki może nastąpić w wyniku przeprowadzenia prostego zabiegu technologicznego. Polega on na wygrzewaniu oksydowanego aluminium, w ciągu ok. 1 godziny, w wodzie destylowanej, w temperaturze od 96 do 98°C. Zabieg ten powoduje powstawanie hydratów Al_2O_3 , które zasklepiają pory. Powłoki tlenkowe oprócz właściwości ochronnych podnoszą walory dekoracyjne wyrobów (oksydowanie stali, barwienie stali, Al i innych metali).

WYKONANIE ĆWICZENIA

PROCES FOSFORANOWANIA STALI

1. Ocena wyglądu zewnętrznego powierzchni próbki (podłoża).
2. Mechaniczne usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni oraz odtłuszczenie w rozpuszczalniku organicznym.
3. Trawienie (roztwór wodny $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$); temp. 30°C , czas 5 min.
4. Płukanie w zimnej wodzie i suszenie.
5. Fosforanowanie w kąpiel: temp. $95 \div 98^\circ\text{C}$, czas $40 \div 45$ min.
6. Płukanie w zimnej wodzie oraz suszenie.
7. Ocena wyglądu zewnętrznego otrzymanej powłoki okiem nie uzbrojonym lub przy powiększeniu 5-krotnym:
 - barwa, • struktura, • równomierność powłoki.

BARWIENIE STALI NA NIEBIESKO

Barwienie stali prowadzi się w utleniających solach stopionych lub w stężonych roztworach soli utleniających. W wyniku reakcji utleniania powstaje niebieska powłoka tlenkowa, głównie o składzie Fe_3O_4 (magnetyt). Barwienie próbek stalowych należy przeprowadzić następująco:

1. Usunąć zanieczyszczenia z powierzchni próbek oraz odtłuścić w rozpuszczalniku organicznym.
2. Trawić lub polerować chemicznie.
3. Płukać w zimnej wodzie oraz suszyć.
4. Zanurzyć w kąpeli barwiącej o składzie:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 240-280 g/dm³

octan ołowiu 25 g/dm³

kwasy winowy 30 g/dm³

H_2O do 1 dm³ temp. 80°C . czas $10 \div 45$ min.

5. Płukać wodą i suszyć.

3 UTLENIANIE ALUMINIUM

Próbkę z blachy aluminiowej o wymiarach zbliżonych do 40 x 20 x 0.5 mm polerujemy chemicznie przez 30-120 s w kąpeli o następującym składzie:

H_2SO_4 $d=1840 \text{ kg/m}^3$ 250 cm^3

H_3PO_4 $d=1700 \text{ kg/m}^3$ 700 cm^3 .

HNO_3 $d=1420 \text{ kg/m}^3$ 50 cm^3

Temperatura polerowania : 85 C.

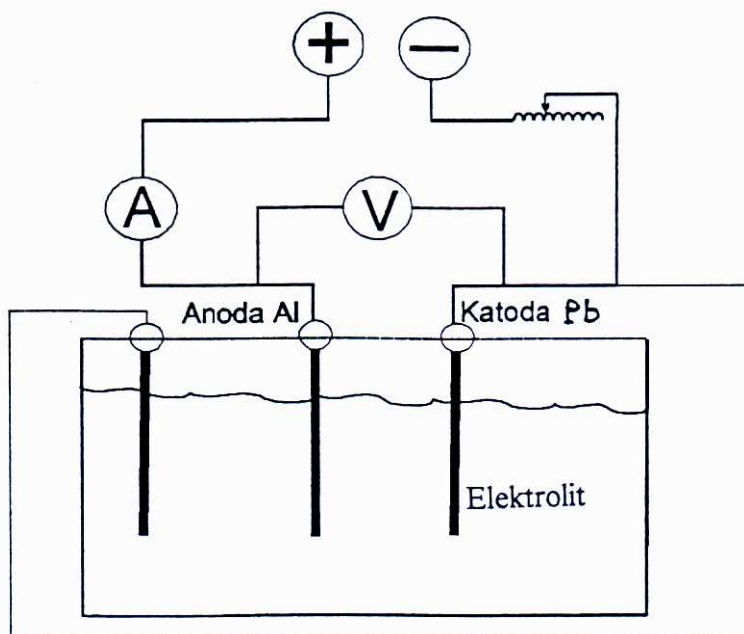
Po polerowaniu próbki płuczemy i suszymy strumieniem ciepłego powietrza a następnie poddajemy utlenianiu anodowemu w kąpeli o składzie:

H_2SO_4 100% 200 g/dm^3

CH_3COOH 100% 80 g/dm^3

Woda destylowana do 1 dm^3

Próbkę umieszczamy jako anodę i włączamy w obwód zestawu elektrochemicznego wg rysunku



-opór regulujemy potencjometrem tak aby napięcie wynosiło 12V i utrzymujemy tę wartość przez cały czas trwania procesu – ok. 10 min. Temperatura elektrolitu winna wynosić 15 -20 C.

Próbkę po zakończeniu procesu płuczemy w zimnej a następnie ciepłej wodzie i suszymy.