



PRZEGLĄD TECHNICZNY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE SPRAWOM TECHNIKI I PRZEMYSŁU

WYDAWCA SP. Z O. O. PRZEGLĄD TECHNICZNY

REDAKTORZY INŻ. J. FALKIEWICZ i INŻ. M. THUGUTT

Nr. 16—17

WARSZAWA, 18 SIERPNI 1937 R.

Tom LXXV

Prof. dr A. SKAPSKI

620.19

Kilka słów o zagadnieniu korozji

Podjąwszy się, na prośbę Redakcji Przeglądu Technicznego, redakcji zeszytów poświęconych sprawom korozyjnym, ograniczam się — wobec obfitego materiału artykułów nadesłanych mi przez autorów zarówno polskich jak i zagranicznych — do skreślenia krótkiego wstępu, charakteryzującego samo zagadnienie i ważność jego na terenie polskim.

Ogromne środki finansowe, jakie poświęca się na całym świecie badaniom korozyjnym, wielka liczba laboratoriów, jakie od szeregu lat pracują nad tymi badaniami i olbrzymia liczba ukazujących się na ten temat publikacyj czynią z zagadnienia korozji jeden z czołowych problemów naukowo-technicznych obecnej doby i wskazują na jego ogrom. Narzuca się pytanie, dlaczego problem ten rozrósł się tak bardzo. Samo gospodarcze znaczenie strat powodowanych przez korozję nie mogłoby do tego doprowadzić, gdyby równocześnie nie fakt, że zjawisko, określane mianem korozji jest — mimo stosunkowo nielicznych teorii, zapomocą których da się ogólnie ujmować — niesłychanie różnorodne w swych przejawach.

Ta różnorodność staje się zupełnie zrozumiała, skoro pomyślimy, że zarówno szybkość, jak i charakter korozji zależą w równej mierze od charakteru tworzywa, jak i od warunków zewnętrznych. Wobec różnorodności tworzyw metalowych i różnorodności warunków, w jakich mogą one ulegać wpływom korozyjnym, otrzymujemy omal niewyczerpaną ilość kombinacyj, z których każda jest sama dla siebie osobnym zagadnieniem conajmniej w sensie ilościowym, a bardzo często nawet w sensie jakościowym. To jest powodem, dla którego tak znaczna ilość laboratoriów poświęca swe prace zagadnieniom korozyjnym we wszystkich prawie państwach świata, tym bardziej, że badania, prowadzone w jednym państwie, nie zawsze, a o ile idzie o warunki korozji atmosferycznej raczej wyjątkowo, dają się zużytkować w innym państwie.

O ile jednak doświadczenia, wykonane w jednym kraju, nie zawsze dają się bezkrytycznie zużytkować w innym, o tyle doświadczenie na ich podstawie nabyte jest ogromnie cenne dla wszystkich, pozwalając na ustalenie pewnych wytycznych bada-

nia korozji i walki z nią. To tłumaczy fakt, że w zakresie problemów korozyjnych spotyka się z jednej strony dużą procentowo liczbę prac dublowanych (należałoby raczej powiedzieć wielokrotnie powtarzanych; mądre przysłowie łacińskie: duo cum faciunt idem, non est idem, rzadko gdzie okazuje się przy tym tak słuszne, jak w dziedzinie korozji), z drugiej zaś strony tak dużą dążność do koordynowania prac i szukania porozumienia wzajemnego.

W Polsce zainteresowanie się ogółu techników i naukowców problemami korozyjnymi obudzilo się stosunkowo późno. Tym więcej należy się cieszyć, że rozwija się ono szybko. Jednym z dowodów może być chociażby tak obfity materiał nadesłany mi, że zmusił on Redakcję do wydania dwóch zeszytów Przeglądu Technicznego poświęconych temu zagadnieniu, zamiast projektowanego z początku jednego. A przecież lista autorów, których artykuły danem nam jest zamieścić nie wyczerpuje wcale szeregu poważnych nazwisk naukowców i techników polskich pracujących w tej dziedzinie.

Śmiem nakoniec wyrazić przekonanie, że mało które z zagadnień naukowo-technicznych tak dalece wymaga jaknajszerszego spopularyzowania, jak właśnie zagadnienie korozji i że mało gdzie popularyzacja, choćby ograniczona do zasadniczych tylko wiadomości, może przynieść tak pozytywne wyniki. Przecież, w tej czy w innej formie, ma do czynienia z korozją każdy, kto w pracy swojej używa metali. Otóż już w roku 1931 stwierdził Angielski Komitet Korozyjny, że gros szkód korozyjnych powstaje wskutek błędnego stosowania tworzyw oraz niewłaściwej ich ochrony. Jest to tym bardziej słuszne dla stosunków u nas w Polsce. Znam szereg wypadków szkód korozyjnych, w różnych dziedzinach techniki, z jakimi zwracano się do mnie o radę, gdzie przy zgoła prymitywnych wiadomościach z zakresu zjawisk korozyjnych dałoby się tych szkód z łatwością uniknąć. Jaknajszersze przenikanie wiadomości o korozji, jej rodzajach i sposobach ochrony może zdziałać w tym kierunku bardzo wiele.

Zainteresowanie, jakie u nas w tym względzie się obecnie coraz bardziej budzi, należy zatem podtrzymywać i rozwijać.

Dr. mgr. E. CHYŻEWSKI

620. 193. 4/7

Na granicy praktycznych i teoretycznych problemów korozji

Na jednym ze zjazdów naukowo-technicznych w Niemczech wyrażono zdanie, że z pośród ogólnych problemów współczesnej techniki, jednym z najważniejszych i najpilniejszych jest opracowanie taniej, racjonalnej ochrony metali przed korozją.

W zrozumieniu tego cały prawie współczesny świat naukowo-techniczny podjął zorganizowaną akcją celem należytego rozwiązania tego palącego technologiczno-gospodarczego problemu.

Nie możemy tu szczegółowo zajmować się omawianiem zakresu działania i organizacją poszczególnych instytucji, pracujących w różnych krajach nad zwalczaniem korozji¹⁾. O wielkości wysiłków w tym kierunku świadczy chociażby fakt, że z pośród licznych amerykańskich organizacji tego rodzaju, jedna tylko instytucja Bureau of Standarts przeprowadza obecnie badania w porozumieniu i przy poparciu przemysłu wodociągowego i gazowniczego, polegające na zakopaniu w ziemi kilkunastu tysięcy rur sporządzonych z różnych gatunków stali i żeliwa dla poznania wpływu składu chemicznego różnego rodzaju tworzyw rur oraz rodzaju ziemi na korozję. Część tych rur jest co dwa lata odkopywana i poddawana szczegółowym badaniom mechanicznym, chemicznym i innym. Na podobnie szeroką skalę są prowadzone w St. Zjedn. badania korozyjne w innych dziedzinach techniki, n. p. w przemyśle naftowym, chemicznym, w kolejnictwie i t. p.²⁾. Równie poważnie potraktowano zagadnienie zwalczania korozji w innych krajach uprzemysłowionych, np. w Anglii, w Niemczech, Holandii, Francji³⁾, Rosji³⁾ i t. d. W Anglii poświęcono znaczną część wysiłków zagadnieniu korozji morskiej. Badania polegają tu, między innymi, na wmontowaniu całego szeregu blach z różnych gatunków stali w kadłuby kilku okrętów, kursujących jako normalne statki transportowe lub pasażerskie. Stworzono również kilkanaście stacji doświadczalnych dla badania korozji atmosferycznej, rozmieszczonych w ten sposób, że obejmują one wszystkie możliwe na kuli ziemskiej warunki klimatyczne, od polarnych do podzwrotnikowych. Równie realnie ustosunkowały się i liczne inne państwa do zagadnienia racjonalnego zwalczania korozji.

Może się tu nasunąć pytanie, czy koszta i wysiłki włożone w badania nad korozją dają, lub mogą dać jakieś realne korzyści techniczne. Ogólnie można odpowiedzieć na to, że wobec olbrzymich strat powodowanych przez korozję w ogólnie światowej gospodarce materiałowej, oraz dużych kosztów ochrony metali przed korozją, nawet kilku procentowe przedłużenie czasu trwania i pracy

poszczególnych instalacji metalowych, oraz nieznaczne chociażby obniżenie kosztów ich ochrony musi dać w efekcie miliardowe oszczędności. F. N. Speler⁴⁾ podaje, że dzięki usprawnieniu ochrony urządzeń żelaznych w rafineriach nafty w samych St. Zjedn. oszczędza się rocznie około 65 milionów dolarów.

Dla racjonalnego zwalczania niebezpieczeństwa korozji, jak zresztą każdego niebezpieczeństwa, musimy je przede wszystkim poznać.

Korozja jest w zasadzie zjawiskiem odwrotnym do procesu otrzymywania metali z rud. Metale, które łatwo ulegają korozji — łatwo łączą się ze składnikami otoczenia, tlenem, CO₂, SO₂ i t. p. — występują tylko zupełnie wyjątkowo w stanie rodzimym. Na odwrót, metale, które znajdujemy w skorupie ziemskiej, prawie wyłącznie w stanie metalicznym, ulegają tylko w specjalnych okolicznościach korozji, np.: złoto pod wpływem wody królewskiej, rtęci metalicznej albo roztworów cjanu sodu lub potasu w obecności tlenu. Istnieją również metale pośrednie, które można znaleźć w przyrodzie zarówno w stanie rodzimym, jak też i w postaci rud.

Na podanych wyżej faktach możemy oprzeć klasyfikację metali na: 1) metale nieszlachetne, których powinowactwo do składników otoczenia (O₂, CO₂, SO₂, Cl₂ i t. p.) jest duże, 2) metale szlachetne, które w ogóle nie ujawniają tendencji do łączenia się ze składnikami otoczenia w normalnych warunkach.

Niektórzy wprowadzają jeszcze pojęcie metali półszlachetnych, t. j. takich, które tworzą połączenia nietrwałe, o małej energii wiązania. Typowym przedstawicielem jest tutaj miedź.

Naszkiecowany wyżej podział metali na szlachetne i nieszlachetne znalazł potwierdzenie i ścisłe ujęcie w elektrochemii. W nauce tej stworzono ścisłe pojęcie potencjałów normalnych, co pozwoliło na jednoznaczne uszeregowanie metali pod względem ich szlachetności.

Poniżej zamieszczono zredukowaną tabelę potencjałów normalnych metali⁵⁾ (Tabela 1).

Nie możemy tu bliżej zajmować się podstawami, na których opiera się klasyfikacja metali według ich malejących potencjałów normalnych; dla naszych celów wystarczy pamiętać, że jeżeli do roztworu jonów metalu bardziej elektrododatniego (bardziej szlachetnego) zanurzymy kawałek metalu, posiadającego niższy potencjał normalny, wówczas metal szlachetniejszy będzie się wydziełał z roztworu na metalu mniej szlachetnym, przy czym ten ostatni będzie przechodził do roztworu

¹⁾ Porównaj: E. Chyżewski. Organizacja Badań Korozyjnych na Zachodzie — Hutnik 8, str. 6—16 (1936).

²⁾ M. v. Pohl — Korrosion und Metallschutz 13, 97. (1937).

³⁾ M. v. Pohl — Korrosion und Metallschutz 12, 257 (1936).

⁴⁾ F. N. Speler — The Iron Age 113, str. 28—31 i str. 68 (1934).

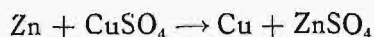
⁵⁾ Die Korrosion Metallischer Werkstoffe — O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing. — Lipsk 1936, str. 14.

TABELA 1.

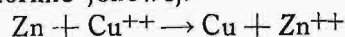
Metale	Jony	potencjał normalny
Złoto	Au ⁺⁺⁺	+ 0,99
Platyna	Pt ⁺⁺⁺	+ 0,86
Srebro	Ag ⁺	+ 0,79
Rtęć	Hg ⁺⁺	+ 0,79
Miedź	Cu ⁺⁺	+ 0,34
Miedź	Cu ⁺	+ 0,52
Wodór	H ⁺	± 0,00
Ołów	Pb ⁺⁺	- 0,13
Cyna	Sn ⁺⁺	- 0,15
Nikiel	Ni ⁺⁺	- 0,20
Kobalt	Co ⁺⁺	- 0,23
Kadm	Cd ⁺⁺	- 0,42
Żelazo	Fe ⁺⁺	- 0,44
Cynk	Zn ⁺⁺	- 0,77
Glin	Al ⁺⁺⁺	- 1,34
Magnez	Mg ⁺⁺	- 1,8
Sód	Na ⁺	- 2,71
Potas	K ⁺	- 2,92

w ilościach ściśle równoważnych elektrochemicznie.

Reakcja powyższa da się ująć np. w wypadku zanurzenia cynku do roztworu siarczanu miedzi, równaniem:



lub też w formie jonowej:



Podobnie zupełnie przebiegnie proces, jeśli do roztworu soli miedzi zanurzymy kawałek żelaza; w bardzo krótkim czasie pokryje się ono metaliczną miedzią, a równoważna chemicznie ilość żelaza przejdzie wzamian do roztworu. Proces ten przy zachowaniu odpowiednio dobranych warunków służy do pokrywania przedmiotów żelaznych cienką warstwą miedzi. W ten sposób np. miedziuje się niekiedy dachy żelazne, celem nadania im większej trwałości i pięknego wyglądu.

Korozja, z jaką się spotykamy w praktyce przemysłowej lub w życiu gospodarczym, jest w głównej mierze powodowana czynnikami, w których roztwory wodne odgrywają dominującą i zasadniczą rolę. Wyjątek stanowi korozja gazowa w wysokich temperaturach, jaka zachodzi np. w paleniskach, kominach metalowych i t. p.

Według powszechnie przyjętego poglądu korozja pierwszego rodzaju jest natury elektrochemicznej. W licznych eksperymentach⁶⁾ udowodniono, że korozja powodowana przez roztwory wodne względnie wilgoć atmosferyczną zachodzi dzięki wytworzeniu się ogniw lokalnych na powierzchni metalu, będącego w zetknięciu z cieczą. Miejsca o potencjale niższym stanowią anody ogniw, miejsca elektrododatnie — katody. Na

anodzie metal przechodzi do roztworu, a ulegając następnie reakcjom wtórnym z tlenem, względnie z innymi czynnikami, tworzy produkty korozji w postaci zasadowych tlenków i soli, znane np. w wypadku żelaza pod nazwą rdzy.

W literaturze fachowej istnieje bardzo wiele prób ścisłego, teoretycznego ujęcia działalności ogniw lokalnych. Wzory i formuły, podawane przez licznych autorów, można jednak stosować tylko do wypadków korozji uproszczonej, w warunkach sztucznie stworzonych w laboratorium, np. do korozji kwasowej metali względnie stopów o prostym składzie chemicznym i nieskomplikowanej budowie metalograficznej. Dla praktyka wzory te nie przedstawiają bezpośredniego liczbowego znaczenia; zasługą badaczy teoretyków korozji pozostanie jednak zawsze wyjaśnienie istoty zjawisk korozji, co dla jej zwalczania posiada zasadnicze znaczenie. Jakkolwiek bowiem teoria ogniw lokalnych nie pozwala na ilościowe obliczenie a priori skutków korozji w poszczególnych wypadkach, daje jednak możliwość jakościowego przepowiedzenia kierunku procesu.

Evans⁷⁾ wykazał, że jeśli na wypolerowanej i odtłuszczonej powierzchni żelaza umieścimy kroplę roztworu NaCl, zawierającego małe ilości żelazianku potasu i fenoltaleiny, wówczas na części powierzchni objętej kroplą ukażą się niebieskie i czerwone punkty. Powód tego zjawiska leży w tym, że tam gdzie żelazo ulega rozpuszczeniu elektrolitycznemu, a więc na anodach lokalnych, jony żelazawe, łącząc się z żelaziankiem dają niebieski osad, znany doskonale w chemii analitycznej pod nazwą błękitu *Turnbulla*. Na katodach ogniw lokalnych wytwarzają się jony OH, które z fenoltaleiną wytwarzają czerwone zabarwienie.

Opisane zjawisko dowodzi niezbicie elektrochemicznego charakteru korozji metalu przez elektrolit.

Czynniki elektrochemiczne odgrywają rolę w procesie korozji nie tylko w zakresie mikroskopowych ogniw lokalnych; również różnice potencjałów w metalu obserwowane makroskopowo, odgrywają tu poważną rolę. *U. R. Evans*⁸⁾ podaje ciekawe urządzenie, pozwalające w sposób bardzo prosty wykazać, że w rdzewiejącej płytce żelaza płynie prąd elektryczny.

W schematycznym ujęciu można przedstawić to następująco: płytkę żelazną przykrywa się bibułą sączkową, zwilżoną dwuwęglanem sodowym, pod którą żelazo rdzewieje. Przyrząd do wykazania prądu składa się z dwóch izolowanych od siebie elektrod z utlenionej miedzi, owiniętych również bibułą sączkową nasyconą NaHCO₃ (rys. 1). Wolne końce elektrod miedzianych są połączone cienkimi długimi drutami z czułym galwanometrem. Jeśli dolne końce elektrod owiniętych bibułą zetkniemy z bibułą nakrywającą płytkę żelazną, wówczas wskazówka galwanometru wychyli się w jedną lub w drugą stronę. Tłumaczy się to w ten sposób, że opisane urządzenie, działając jako upust elektryczny, odgałęzia część prądu płynące-

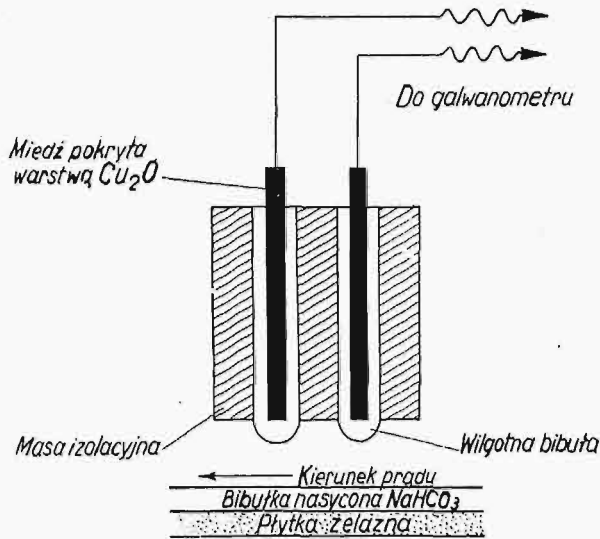
⁶⁾ *A de la Rive* — Ann. Chim. Phys. (2) 43, 425 (1830) i *Pogg. Ann.* 19, 221 (1830); *W. Palmaer* — „The Corrosion of Metale 1, 176 (1929); 2, 14 (1931); *W. Palmear* — Korr. Met. 2, 3, 33, 57 (1926); 12, 139 (1936); *T. Ericson* — *Auren and W. Palmaer* ZS. Phys. Chem. 39, 1, (1901); 45, 182 (1903); 56, 689 (1906) i b. wielu innych.

⁷⁾ *U. R. Evans* — Korrosion und Metallschutz 6, 74 (1930).

⁸⁾ *U. R. Evans* — Nature 136, 792 (1935).

go w żelazie, a tym samym w nakrywającej je bibule.

Jeśli z jakiegokolwiek powodu istnieje nierównomierny dopływ tlenu (powietrza) do powierzchni



Rys. 1.

plytki żelaznej, wówczas zaobserwujemy płynięcie słabego prądu elektrycznego w kierunku od powierzchni o większym dopływie tlenu do części płytki o mniejszym dopływie tlenu⁹⁾. Powodem tego zjawiska jest wyższy potencjał żelaza powierzchniowo utlenionego w stosunku do czystego żelaza metalicznego, względnie do żelaza słabiej utlenionego. Zgodnie z zaobserwowanym tu kierunkiem prądu część powierzchni płytki o mniejszym dostępie tlenu ulega korozji, podczas gdy część silniej utleniana, jako katoda wytworzonego ogniwa krótkospiętego, jest chroniona. Opisane wyżej zjawisko zaobserwował i wyjaśnił U. R. Evans⁹⁾. Jak zaś wykazał Carius posiada ono duże znaczenie praktyczne dla wyjaśnienia, a tym samym i dla racjonalnego zwalczania korozji wodnej, zachodzącej bardzo często w różnego rodzaju szparach, łączeniach i t. p. w konstrukcjach żelaznych zanurzonych w cieczach. Odpowiedzialnym za to jest tu oczywiście utrudniony dopływ powietrza do tego rodzaju miejsc.

Przy łączeniu różnego rodzaju metali w konstrukcjach zachodzi zawsze niebezpieczeństwo, — jeśli są one narażone na zetknięcie z elektrolitami, względnie wilgocią, — że metal szlachetniejszy będzie powodował elektrochemiczne przechodzenie w roztwór (korozja) metalu bardziej elektroujemnego. Badania laboratoryjne wykazały dozwolone szkodliwość tego rodzaju połączeń. Tabela 2 podaje wpływ różnych metali, będących w kontakcie metalicznym z żelazem, na korozję żelaza w 1% roztworze soli kuchennej¹⁰⁾.

Z danych tabeli 2 widać wyraźnie przyspieszające działanie metali elektrododatnich na korozję żelaza.

TABELA 2.

Metal będący w korozji z żelazem	Korozja żelaza (straty w mg)	Korozja metali będących w kontakcie z żelazem (straty w mg)
Magnez	0,0	3 104,3
Cynk	0,4	688,0
Kadm	0,4	307,9
Aluminium	9,8	105,9
Antymon	153,1	13,8
Ołów	183,2	3,6
Cyna	171,1	2,5
Nikiel	181,1	0,2
Miedź	183,1	0,0

W praktyce spotykamy się bardzo często ze skutkami nieprzemyślanego łączenia żelaza (względnie innego metalu elektroujemnego) z metalami o wysokim potencjale. W Ameryce np. zbudowano stosunkowo niedawno okręt, w którym części specjalnie narażone na działanie wody morskiej sporządzono z metalu *Monel'a*. Sąsiadujące z tymi częściami partie stalowe zostały w przeciągu niespełna roku do tego stopnia skorodowane, że statek musiał być wycofany z użycia¹¹⁾. W naszej praktyce spotkaliśmy się z wypadkiem, gdzie wał tłokowy w pompie tłoczącej roztwór wodny CO₂ został bardzo poważnie uszkodzony po półrocznej pracy z powodu zastąpienia w nim klinów ze zwykłej stali przez kliny ze stali nierdzewnej chromowo-niklowej. Należy przy tym nadmienić, że normalnie wał taki pracuje bez poważniejszych uszkodzeń w ciągu całych lat.

Jak to już wspomnieliśmy, pomimo niewątpliwie elektrochemicznej natury korozji w cieczach i korozji powodowanej przez czynniki atmosferyczne, nie potrafimy obliczyć z góry ilościowo skutków korozji w każdym poszczególnym, interesującym nas przypadku. Składa się na to bardzo wiele czynników ubocznych, wtórnych, które zakłócają przebieg procesów elektrochemicznych. Jeśli mianowicie jony metalu, które powstają w pierwszej fazie działania ogniwa lokalnego, tworzą z tlenem lub też z innymi składnikami ośrodka korodującego produkty stałe, to może się zdarzyć, że osiada one na powierzchni korodowanego metalu, hamując tym samym częściowo lub całkowicie proces korozji. Jest rzeczą znaną, że bardzo drobne zmiany w charakterze ośrodka korodującego lub też metalu nagryzanego mogą powodować poważne różnice w charakterze (konsystencja, zwartość, przyczepność i t. d.) ubocznych produktów korozji. To jest jednym z powodów nie pozwalających na stosowanie ścisłych formuł i wzorów do praktycznie spotykanych wypadków korozji. Normalnie produktem korozji żelaza są uwodnione tlenki żelaza. Mechanizm ich powstawania można pokrótce przedstawić w sposób następujący: jony żelazawe przechodzą do roztworu, i tam w pewnej odległości od powierzchni żelaza spotykając się z tlenem, przechodzą w jony żelaza

⁹⁾ U. R. Evans J. — Inst. Met. 30, 267 (1930), J. E. Hiks J. Phys. Chem. 33, 789 (1929).

¹⁰⁾ U. R. Evans — Metallic Corrosion, Passivity and Protection, London 1937, str. 514.

¹¹⁾ O. Bauer, O. Kröhnke i G. Masing, l. c. str. 332.

trójwartościowego; sole żelaza trójwartościowego ulegają hydrolizie, tworząc wodorotlenki względnie uwodnione tlenki żelaza o gąbczastej formie.

Jeśli w jakikolwiek sposób wytworzyliśmy owe tlenki nie w pewnej odległości od powierzchni metalicznej lecz bezpośrednio na niej, wówczas utworzą one zbitą warstwę chroniącą żelazo przed dalszą korozją. Możemy to uczynić np. przez zanurzenie żelaza do stężonego kwasu azotowego, albo też traktując żelazo anodowo przy użyciu dużego natężenia prądu i takiego napięcia, aby na próbce żelaznej wydzielał się tlen w dużych ilościach. Żelazo pokrywa się w tych warunkach cieniutką zbitą warstwą tlenkową, która chroni je przed oddziaływaniem wielu czynników korozyjnych, jak np. rozcieńczone kwasy i t. p. Mówimy wówczas, iż żelazo zostało spasywowane.

Wielu autorów¹²⁾ zgodnie zaobserwowało, że jeśli powierzchnię żelaza spasywowanego odsłoniemy w ten sposób, ażeby w warstwie spasywowanej utworzyły się luki równomiernie na całej powierzchni rozłożone, nie przekraczające jednak 0,001 całkowitej powierzchni branej pod uwagę, wówczas żelazo jest w dalszym ciągu odporne na działanie czynników korozyjnych (elektrolitów). Zachodzi tutaj samoczynna elektropasywacja miejsc odsłoniętych; na powierzchni żelaza zetkniętej z elektrolitem wytwarzają się ogniwa lokalne o bardzo małych anodach (odsłonięte żelazo metaliczne) w stosunku do katod (część powierzchni spasywowanej). Wskutek tego gęstość prądu na anodach lokalnych jest bardzo duża, a powstający w tych warunkach tlen powoduje wytworzenie się tlenku w bezpośrednim kontakcie z metalem.

Z pośród metali nieszlachetnych szczególnie chrom i nikiel posiadają tak wybitną zdolność do pasywowania się, że wystarcza do tego tlen atmosferyczny; tym tłumaczy się ich duża odporność na czynniki korozyjne, chociaż należą one w zasadzie do metali elektroujemnych. Metale te w stopie z żelazem udzielają mu swej skłonności do przechodzenia w stan pasywny, co obserwujemy na licznych przykładach stali chromowoniklowych.

Ze odporności stali nierdzewiejących tłumaczy się pasywnością ich powierzchni świadczy o tym fakt zaobserwowany przez *Forresta*, *Roetheliego* i *Brown'a*¹³⁾, że w roztworach soli zawierających tlen początkowa szybkość korozji stali zwykłej i stali 18/8 Cr-Ni, odczyszczonych uprzednio w beztlenowym roztworze kwasu solnego była taka sama. Dopiero po upływie pewnego czasu wystąpiły różnice; stal zwykła korodowała w dalszym ciągu z szybkością bardzo zbliżoną do początkowej, podczas gdy nagryzanie stali nierdzewiejącej, praktycznie biorąc, ustało całkowicie.

Ściśle biorąc, wszystkie metale, za wyjątkiem szlachetnych, posiadają zdolność do bezpośredniego łączenia się z tlenem atmosferycznym, a tym

samym do tworzenia na swej powierzchni warstwy tlenkowej. Nie wszystkie jednak z pośród nich posiadają zdolność do pasywowania się. *Pilling* i *Bedworth*¹⁴⁾ doszli do wniosku, że tylko te metale wytwarzają na swej powierzchni zwartą, nieprzepuszczalną warstwę tlenkową, których tlenki posiadają większą objętość, aniżeli metal, z którego one się utworzyły. Innymi słowy wszystkie metale, których stosunek objętości właściwej tlenków — do objętości właściwej metalu jest większy od jedności, mogą ulegać spasywowaniu, metale o wymienionym stosunku mniejszym od jedności ulegają pod wpływem czynników utleniających wyłącznie nagryzaniu, postępującym stale w głąb. Podajemy tu wyjątki z tabeli ułożonej przez *Pillinga* i *Bedworth'a* (Tab. 3).

TABELA 3.

Metale	Stosunek: $\frac{\text{Objętość tlenków}}{\text{Objętość metali}}$	U w a g i
Aluminium .	1,28	w suchym powietrzu pasywuje się
Chrom . . .	3,92	" "
Nikiel . . .	1,68	" "
Cyna . . .	1,33	" "
Cynk . . .	1,59	" "
Żelazo . . .	2,06	" "
Wapń . . .	0,78	koroduje w powietrzu suchym w głąb
Bar	0,78	" "
Magnez . .	0,84	niekiedy koroduje, niekiedy nie
Potas . . .	0,84	stanowi poniekąd wyjątek
Sód	0,32	koroduje w suchym powietrzu w głąb

Działanie ochronne warstwy spasywowanej polega na nieprzepuszczaniu przez nią czynników korozyjnych, jak tlenu, wilgoci i t. p. Dyfuzja gazów lub cieczy poprzez tę warstwę jest w temperaturze pokojowej tak znikomo powolna, że, praktycznie biorąc, metal jest całkowicie przed ich działaniem osłonięty. W miarę jednak podwyższenia temperatury, dyfuzja gazów przez warstwę tlenkową wzrasta szybko, dlatego też w temperaturach wyższych tlen utlenia szybko metale nieszlachetne w głąb, tworząc grubą, łuszczącą się (z powodu spólczynników rozszerzalności odmiennych od podłoża metalicznego), warstwę produktów korozji. Żelazo ulega np. w wysokiej temperaturze w atmosferze powietrza lub gazów utleniających szybkiemu zniszczeniu, przemieniając się w „zendrę”. Badania wykazały, że, stosując odpowiednie dodatki stopowe do żelaza, możemy bardzo wydatnie zmniejszyć dyfuzję gazów przez warstwę utworzoną w pierwszym stadium korozji gazowej w wysokich temperaturach. I tak np. chrom, krzem i aluminium utrudniają silnie dyfuzję tlenu przez stop (stal) w wysokich temperaturach¹⁵⁾. Nikiel działa w zasadzie również ulepszająco na stale odporne na działanie wysokich temperatur w utleniającej atmosferze gazowej. Lecz odporność na utlenianie stali chromowej, sama przez się duża, nie ulega już zbyt wielkiemu

¹²⁾ W. J. Müller — Die Grundlagen der Theorie der Metallkorrosion — Korrosionstagung 1935. — Berlin 1936, str. 8 (VDI) i W. Machu — Korr. und Metallschutz 13, 1—20 (1937).

¹³⁾ H. O. Forest, B. F. Roetheli and R. H. Brown — Ind. Eng. Chem. 22, 1197 (1930).

¹⁴⁾ N. B. Pilling and R. E. Bedworth — J. Inst. Met. 29, 535 (1923).

¹⁵⁾ O. Bauer, O. Kröhnke i M. Masing, l. c. str. 482—498.

powiększeniu przez dodatek niklu. Natomiast uboższe w chrom stopy po częściowym zastąpieniu żelaza przez nikiel nabierają wybitnej odporności przeciw zendrowaniu się. Powodem tego zachowania się niklu jest w pierwszym wypadku znacznie mniejsza skłonność do pasywowania się, aniżeli posiada chrom; korzystne działanie niklu w drugim wypadku polega na jego znacznie mniejszym powinowactwie do tlenu, niż u żelaza. Najbardziej cennym działaniem niklu jest jednak jego zdolność do stabilizowania w stali stanu austenitycznego, co ma olbrzymie znaczenie dla własności mechanicznych stali ognioodpornych.

W praktyce spotyka się mimo to stosunkowo często przedwczesne zniszczenie stali ognioodpornych, zawierających w sobie nawet większe ilości niklu. Wytłumaczenie tego faktu jest proste, zawsze bowiem dzieje się tak wówczas, gdy gazy działające na tworzywo w wysokiej temperaturze zawierają siarkę w jakiegokolwiek postaci (H_2S , SO_2 , organiczne połączenia siarki i t. p.). Wiadomo zaś, że eutektyka nikiel/siarczek niklu posiada punkt topliwości $+ 645^{\circ}C$ ¹⁶⁾; eutektyka ta wydziela się na granicach ziarn, co z jednej strony czyni materiał łamliwym w wysokich temperaturach, z drugiej strony ułatwia dyfuzję gazów w głąb materiału. Stąd bardzo ważny praktyczny wniosek, ażeby nie stosować nigdy stali ognioodpornych z zawartością niklu w atmosferze, w której może zachodzić obawa obecności połączeń siarkowych. Stosunkowo częste zaniedbywanie tych ostrożności jest powodem nieprzewidzianych strat.

Stale ognio odporne są tworzywem niezwykle ważnym dla pewnych działów techniki. Wypierają one dziś coraz energiczniej stal zwykłą, żeliwo i kamienne materiały ogniotrwałe oraz inne tworzywa z palenisk, rusztów, podgrzewaczy i t. p. Umożliwiły one poza tym rozwinięcie się techniki fabrycznej obróbki cieplnej metali; ze stali ognioodpornych buduje się bowiem dziś nowoczesne piece obróbkowe, przelotowe wraz z całym ich urządzeniem transportowym. W przemyśle chemicznym t. zw. krakowanie (cracking process), czyli rozkład olejów wysokocząsteczkowych można było również zastosować na skalę opłacalną ekonomicznie tylko dzięki tym stalom. To samo odnosi się do uwodorniania związków chemicznych, do wyrobu benzyny z węgla i t. d.

Korozja gazowa w wysokich temperaturach nie jest oczywiście procesem elektrochemicznym. Jest to bezpośrednie działanie gazów na metal i szybkość tego procesu jak również ogólna charakterystyka pokrywa się w zupełności z prawami, rządzącymi kinetyką reakcji heterogenicznych, w których zarówno faza gazowa, jak i stała biorą udział w reakcji.

Korozja gazowa w wysokich temperaturach nie jest jedynym przykładem korozji o charakterze nieelektrochemicznym. *Parsons*¹⁷⁾ wykazał na szeregu przykładów, że jod rozpuszczony w bezwodnych roztworach organicznych nagryza zupełnie wyraźnie cynk, chociaż roztwory takie nie wykazują zupełnie przewodnictwa elektrycznego.

*H. E. Patten*¹⁸⁾ badał jeszcze w roku 1903 zachowanie się różnych metali wobec suchego chlorowodoru rozpuszczonego w różnych płynach organicznych. Roztwór chlorowodoru w całkiem suchym benzenie (C_6H_6) atakował cynk początkowo bardzo silnie, lecz reakcja ustawała szybko, gdyż wytwarzała się warstwa stałego chlorku cynku, nierozpuszczalnego w benzenie. Dodatek wody, która rozpuszczała $ZnCl_2$, powodował natychmiastowe wznowienie reakcji. Ten sam badacz stwierdził, że chlorowodor rozpuszczony w suchym chloroformie atakował tak szybko cynk, jak wodny roztwór kwasu solnego, chociaż roztwór ten nie wykazywał prawie zupełnego przewodnictwa elektrycznego.

Dla praktyki bardzo duże znaczenie posiada zagadnienie wpływu na korozję równoczesnego działania czynników mechanicznych, takich jak naprężenia statyczne, odkształcenia sprężyste i plastyczne, szybko zmienne obciążenia periodyczne i t. p.

Pojawiły się u nas zdania, że obciążenia statyczne są groźne przy równoczesnym działaniu czynników korozyjnych dla sprężystego tworzywa stalowego¹⁹⁾. Tymczasem *O. Bauer*, *O. Kröhnke* i *G. Masing*, omawiając tę sprawę w swej bardzo obszernej i źródłowo napisanej monografii^{19a)} wygłaszają twierdzenie, że „dla korozji atmosferycznej, jak również dla nagryzania stali przez wody naturalne takiego wpływu nie można przyjąć, względnie może on być tylko znikomo mały”. Tego samego zdania jest w swej „*Metallic Corrosion, Passivity and Protection*” *U. R. Evans*^{19b)} opierający się na wynikach bardzo licznych autorów. Idzie on nawet dalej, twierdząc, że bardzo często w korozji atmosferycznej obserwuje się mniejsze zniszczenie materiałów w miejscach znajdujących się pod napięciami statycznymi zewnętrznymi, lub też przedmiotów kształtowanych na zimno, co tłumaczy on tym, że w miejscach wymienionych rdza łatwiej odpada i nie zatrzymuje szkodliwej wilgoci. W bieżącym roku przeprowadziliśmy wspólnie z profesorem *A. Skąpskim* w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii Akademii Górniczej w Krakowie badania nad wpływem naprężeń statycznych na korozję stalowych rur wodociągowych, które wykazały również brak wpływu napięć mechanicznych i odkształceń na korozję tychże rur w ośrodkach ciekłych, mogących odgrywać rolę w praktyce wodociągowej.

Badania wyżej wymienione przeprowadzone były w ten sposób, że najpierw zbadano szybkość korozji wycinków rur stalowych (pierścieni) o przekroju ok. 200 mm² w stanie normalnym; następnie odkształcano stopniowo pierścienie aż po za granicę sprężystości przez ściągnięcie ich izolowaną śrubą, jak to wskazano na rys. 2 i badano za każdym razem szybkości korozji w identycznych poza tym warunkach. Badania wykonano

¹⁸⁾ *H. E. Patten* — *J. Phys. Chem.* 7, 153 (1903).

¹⁹⁾ *J. Buzek* — *Gaz i Woda* 1935, str. 239 i 358. *Gaz i Woda* 1936, str. 44 i 141. *H. Unycka* — *Grudn. Biul. Wodoc. — Kanaliz.*

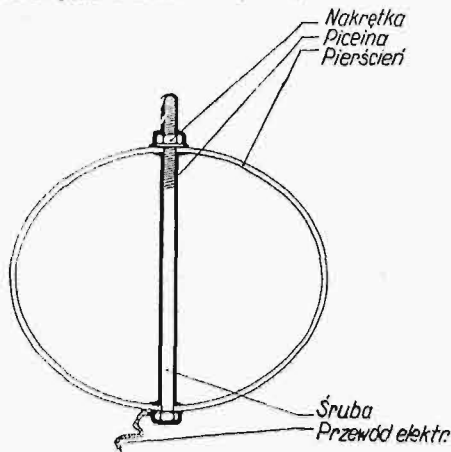
^{19a)} l. c. str. 374.

^{19b)} l. c. sub. 10) str. 472.

¹⁶⁾ *H. Gruber* *ZS. Metallkunde* 23, 151 (1931).

¹⁷⁾ *L. B. Parsons* — *J. Amer. Soc.* 47, 1830 (1925).

w kilku płynach, mogących wchodzić w grę w praktyce wodociągowej, i nie zaobserwowano przy tym żadnych różnic w szybkości korozji pierścieni odkształconych i normalnych *)).



Rys. 2.

Wysuwane u nas twierdzenia o niezwykle szkodliwym wpływie napięć statycznych na korozję rur wodociągowych i innych urządzeń metalowych, poddanych równoczesnemu działaniu słabych elektrolitów w przybliżeniu obojętnych, mają swoje źródło w zbyt pochopnym przeniesieniu wyników pewnych badań o charakterze teoretycznym na teren zagadnień techniczno-praktycznych. Istnieje mianowicie cały szereg prac, wykazujących wpływ napięć statycznych na korozję metali i stopów w kwasach, względnie w elektrolitach, bardzo silnie niszczących dane tworzywo (np. roztwór NaCl + H₂O₂ żelazo, lub stopy lekkie).

Jak silnie wpływa na korozję kwasową istnienie napięć wewnętrznych materiałów kształtowanych na zimno, względnie w niezbyt wysokiej temperaturze świadczy o tym fakt, iż próba żelaza badana przez *Schultza* ²⁰⁾ na szybkość rozpuszczania się w rozcieńczonym kwasie siarkowym wykazała bardzo różne straty na wadze w zależności od rodzaju obróbki (walcowana czy przekuta) i od ułożenia powierzchni atakowanej w stosunku do pierwotnej osi bloku. Uwidoczniła to podana tabela 4.

TABELA 4.

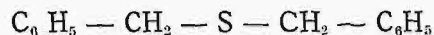
P r ó b k a	Straty na jednostkę pow. w mg	
	walcowana	przekuta
Powierzchnia zewnętrzna	98	73
Przekrój wzdłuż osi podłużnej	245	139
Przekrój prostopadły do osi podłużnej	450	177

*) Wyniki powyższych badań zostaną opublikowane w najbliższym czasie w czasopiśmie „*Metaux et Corrosion*” oraz w jednym z polskich czasopism naukowo-technicznych.

²⁰⁾ First Report of the Corrosion Committee. Londyn 1931, str. 53.

Wpływ czynników mechanicznych w tym wypadku napięć wewnętrznych, na korozję jest bardzo wyraźny, trzeba jednak jeszcze raz podkreślić, że wyciąganie stąd jakichkolwiek wniosków co do zachowania się danego materiału w praktycznym jego zastosowaniu wobec słabych czynników nagryzających nie ma najmniejszych podstaw; nikt bowiem nie zastosuje przecież zwykłej stali węglistej do konstrukcji aparatury narażonej na działanie np. kwasu siarkowego.

Występowanie wybitnych lokalnych różnic w szybkości rozpuszczania się żelaza i stali kształtowanych na zimno w kwasach może mieć pewne znaczenie niekorzystne przy tak zwanym „bajcowaniu” przedmiotów żelaznych, kształtowanych mechanicznie (np. przed emaliowaniem). Przy stosowanych obecnie kąpielach dla racjonalnego oczyszczania metali od tlenków wytworzonych podczas kształtowania żelaza w podwyższonych temperaturach, czyli przy tak zwanych bajcach oszczędnościowych (*Sparbeize*) nie zachodzi jednak zupełnie niebezpieczeństwo lokalnych nierównomiernych nagryzań metalu. Bajce oszczędnościowe odznaczają się bowiem tym, że nie nagryzają one prawie zupełnie żelaza, usuwając tylko warstwę tlenków ²¹⁾. Kąpiel tego rodzaju składa się z kwasu siarkowego lub solnego o średnim stężeniu i z minimalnej ilości substancji organicznych o charakterze koloidalnym względnie kapilarnie aktywnym. Według rozległych badań przeprowadzonych przez *W. Machu* i wielu innych autorów działanie owych organicznych dodatków polega na tym, że są one silnie adsorbowane przez metal, nie będąc równocześnie adsorbowane przez tlenki żelaza. Dzięki temu powierzchnia żelaza odsłonięta w pewnych miejscach działaniem kwasu, pokrywa się natychmiast adsorbcyjną warstwą substancji kapilarnie aktywnej, która chroni metal przed atakiem kwasu; w ten sposób przebiega proces w miarę kolejnego usuwania warstwy tlenkowej. *J. G. Farbenindustrie A. G.* opatentowała (DRP 579955) doskonałą bajcę oszczędnościową, a mianowicie 0,1% dodatek substancji określonej wzorem:



do 20% kwasu siarkowego powoduje po jednogodzinnym traktowaniu pręta żelaznego w temp. 100°C działanie hamujące 99,8 procentowe, czyli, że próbka ogrzewana w kwasie siarkowym z dodatkiem „bajcy oszczędnościowej” wykazała zaledwie 0,2% tej straty, jaką zaobserwowano w czystym kwasie siarkowym.

Spotyka się jednak i w praktyce wypadki szczególne, w których napięcia statyczne są niebezpieczne przy równoczesnym działaniu czynników korozyjnych. Zdarzają się stosunkowo często przedwczesne, zupełnie niespodziewane pęknięcia kotłów parowych, których nie można przypisać przegrzaniu pary albo innym niedociągnięciom w obsłudze kotła. Jest to wina t. zw. anormalnej korozji kotłów parowych. Zwykła korozja w kotłach parowych jest natury tlenowej i działa ona

²¹⁾ *W. Machu* — *Korrosion und Metallschutz* 13 1—20 (1937).

powoli, zawsze w ten sposób, że zmniejsza mniej lub więcej równomiernie grubość ścian kotła; nie jest ona przeto specjalnie groźna. Zwalcza się ją na ogół skutecznie przez odgazowanie wody zasilającej, przez dodatki substancji pasywujących żelazne ściany kotła albo substancji podobnych do używanych w bajcach oszczędnościowych lub wreszcie przez wrzucanie do kotła, zmienianych co parę miesięcy płytek cynkowych, które jako ujemne w stosunku do żelaza chronią je elektrochemicznie (vide tabela 3).

Niekiedy jednak następuje pęknięcie kotła o charakterystycznym „niezdrowym” przełomie, przy czym nie widać żadnych nagryzień spowodowanych korozją w miejscu, lub najbliższym sąsiedztwie pęknięcia. W tym wypadku podstawowa masa tworzywa pozostaje nie naruszona, rozluźnia się tylko związek między kryształami. Zjawisko to określają niektórzy, mianem „choroby wodnej” żelaza lub słuszniej zwą ją „łamliwością ługową” (Laugensprödigkeit). Zachodzi ona zawsze w pobliżu łączeń blach obok nitów i t. p. Nie możemy się zajmować bliższym omawianiem mechanizmu tego procesu nadzwyczaj groźnego dla bezpieczeństwa pracy kotła. Istnieją zdania, że dużą rolę odgrywa tutaj starzenie się materiału, jako wtórne następstwo obróbki przy nitowaniu. W każdym razie należy zauważyć, że bez wyjątku wszystkie wypadki spotykanej w praktyce „łamliwości ługowej” zachodzą tylko w kotłach zasilanych wodą o małym stosunku siarczanów do sody. Zawsze kotły, w których zdarzyło się pęknięcie charakterystyczne dla „łamliwości ługowej” były zasilane wodą w stosunku $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ wahającym się w granicach 0,04 do 0,81; nigdy natomiast nie zaobserwowano „łamliwości ługowej” w kotłach o wodzie, w której stosunek $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ pozostaje w granicach 2,1—2,5. Odpowiedzialność za „łamliwość ługową” ponosi wedle wszelkiego prawdopodobieństwa ług sodowy, który wytwarza się w wysokiej temperaturze ze sody w szczelinach łączeń oraz pod nitami i gromadzi się tam w bardzo dużym lokalnie stężeniu; wskazują na to badania laboratoryjne. *Straub i Parr*²²⁾ ogrzewali próbki blach kotłowych w wodzie o zawartości 300 g NaOH na litr w temperaturze 243°C poddając równocześnie próbki statycznym obciążeniom mechanicznym równym 59% wytrzymałości materiału w tej temperaturze. Po 36 godzinach następowało złamanie próbek. Ta sama blacha gotowana w identycznych warunkach w zwykłej wodzie, albo w wodzie z dodatkiem soli, lub małych ilości ługu, nie ulegała wcale złamaniu po bardzo długim czasie.

Niebezpieczeństwo wywołania w kotle „łamliwości ługowej” zachodzi zawsze, jeśli wodę zasilającą o małej zawartości siarczanu zmiękczyamy metodą węglanową albo „permutytową”. Radikalną metodą zapobiegawczą jest tu utrzymywanie stale wysokiej stosunkowo zawartości siarczanu sodowego w wodzie zasilającej; do pewnego stopnia działają w tym wypadku ochronnie również środki stosowane do zwalczania zwykłej tlenowej korozji kotła.

Jeśli na stale niestopowe działa wodór w temperaturze ok. 400°C pod ciśnieniem ok. 100 at — są to np. warunki przemysłowej syntezy amoniaku²³⁾, wówczas wodór redukuje węgliki i niemetaliczne wtrącenia zwykle wydzielone na granicy ziarn, co rozluźnia związek między poszczególnymi kryształami i materiał rozpada się. Ponieważ węgliki Cr, W, Mo, są znacznie odporniejsze na działanie wodoru niż Fe_3C , dla tego też dodatek tych pierwiastków powoduje znaczne zwiększenie odporności stali na działanie wodoru w wysokich temperaturach przy równoczesnym działaniu dużych naprężeń statycznych (ciśnienie gazu).

Również w stalach nierdzewiejących typu Ni-Cr korozja międzykryształiczna jest powodowana wydzielaniem się węglików i tlenków chromu lub innych pierwiastków na granicy ziarn. Wydzielenie takie jest niebezpieczne z dwóch powodów; z jednej strony wywołują one niejednorodność materiału natury fizycznej, z drugiej zaś najbliższe sąsiedztwo granic kryształów zostaje zubożone w chrom. Wytwarzają się dzięki temu w obrębie poszczególnych ziarn duże różnice potencjałów, co jak wiadomo wybitnie sprzyja korozji. Ze zubożenia takie pierwiastka stopowego (np. chromu), mogą odgrywać bardzo dużą rolę świadczy o tym przykład podany przez *E. Houdremont'a* i *H. Schottky'ego*²⁴⁾; można mianowicie przez niewłaściwe traktowanie cieplne stali o zawartości chromu brutto 12% i 0,3% C doprowadzić przez wydzielenie Cr_7C_3 tylko do zawartości 7,2% Cr w głównej masie metalicznej. Ponieważ zaś, jak liczne badania wykazały, chrom nadaje stali wybitne własności pasywowania się dopiero począwszy od ok. 12% jego zawartości, przeto stal traci w ten sposób całą swoją kwasoodporność. Oczywiście jest rzeczą, że najprostszą metodą przeciwdziałania opisanemu tutaj szkodliwemu zachowaniu się stali chromowych jest utrzymywanie możliwie niskiej zawartości węgla, oraz unikania niewłaściwej obróbki cieplnej. Obie te metody znalazły w praktyce zastosowanie.

Jak już wspomniano, w przemyśle mechanicznym dużą rolę odgrywa współdziałanie korozji z drganiami i w ogóle z napięciami szybkozmiennymi. Spotyka się w technice bardzo często niewytłumaczalne z punktu widzenia „klasycznej” wytrzymałości materiałów złamanie różnych części maszyn, narażonych na równoczesne drgania i działanie łagodnych czynników korozyjnych nie wyrządzających szkód widocznych „na oko”. Tak np. *Haigh*²⁷⁾ podaje, że w swej długoletniej praktyce obserwował liczne złamanie osi wagonów kolejowych, zawsze zachodzące w tych miejscach, które zwilżała woda ściekowa z umywalni wagonowych, chociaż na samych osiach nie można było dostrzec w sąsiedztwie złamania żadnych widocznych śladów korozji. Spotyka się również wypadki korozji wałów, korbowodów i t. p., sporzą-

²³⁾ Obecnie istniejące niektóre metody pracują pod znacznie wyższym ciśnieniem, np. metoda *Claude'a* (w Polsce w Knurowie na Górnym Śląsku) stosuje ciśnienie 1000 at przy ok. 550°C.

²⁴⁾ *O. Bauer, O. Kröhnke i G. Masing* l. c. str. 456/457.

²⁷⁾ *B. P. Haigh* — *Iron Coal Trades Rev.* 118, 446 (1929).

²²⁾ *O. Bauer, O. Kröhnke i G. Masing* l. c. 395 i nast.

dzonych ze stali nierdzewiejącej narażonych na równoczesne szybkozmienne obciążenia periodyczne i na działanie takich nawet łagodnych czynników korozyjnych, które bez równoczesnego wpływu drgań nie działają zupełnie nawet w śladach na dane tworzywa. Częste są złamania sprężyn zderzaków spowodowane osłabieniem metalu przez równoczesne działanie korozji i czynników mechanicznych przy czym, zamiast równomiernego nagryzania przez korozję, obserwuje się tu silne nadżarcie w postaci krzyży ustawionych zawsze pod kątem 45° w stosunku do podłużnej osi spiralnej sprężyny, a pod kątem 90° do osi największych naprężeń zmiennych²⁸⁾.

Najwyraźniej uwidocznia się wpływ równoczesnych obciążeń szybkozmiennych na korozję, określaną nie stratami wagowymi lecz procentowym obniżaniem się własności wytrzymałościowych, w tabeli 5-B, której dane są wzięte z obszernej tabeli, ujmującej wyniki uzyskane przez *McAdam'a*²⁹⁾. Z zupełnie podobnymi wynikami przeprowadzał *McAdam* badania nad kilkudziesięcioma innymi gatunkami stali, przy czym wszystkie one wyka-

²⁸⁾ O. Bauer, O. Kröhnke i G. Masing l. c. str. 376 i str. 389.

²⁹⁾ jak ²⁸⁾ — str. 375—382.

zują wybitne obniżenie się wytrzymałości zmęczeniowej, badanej przy równoczesnym działaniu czynników korozyjnych na próbki.

Nie możemy się tu wdawać w bliższą analizę opisanego zjawiska; w każdym razie obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej przez równocześnie działające czynniki korozyjne posiada charakter zbliżony do obniżenia wywołanego działaniem karbów. Jak wiadomo, próbka o powierzchni posiadającej pewną ilość rys minimalnie nawet wgłębionych, posiada znacznie mniejszą wytrzymałość zmęczeniową, niż próbka z tego samego materiału o wypolerowanej powierzchni. Na przykładzie korozji kropkowej widzieliśmy, że nagryzanie powierzchni przez elektrolity prowadzi do tworzenia się lokalnych wgłębień, w miejscach, gdzie metal ulega rozpuszczeniu. Każde takie wgłębienie zależy od głębokości i ostrości podwyższa wielokrotnie „obliczeniowe” napięcie próbki poddanej badaniom w miejscu wgłębienia. Jeśli napięcie, powstałe w miejscu rysy, przekroczy naturalną wytrzymałość stali, następuje proces pęknięcia, w miejscu pierwotnego wgłębienia powstaje znacznie ostrzejsza rysa, która dalej podwyższa działające w tym miejscu napięcie.

Tego rodzaju współdziałanie opisanych wyżej czynników powoduje, iż, jak twierdzą niektórzy

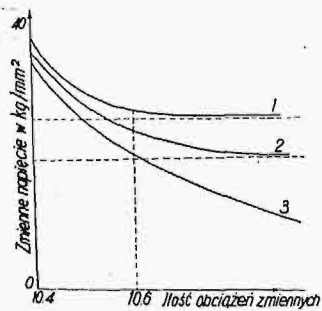
TABELA 5a.
Skład chemiczny stali badanych przez *Mc Adam'a*.

Oznaczenia stali	Rodzaje stali	Skład chemiczny w %								
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	V
D	Stal węglista	0,16	0,02	0,45	0,005	0,026	0,09	—	0,026	—
L	Stal miedziowa	0,14	0,002	0,41	0,005	0,026	0,98	—	0,014	—
M	Stal chromowo-niklowa półszlachetna, budowlana	0,48	1,58	0,87	0,013	0,015	—	0,32	3,11	—
N	Stal chromowa, półszlachetna budowlana	0,46	0,24	0,69	0,007	0,010	—	0,88	—	0,14
S	Stal nierdzewiejąca (kwasoodporną) chromowa	0,10	0,29	0,34	0,007	0,030	—	13,30	0,51	—

TABELA 5b.
Wytrzymałości zmęczeniowe stali badanych przez *Mc Adam'a*.

Oznaczenia stali	Rodzaje stali	Obróbka termiczna	Wytrzymałość zmęczeniowa kg/mm ²			Strata wytrzymałości zmęczeniowej	
			w powietrzu	w wodzie wodociągowej	w wodzie + NaCl	w wodzie	w wodzie + NaCl
D	Stal węglista	wyżarzana w 915° 1 h	18—19	12	4—5	65	76
L	Stal miedziowa	j. w.	23	14—15	4—5	37	80
M	Stal chromowo-niklowa półszlachetna, budowlana	hartowana w oleju i odpuszczana w 400° 1 h	76	8—9	—	89	—
M	j. w.	wyżarzana w 790° 1 h	62	7—8	—	87	—
N	Stal chromowa półszlachetna, budowlana	wyżarzana w 860° 1 h	30	16	—	47	—
S	Stal nierdzewiejąca kwasoodporną, chromowa	hartowana i odpuszczana w 540° 2 h	46	16	—	35	—
S	j. w.	j. w. odpuszczano w 650° 2 h	40	23	18	53	—
S	j. w.	wyżarzana w 870° 2 h	32	19	—	41	—

badacze, krzywa wytrzymałości zmęczeniowej badanej w ośrodkach korozyjnych (np. w wodzie) nie przebiega asymptotycznie do osi obrazującej ilość obciążeń zmiennych (rys. 3).



Rys. 3.

powłoki osadzone elektrolitycznie. Wyjątek stanowią tu stalowe liny wyciągowe do wind, które korzystniej jest sporządzać z drutów powlekanych na gorąco. Od niedawna stosuje się powłoki ze specjalnego rodzaju laku żywicznego, który działa zadowalająco. Jeśli część maszyny, narażona na obciążenia zmienne, pracuje zanurzona w wodzie, zmniejsza się, a niekiedy usuwa zupełnie „zmęczenie korozyjne” przez dodanie do wody środków pasywujących żelazo, np. dwuchromianu sodu, stosowanego w przemyśle chłodniczym; podobnie działa dodatek pewnych substancji koloidalnych lub rozpuszczalnych częściowo w wodzie olejów. Ten ostatni sposób stosuje się np. celem zapobieżenia złamań pewnych części silników okrętowych *Diesel'a*, chłodzonych wodą morską.

Bardzo często w praktyce korozja współdziała w niszczeniu metali z innymi czynnikami mechanicznymi, np. z erozją i trudno jest się zorientować w pewnych wypadkach, jaką rolę przypisać każdemu z tych dwóch czynników. Przykładów możnaby tutaj przytoczyć bardzo wiele, np. działanie przepływającej przez rury wody, zawierającej w sobie części stałe, lub korozja wewnętrzna łuf armatnich i karabinowych, gdzie ma się do czynienia z całym zespołem czynników działających niszcząco, z których dominującymi są: korozyjne działanie gazów wybuchowych, b. silne napięcia mechaniczne o skomplikowanym charakterze, erozja, zmienna w dużych granicach temperatura i wreszcie często niewłaściwy sposób czyszczenia i konserwacji wnętrza lufy. Podobne wypadki są bardzo trudne do ścisłego ujęcia, dlatego też nie będziemy tutaj o nich szerzej mówili. Bardzo ciekawe natomiast elementarne badania ścisłe przeprowadził w dziedzinie współdziałania erozji z korozją *M. Fink* ^{29a)}, który stwierdził, że produktem ścierania żelaza i stali przy próbach ścieralności jest wyłącznie tlenek żelaza, a nie pył metaliczny. Ponieważ nasuwało się przypuszczenie, że metal utleniał się w tym wypadku pod wpływem podwyższonej temperatury tarcia, przeprowadził on badania z próbkami chłodzonymi skroplonym po-

wietrzem. Wynik jednak pozostał bez zmiany. Przy badaniu ścieralności tych samych próbek w atmosferze azotu, w niezmiennych poza tym warunkach, ścieralność była tak nieznaczna, że prawie niemożliwa do pomiaru, a ilości uzyskiwanego produktu ścierania tak małe, że nie można było stwierdzić analitycznie jego składu.

Przeprowadzono dotychczas w tej dziedzinie cały szereg badań, które zdają się wskazywać, że żelazo w zetknięciu z powietrzem pokrywa się natychmiast bardzo cienką warstewką tlenku, który dopiero ulega ścieraniu. Dla praktyka zjawisko to, — „Reiboxydation”, jak je nazywają Niemcy, — posiada znaczenie przy łożyskach kulkowych i t. p. Zaobserwowano np., że sprężarki wysokoprężne tłoczące azot wykazywały znacznie mniejsze zużycie tłoków i cylindrów, aniżeli sprężarki używane w tych samych warunkach do sprężania tlenu.

W artykule niniejszym przedstawiono szkicowo kilka technicznych problemów korozji, rozpatrywanych zarówno od strony teoretycznej jak i praktycznej. Żadne z poruszonych tu zagadnień nie mogło niestety być potraktowane wyczerpująco, co usprawiedliwiają szczupłe ramy artykułu; chodziło tu jednak raczej o podkreślenie niezwyklej złożoności procesu korozji metali i wskazania, że dla jego zwalczania niezbędna jest zarówno gruntowna znajomość teoretyczna przedmiotu, jak też wielostronna praktyka w tej dziedzinie.

Jak łatwo było zauważyć, w artykule niniejszym rozpatrywano prawie wyłącznie problemy związane z korozją żelaza i stali. Wymaga to ze względu na ogólny tytuł artykułu pewnego usprawiedliwienia. Z punktu widzenia teoretycznego problem korozji i ochrony przed nią wszystkich metali użytkowych posiada jednakowe znaczenie. Jeśli jednak zwrócimy uwagę na fakt, iż żelazo stanowi około 99% ogólnej ilości metali używanych w technice i życiu gospodarczym ³⁰⁾, wówczas musimy dojść do wniosku, że z punktu widzenia techniczno-gospodarczego dominujące znaczenie posiada problem korozji żelaza i stopów na nim opartych. Jest to tembardziej słuszne, iż obecnie żelazo względnie jego stopy zyskują coraz szersze zastosowanie. W budownictwie wypierają one częściowo cegłę i beton, w przemyśle chemicznym i pokrewnych zastępują nie tylko metale i stopy szlachetne, lecz także takie materiały, jak kamionka i t. p.

Oczywista jest rzeczą, że doniosłość problemu korozji oraz ochrony przed nią żelaza i jego stopów pozostaje w podobnym stosunku do zagadnienia korozji pozostałych metali, jak stosunek ilościowy owych metali, stosowanych w życiu technicznym i gospodarczym.

Na zakończenie należy poświęcić jeszcze chociażby parę słów znaczeniu gospodarczo-ekonomicznemu korozji żelaza. Szkody wyrządzane przez korozję są, jak to już zaznaczono we wstępie, bezsprzecznie bardzo duże, trzeba jednak

^{29a)} *M. Fink* — Org. Fortschr. Eisenbahnw. 84, 405/12 (1929) oraz *E. H. Schulz* i *F. Lange* — Ber. Werkstoffaussch. Verein deutsch. Eisenhütten. Nr. 90 (1926).

³⁰⁾ *S. Anczyc* — Techniczne Stopy Metali, Warszawa-Lwów 1926, str. 9.

podkreślić, za niemieckim praktykiem korozyjnym O. Lindenmayerem, dyrektorem Niemieckich Kolei Państwowych, że w literaturze światowej ukazują się niekiedy zgoła fantastyczne cyfry ilustrujące straty powodowane przez korozję. Między innymi prostuje Lindenmayer np. dane odnoszące się do strat powodowanych przez korozję w metalowych urządzeniach Niemieckich Kolei Państwowych³¹⁾. Charakterystyczne są odpowiedzi bardzo licznych producentów i konsumentów stali na ankietę rozpisana przez angielski Corrosion Committee, które stwierdzają, że w większości wypadków szkód korozyjnych konieczność wymiany konstrukcji żelaznych i stalowych zachodzi głównie z powodu błędnego stosowania tworzyw lub ich złej, niewłaściwej ochrony przed korozją. Fakt, że stosunkowo często spotyka się w praktyce z anormalnymi stratami korozyjnymi należy przypisać właśnie tym dwóm, wyżej wymienionym czynnikom³²⁾.

Należy przeto dążyć z jednej strony do stworzenia kadry specjalistów gruntownie wyszkolonych zarówno teoretycznie jak i praktycznie, którzy by-

³¹⁾ Korrosionstagung. 1932. Berlin VDI. (1933) — Einführung des Vorsitzenden der Tagung.

³²⁾ First Report of the Corrosion Committee. Londyn 1931, str. 11/2.

liby w stanie zapewnić właściwy dobór materiałów metalowych dla poszczególnych przeznaczeń technicznych, oraz mogliby zorganizować racjonalną ochronę przed korozją urządzeń metalowych w poszczególnych wypadkach; z drugiej zaś strony powinniśmy stworzyć placówkę, która umożliwiłaby stały kontakt techników zatrudnionych w poszczególnych działach przemysłu, z badaczami naukowo-technicznymi, zajmującymi się zjawiskiem korozji.

Zawiązkiem tego rodzaju współpracy chemii z metalurgią są badania przeprowadzane od roku 1936 w Zakładzie Chemii Fizycznej Akademii Górniczej w Krakowie pod kierownictwem Prof. A. Skąpskiego, które są finansowane przez ogół hut polskich za pośrednictwem Komisji Metalurgicznej Rady Stalowej w Katowicach. Badania dotyczą ulepszenia odporności na korozję stali miedziowych, a temat ich został uzgodniony z przedstawicielami polskiego hutnictwa. Ostatnio z inicjatywą w kierunku stworzenia współpracy na szerszej płaszczyźnie wystąpiła Sekcja Przemysłu Nieorganicznego Związku Inżynierów Chemików R. P. na Zjeździe odbytym w Katowicach w dniu 24 czerwca 1937 r.; miejmy nadzieję, że poczynania te doprowadzą do pożądanego rezultatu.

Prof. dr. inż. A. DORABIALSKA

620. 193. 4/5

Znaczenie metody termochemicznej w badaniach nad korozją

W świecie złożonych zjawisk fizyko-chemicznych specjalnie ważną rolę odgrywa dobór odpowiedniej metody pracy. Tam, gdzie proces badania stanowi przejaw zespołu przyczyn, komplikujących przebieg zjawiska, każda nowa metoda wnosi nowe możliwości poznania i opanowania tematu. Korozja stanowi przykład zagadnienia wyjątkowo bogatego w zaobserwowane fakty, z których każdy jest mniej lub więcej złożonym zjawiskiem fizyko-chemicznym. Wymaga też ona w badaniu licznych i różnorodnych metod pracy.

Metoda termochemiczna zastosowana została do badań nad korozją zaledwie przed rokiem¹⁾. Trudno zatem dziś już oceniać jej zdobycze, a raczej należy tu widzieć próbę wykorzystania daleko dziś naprzód posuniętej techniki kalorymetrycznej w dziedzinie praktycznie tak doniosłej, jak korozja.

W ogólnym zarysie dotychczasowe metody pracy nad korozją można sprowadzić do trzech zasadniczych: 1) wagowej, 2) elektrochemicznej i 3) objętościowej. Metoda wagowa, jak sama nazwa wskazuje, polega na ważeniu ciała korodowanego przed i po korozji, względnie na śledzeniu kolejnym zmiany jego wagi w miarę postępowania procesu. Metoda ta daje ocenę ilościową straty masy

ciała pod działaniem czynnika korodującego w okresach czasu dowolnie obranych, lecz dostatecznie długich, aby mogła wystąpić odpowiednia różnica wag. W odstępach między ważeniami ciała jest niedostępne badaniu i metoda nie mówi nic o samym przebiegu procesu. Nie można również od niej oczekiwać żadnych wskazań co do charakteru chemicznego przebiegającej reakcji. Tworząca się, na przykład, warstwa pasywacyjna związku stanowi tu tylko przeszkodę, mogącą zniekształcić ilościowy wynik ważenia. Ponadto metoda wagowa jest zawsze obciążona dużym błędem doświadczenia ze względu na trudność identycznego obmywania i suszenia płytek skorodowanych, często nawet daje wyniki wręcz nie dające się reprodukcować.

Znacznie dokładniejsza metoda elektrochemiczna opiera się na fakcie, że układ metal — elektrolit stanowi elektrodę, której potencjał zależy od własności fizyko-chemicznych metalu oraz od rodzaju i stężenia roztworu. Pomiar siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z płytki metalu korodowanego i elektrody wzorcowej daje zatem możliwość śledzenia postępu korozji. Rzecz jasna, że na zmianę potencjału składają się tu równoległe dwa czynniki: przekształcanie się chemiczne i fizyko-chemiczne warstwy powierzchniowej metalu oraz zmiana stężenia roztworu korodującego. Badania oddzielne tych dwóch procesów wydaje się w danych warunkach eksperymentalnych trudne do

¹⁾ A. Dorabialska i E. Turska. Przemysł chem. 20, 285 Journ. phys. 34, 28 (1937).

przeprowadzenia, jakkolwiek wykonalne. Omawiając metodę pod kątem widzenia interesów praktyki, nadmienić należy, że sam pomiar elektrochemiczny wprowadza do zjawiska korozji pewne zmiany, naruszające identyczność warunków przebiegu procesu dla płytki badanej i pozostawionej w spokoju. Fakt użycia układu korodującego jako elektrody zmusza go do pracy elektrycznej, wprowadzając wprawdzie na krótko lecz czynnik obcy, nie występujący w praktyce. Nie badamy wówczas korozji w identycznych warunkach, jak przebiega ona w laboratorium lub w fabryce, a jest to proces tak zależny nawet od najdrobniejszych napozór czynników, że i ten udział zewnętrzny człowieka, jako badacza, może się tutaj zaznaczyć. Wreszcie metoda elektrochemiczna z konieczności musi się ograniczać do korozji metali i ich stopów, nie może natomiast znaleźć ogólnego zastosowania, jeśli chodzi również i o korozję substancji niemetalicznych, jak materiały ceramiczne, budowlane i t. p.

Metoda objętościowa stosowana była wielokrotnie w badaniach nad korozją metali w kwasach, gdzie jako produkt reakcji wydziela się wodór. Objętość wydzielonego gazu służy tu za miarę postępu korozji. Ta dość dokładna i pożyteczna metoda ma zasięg używalności ograniczony wyłącznie do tych reakcji chemicznych, którym towarzyszy wydzielanie się produktów gazowych, z tej więc racji nie może być uważana za ogólną. Wadą metody jest również fakt, że korozja metalu przebiega tu w atmosferze wodoru, a więc w zmienionych warunkach.

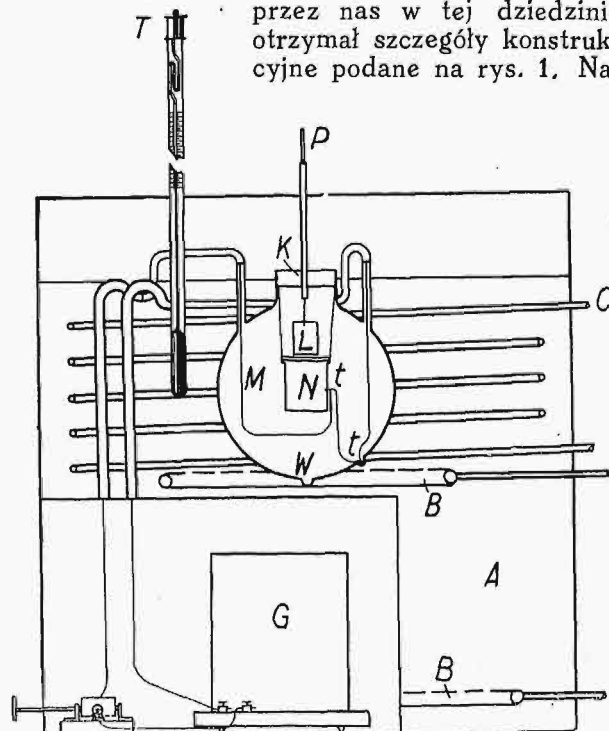
Na tle tych metod — termochemiczna wydaje się ich pożytecznym uzupełnieniem. Mniejszy lub większy efekt cieplny towarzyszy każdej reakcji chemicznej i jest miarą głębokości tych przemian. Śledzenie efektu cieplnego korozji w ciągu dłuższego czasu może dać ilościowy obraz energetyczny przebiegu procesu. Warunkiem niezbędnym będzie tu jednak takie postawienie doświadczenia, aby można było badać efekt cieplny przebiegający nieomal w sposób ciągły, bo wybitnie rozciągnięty w czasie. Do tego celu nie wystarczają zwykłe metody termochemiczne, dostosowane do pomiaru efektów cieplnych reakcji przebiegających szybko z wydzielaniem znacznych ilości energii, gdy w przypadku korozji obserwujemy proces chemiczny bardzo rozciągnięty w czasie i o małym przejawie energetycznym. Pomiar takiego efektu wymaga zastosowania specjalnych metod kalorymetrycznych. Z tej też racji systematyczne badania termochemiczne nad korozją nie były dotąd wykonywane, mimo to, że zjawisko korozji z przyczyn natury praktycznej niezmiernie obfituje w prace doświadczalne i usiłowania w tym kierunku były robione.

Duże możliwości badań w tej dziedzinie otwiera dopiero rozwój techniki mikrokalorymetrycznej w ostatnim dziesięcioleciu. Polskie Badania Zakładu Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej i Zakładu Chemii Fizycznej Politechniki Lwowskiej zapoczątkowały i opracowały metodykę mikrokalorymetryczną, dającą się łatwo dostosowywać do pomiaru wszelkich efektów cieplnych, przebiegających w sposób ciągły.

Początek systematycznych badań w tej dziedzinie datuje się od 1927 r., kiedy został skonstruowany przez prof. W. Świętosławskiego i A. Dorabialską mikrokalorymetr adiabatyczny.²⁾ Przyrząd ten opracowano początkowo do celu badań nad ciepłem promieniowania substancji radioaktywnych. Z tej racji w konstrukcji jego uwzględniono zagadnienie absorpcji promieni przenikliwych i mikrokalorymetr adiabatyczny otrzymał formę masywnego naczynia metalowego. Dalsze prace prof. W. Świętosławskiego, mgr. S. Rybickiej i mgr. W. Sołdkowskiej³⁾ zmierzały do takiego uproszczenia konstrukcji mikrokalorymetru, aby przyrząd ten nadawał się do pomiarów ciepła właściwego substancji stałych i ciekłych. Cel ten osiągnięto, nadając mikrokalorymetrowi kształt kuli szklanej, nie podlegającej działaniu czynników chemicznych i łatwo dającej dostosować swą konstrukcję do wymagań eksperymentalnych. Prof. W. Świętosławski i inż. E. Bartoszewiczówna,⁴⁾ modyfikując dalej budowę mikrokalorymetru dostosowali go do pomiaru dowolnego procesu fizyko-chemicznego, bądź reakcji chemicznej długotrwałej. Sprawność działania aparatury stwierdzona wówczas została w przypadku oznaczenia ciepła parowania i adsorpcji szeregu substancji.

Szklana odmiana mikrokalorymetru adiabatycznego nadaje się w zupełności do badań nad korozją. Pracę tę podjęliśmy wspólnie z inż. E. Turską,¹⁾ zapoczątkowując na tej drodze systematyczne badania termochemiczne nad korozją.

Mikrokalorymetr adiabatyczny, zastosowany przez nas w tej dziedzinie otrzymał szczegóły konstrukcyjne podane na rys. 1. Na-



Rys. 1.

²⁾ W. Świętosławski i A. Dorabialska. Roczniki chem. 7, 559 (1927). Compt. rend. 185, 763 (1927).

³⁾ W. Świętosławski, S. Rybicka i W. Sołdkowska. Roczniki chem. 11, 65 (1931).

⁴⁾ W. Świętosławski i E. Bartoszewiczówna. Roczniki chem. 11, 78 (1931).

czynnie zewnętrzne A jest to duży termostat wodny pojemności około 150 l, zaopatrzony w dwa mieszadła powietrzne B i chłodnicę C , służącą w razie potrzeby do oziębiania termostatu zapomocą przepuszczania strumienia zimnej wody przez rurę miedzianą. Ogrzewanie termostatu uskuteczniamy wprost zapomocą palnika gazowego albo ogrzewacza elektrycznego. Termostat wodny zaopatrzony jest we wnękę, w której umieszczamy galwanometr G , utrzymywany w ten sposób stale w temperaturze pomiaru, co zapobiega występowaniu szkodliwych prądów termoelektrycznych, powstających przy różnicy temperatur poszczególnych części przewodnika. W termostacie umieszczamy mikrokalorymetr adiabatyczny o kształcie kuli szklanej M , pojemności około 4 l. Wewnątrz kuli zawieszono jest na nitkach jedwabnych właściwe naczynie kalorymetryczne N , zawierające odczynnik badany. Posiada ono kształt spłaszczonej małej zlewczki przykrytej doszlifowaną pokrywką zaopatrzoną w szczelinę, która jest tak dopasowana, aby można było w dowolnej chwili zanurzyć wiszącą nad zlewką płytkę L w odczynniku. Do naczynka kalorymetrycznego N przymocowana jest termopara (konstantan — miedź). Drugi koniec termopary (t , t) jest wlutowany we wgłębienie kuli szklanej zapomocą stopu *Wcoda*. Tak umieszczona termopara w połączeniu z galwanometrem G wskazuje różnicę temperatur wewnętrznego naczynia kalorymetrycznego N i termostatu, gdyż ścianki kuli, zanurzonej w wodzie, posiadają, rzecz jasna, w każdej chwili temperaturę termostatu, którą oznaczamy z dokładnością $\pm 0,001^\circ$ zapomocą termometru *Beckmanna T*.

Aby uniknąć straty ciepła reakcji przez promieniowanie i uprościć obliczenia wyników, pracujemy w warunkach adiabatycznych. Rozpoczynamy doświadczenie, doprowadzając cały układ do jednokowej temperatury, to znaczy ustalając położenie galwanometru na zerze. W ciągu tego wstępnego okresu płytka L , której korozję chcemy badać, wisi ponad naczynkiem kalorymetrycznym, przymocowana na włosiu końskim do pałeczki drewnianej, przechodzącej poprzez korek K nazewnątrz termostatu. W tych warunkach układ kalorymetryczny nie powinien być źródłem żadnych efektów cieplnych aż do chwili zanurzenia płytki w kwasie. Dowiedzieć tego winien galwanometr, zachowujący swą pozycję zerową, jeśli temperatura termostatu nie ulega zmianie w granicach $\pm 0,001^\circ$. Czułość galwanometru musi być dostatecznie wielka, aby reagował na $\pm 0,001^\circ$. W pracy naszej z inż. *Turską* używałyśmy galwanometru firmy *Hartmann i Braun* o oporze 7 ohmów i czułości $0,3 \cdot 10^{-6}$ V na mm wychylenia skali. Okres wstępny pomiaru mikrokalorymetrycznego służy do zbadania sprawności działania aparatury. Wszelkie efekty cieplne, jakie możnaby zaobserwować przed zanurzeniem płytki w odczynniku, zniekształcałyby pomiar właściwy, należy je zatem traktować jako szkodliwe i starannie eliminować. Z pośród możliwych efektów pobocznych wymienić należy dwa najważniejsze: parowanie cieczy z niedoszczelnie zamkniętego naczynka kalorymetrycznego oraz dystylacja wody wewnątrz kuli na chłodniejsze części układu, a w szczególności na płytkę

metalową. Efekt pierwszy usuwamy, umieszczając na dnie kuli we wgłębieniu W kilka cm^3 odczynnika stosowanego w reakcji; w tych warunkach wewnątrz kuli mamy prężność pary nasyconej odczynnika. Efektowi drugiemu łatwo zapobiec, unikając szybkich zmian temperatury układu przed pomiarem właściwym.

Właściwy pomiar mikrokalorymetryczny rozpoczynamy, zanurzając płytkę L w odczynniku. Naskutek powstającego ciepła reakcji temperatura naczynka N wzrasta i, żeby utrzymać galwanometr na zerze, należy termostat A ogrzewać z taką samą szybkością, z jaką się grzeje naczynko kalorymetryczne N . W tych warunkach obserwowany na termometrze *Beckmanna* przyrost temperatury układu na godzinę Δt musi być równy przyrostowi temperatury naczynka N . Efekt cieplny reakcji Q daje się więc wprost obliczyć w kaloriach na godzinę z iloczynu:

$$Q = K \cdot \Delta t,$$

gdzie K jest wartością cieplną kalorymetru, a zatem sumą iloczynów mas szkła, roztworu i płytki metalowej przez odpowiednie ciepła właściwe.

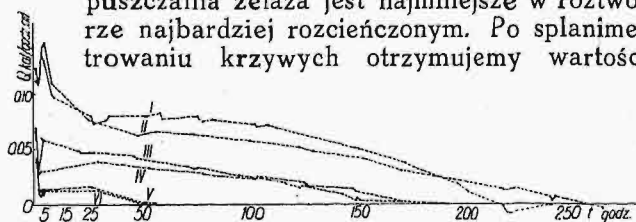
Zjawisku korozji towarzyszy efekt cieplny zmieniający się w czasie: początkowo jest on większy, a w miarę postępującej pasywacji metalu, lub wyczerpywania się odczynnika, maleje. To też pomiar należy prowadzić tak długo, aż ciepło reakcji spadnie do wartości bliskiej zeru w granicach błędów doświadczenia. Czas ten zależy oczywiście od rodzaju i warunków korozji: może wynosić kilka dni lub tygodni. Rzecz jasna, że pomiar taki trudno prowadzić w sposób ciągły, nieprzerwany. Nie jest to ani potrzebne, ani nawet pożyteczne, gdyż zmuszałoby do stałego podnoszenia temperatury, co zmieniałoby stopniowo warunki doświadczenia. Wystarczy obserwacja kilku pierwszych godzin korozji, a później oznaczanie codziennie godzinny przyrostu temperatury, aby otrzymać kształt krzywej zmiany efektu cieplnego badanego procesu w czasie. Doświadczenie wykazało, że w większości przypadków krzywa taka obfituje w załamania — pulsacje, zrozumiałe w reakcjach powierzchniowych, a w szczególności takich, którym towarzyszą produkty gazowe.

Powyższy rzut oka na metodykę badań mikrokalorymetrycznych wskazuje, że metoda ta pozwala badać bieg korozji dowolnej substancji w dowolnym odczynniku i w warunkach podyktowanych zainteresowaniami teoretycznymi lub praktycznymi eksperymentatora. Ogólnie wiadomo, jak istotną jest rzeczą identyczność materiału badanego z tym, którego odporność na korozję chcemy badać. Odgrywa tu rolę nie tylko skład chemiczny, ale i stan fizyczny substancji, a nawet jej przeszłość. Do pomiaru mikrokalorymetrycznego wystarczy kilka cm^2 płytki, a konstrukcja przyrządu jest tu o tyle giętka, że można prowadzić doświadczenie z każdym czynnikiem korodującym ciekłym, stałym czy gazowym, pod ciśnieniem normalnym, zwiększonym lub zmniejszonym. Nieco bardziej ograniczony jest zasięg możliwości temperaturowych. W teorii mikrokalorymetr pozwala na pracę w dowolnych temperaturach w granicach zdolności do użytku danej cieczy termostatowej. Można pomyśleć mikrokalorymetr o termostacie olejo-

wym, lub zawierającym ciecz chłodzącą. Nie należy się jednak spodziewać, aby pomiary, prowadzone w temperaturach o dziesiątki stopni odległych od pokojowej mogły być dostatecznie dokładne. Technika doświadczenia nasuwa tu duże trudności, związane z samym odczytywaniem na galwanometrze minimalnych różnic temperatury. To też bardziej wskazane od pomiaru bezpośredniego w temperaturach dalekich od pokojowej wydaje się oznaczenie współczynnika temperaturowego reakcji i dalsza ekstrapolacja. Takie oznaczenie nie nasuwa trudności, gdyż pomiar mikrokalorymetryczny jest dostatecznie dokładny w granicach od 10° do 30° .

Jako zaletę metody termochemicznej wskazać należy fakt, że pozwala ona badać proces korozji bez przerywania jego biegu. Płytkę korodująca nie jest przez cały czas wyjmowana i pozostaje nie naruszona w ustalonych przez eksperymentatora warunkach. Sam pomiar wartości liczbowej ciepła reakcji nie wnosi do procesu żadnego czynnika obcego w postaci prądu, lub chwilowej nawet zmiany jakiegokolwiek parametru zewnętrznego. Nie jest to bez znaczenia tam, gdzie chodzi o odtworzenie identyczności warunków korozji, obserwowanej w praktyce.

Powyższe uwagi prowadzą do wniosku, że metoda termochemiczna otwiera duże możliwości pracy w dziedzinie korozji. Daje ona ilościowy obraz przebiegu procesu w czasie, ujęty od strony energetycznej. Prowadzi wreszcie do możliwości ustalenia wartości liczbowej całkowitego efektu cieplnego korozji. W tym celu wystarczy splanimetrować krzywą doświadczalną wykreśloną w układzie osi: czas w godzinach oraz efekt cieplny w kaloriach na godzinę i jednostkę powierzchni płytki korodowanej. Bliższe badania dowodzą, że liczby tą drogą otrzymane wykazują dość dużą zgodność, znacznie przewyższającą dokładność innych metod. Można się zatem spodziewać, że metoda termochemiczna znajdzie zastosowanie i w badaniach ściśle naukowych w zakresie zagadnień kinetyki reakcji chemicznych, przebiegających na granicy faz. Jako ilustrację liczbową podaję wyniki pomiarów ciepła rozpuszczania żelaza (Armco) w kwasie siarkowym, wykonanych w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Lwowskiej przez p. J. Smółchę. Na rys. 2 wykreślono 6 krzywych, z których I i II odpowiadają ciepłu korozji żelaza w $2n$ H_2SO_4 , III i IV — w n H_2SO_4 , V i IV — w $0,1n$ H_2SO_4 . Wykresy wskazują że ciepło rozpuszczania żelaza jest najmniejsze w roztworze najbardziej rozcieńczonym. Po splanimetrowaniu krzywych otrzymujemy wartości



Rys. 2.

całkowitego ciepła korozji, ujęte w załączonej tabeli, gdzie c oznacza stężenie kwasu reagującego, S — powierzchnię płytki badanej w cm^2 , K — wartość cieplną kalorymetru, t — czas trwania pomiaru w godzinach, Q — całkowity efekt cieplny reakcji

obliczony w kaloriach na cm^2 płytki korodowanej, Q_x — średni efekt cieplny dla poszczególnych stężeń odczynnika.

TABELA

Ciepło korozji żelaza w kwasie siarkowym.

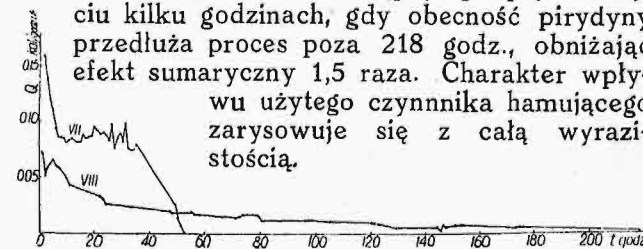
c	S	K	t	Q	Q_x
2 n	18,48	12,422	217	14,04	13,41
2 n	19,45	12,333	241	12,79	
n	18,74	12,684	192	4,74	4,66
n	18,60	12,681	174	4,59	
0,1 n	18,52	12,442	55	0,61	0,58
0,1 n	19,23	12,653	51	0,55	

Jak wskazuje tabela zgodność otrzymanych wyników upoważnia do tego, aby twierdzić, że mikrokalorymetryczne pomiary korozji dają się nieźle reprodukować.

W zakresie zagadnień i zainteresowań praktycznych dokładność liczbową metody termochemicznej wystarczy najzupełniej do czterech następujących zasadniczych celów.

Po pierwsze mikrokalorymetr pozwala śledzić i ujmować liczbowo bieg procesu korozji w czasie w zależności od różnych czynników korodujących. Przykładem tego zastosowania może być rozpuszczanie żelaza w kwasie siarkowym, ujęte w postaci wykresów na rys. 2.

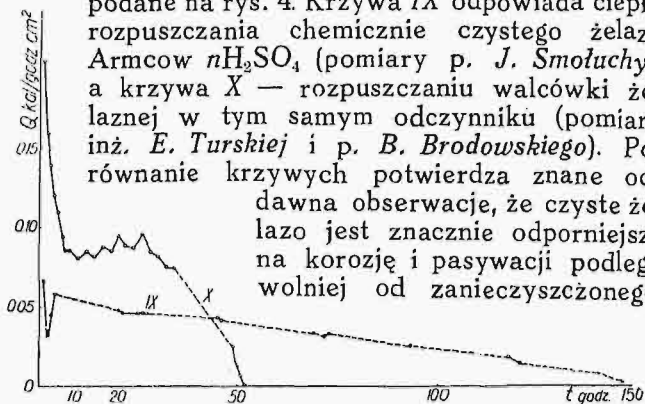
Po drugie metoda pozwala badać wpływ czynników hamujących korozję. Serię doświadczeń w tym kierunku wykonali w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Lwowskiej inż. E. Turska i p. B. Brodowski, stosując pirydynę, jako czynnik hamujący korozję żelaza (zwykłej walcówki) w kwasie siarkowym. Wyniki liczbowe pomiarów zestawione są w postaci krzywych na rys. 3. Krzywa VII odpowiada ciepłu rozpuszczania walcówki żelaznej w 5% H_2SO_4 , a krzywa VIII — w 5% H_2SO_4 z dodatkiem 2% pirydyny. Porównanie krzywych prowadzi do wniosku, że dodatek pirydyny do kwasu siarkowego hamuje proces korozji żelaza w sensie dużego zmniejszenia początkowego efektu cieplnego reakcji i wielkiego rozciągnięcia go w czasie. Pasywacja żelaza w roztworze 5% H_2SO_4 następuje po pięćdziesięciu kilku godzinach, gdy obecność pirydyny przedłuża proces poza 218 godz., obniżając efekt sumaryczny 1,5 raza. Charakter wpływu użytego czynnika hamującego zarysowuje się z całą wyrazistością.



Rys. 3.

Po trzecie metoda termochemiczna nadaje się do badania odporności różnych rodzajów metali na działanie tych samych czynników korodujących. Krzywe efektów cieplnych otrzymana-

ne dla różnych gatunków metali, wykazują w tym samym odczynniku tak dużą rozbieżność, że pozwalają już w stosunkowo krótkim czasie (kilku dni) scharakteryzować i ująć liczbowo odporność użytych próbek na korozję. Jako przykład posłużyć mogą krzywe rozpuszczania żelaza w $n\text{H}_2\text{SO}_4$, podane na rys. 4. Krzywa IX odpowiada ciepłu rozpuszczania chemicznie czystego żelaza Armco w $n\text{H}_2\text{SO}_4$ (pomiaru p. J. Smołuchy), a krzywa X — rozpuszczaniu walcówki żelaznej w tym samym odczynniku (pomiaru inż. E. Turskiej i p. B. Brodowskiego). Porównanie krzywych potwierdza znane od dawna obserwacje, że czyste żelazo jest znacznie odporniejsze na korozję i pasywacji podlega wolniej od zanieczyszczonego,



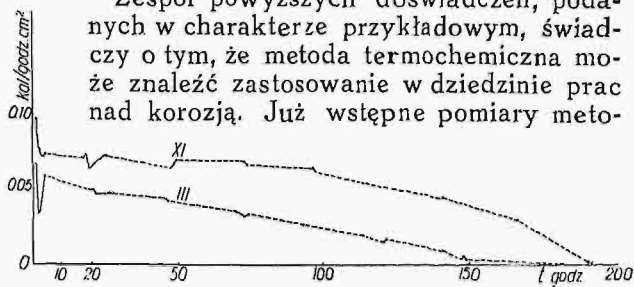
Rys. 4.

gdyż w warunkach doświadczenia dopiero po 150 godzinach zamiast 52. Niezależnie od tego, sumaryczny efekt ciepła rozpuszczania żelaza w $n\text{H}_2\text{SO}_4$, otrzymany przez splanimetrowanie krzywych, wypada tu taki sam w granicach błędu doświadczenia. Dla żelaza Armco wynosi on około $4,66\text{ kal/cm}^2$, a dla walcówki $4,46\text{ kal/cm}^2$.

Po czwarte wreszcie metoda termochemiczna pozwala liczbowo badać zależność korozji od warunków działania czynnika korodującego. Wiadomo naprzykład, że korozja zupełnie inaczej przebiega w przypadku, gdy metal jest całkowicie zanurzony w cieczy i wówczas, gdy częściowo wystaje. Na

granicy zetknięcia odczynnika z powietrzem korozja jest szczególnie silna — wgłębna i sumaryczny efekt cieplny jest znacznie większy. Przebieg zjawiska znajduje swe wyraźne odbicie w otrzymanych wynikach pomiarów mikrokalorymetrycznych, co ilustrują wykresy, podane na rys. 5. Krzywa XI ujmuje efekt cieplny rozpuszczania wystającej płytki żelaza Armco w $n\text{H}_2\text{SO}_4$ obok krzywej III, otrzymanej w warunkach całkowitego zanurzenia metalu w kwasie.

Zespół powyższych doświadczeń, podanych w charakterze przykładowym, świadczy o tym, że metoda termochemiczna może znaleźć zastosowanie w dziedzinie prac nad korozją. Już wstępne pomiary meto-



Rys. 5.

dyczne i dalsze próby systematycznych badań pozwalają przewidywać, że mikrokalorymetr adiabatyczny może wnieść do techniki niejedno pożyteczne spostrzeżenie.

LITERATURA.

1. A. Dorabialska i E. Turska. Przemysł chem. 20, 285 (1936). Journ. de chim. phys. 34, 28 (1937).
2. W. Świętosławski i A. Dorabialska. Roczniki chem. 7, 559 (1927). Compt. rend. 185, 763 (1927).
3. W. Świętosławski, S. Rybicka i W. Sołodkowska, Roczniki chem. 11, 65 (1931).
4. W. Świętosławski i E. Bartoszewiczówna. Roczniki chem. 11, 78 (1931).

Ulick R. EVANS Sc. D., Cambridge

620.191.3

Wpływ naskórka zendry na intensywność korozji*)

Występowanie intensywnej korozji w miejscach spękania naskórka zendry jest faktem będącym obecnie przedmiotem ożywionej dyskusji.

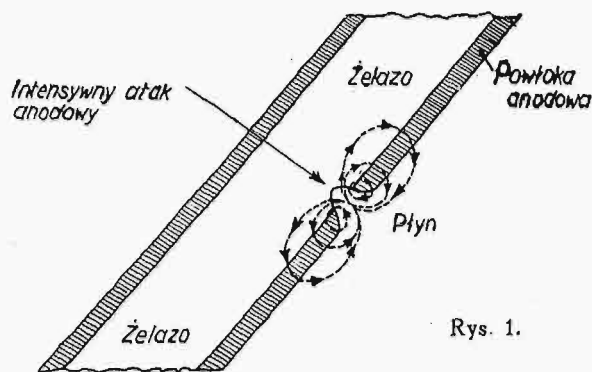
Weźmy 2 blaszki z tej samej stali i ogrzewajmy jedną z nich aż do utworzenia się na niej warstewki zendry. Po ostygnięciu zarysujmy na próbce linię tak, aby zdrapać zendrę i umieścimy próbkę w roztworze soli w położeniu pochyłym tak, aby strona zarysowana była pod spodem (ten sposób umieszczenia pozwoli produktom korozji odpadać od powierzchni, przez co uniknie się tendencji skorodowanej powierzchni do rozprzestrzeniania się); korozja zajdzie i, lokalizując się na linii rysy, będzie bardzo intensywną i szybko wżerać się będzie w metal. Nieogrzewana blaszka umieszczona w tym samym położeniu i w tym samym roztworze, ucierpi również mocno od korozji (niekiedy nawet więcej, niż próbka pokryta zendrą), ale charakter tej korozji będzie bardziej ogólny i mniej intensywny. W badaniach

porównawczych, przeprowadzanych w Cambridge, okazało się, że próbka pokryta zendrą została przeżarta nawsokroś w kilku miejscach w ciągu niewielu miesięcy, podczas gdy próbka wolna od zendry nie wykazała wżerów. To różne zachowanie się wystąpiło nie tylko w roztworze chloru sodu, ale i w zwykłej wodzie.

Zjawiska powyższe można tłumaczyć tym, że powierzchnia pokryta zendrą jest katodową w stosunku do odkrytego żelaza (rys. 1). Można mianowicie wytworzyć prąd za pomocą ogniwa składającego się z ozendrowanego i nieozendrowanego kawałka żelaza, umieszczonych w tej samej cieczy. Natężenie prądu, płynącego w tym wypadku, zależy silnie od ilości tlenu (depolaryzatora), który dostaje się do czynnej powierzchni katodowej, t. j. do części zendry znajdującej się około rysy. Jeśli warstwa zendry jest niepokruszona, prąd będzie zwykle znaczny i cały atak przezeń spowodowany będzie koncentrował się na małej anodowej powierzchni rysy; z tego powodu intensywność ataku (atak na jednostkę powierzchni) będzie duża.

*) Ogłoszone po polsku za zgodą Institution of Engineers and Shipbuilders in Scotland.

To tłómaczenie zostało zakwestionowane przez McCance'a z uwagi na to, że zendra składa się ze źle przewodzących substancyj i jest bardzo cienka; opór tego ogniwa będzie, wg niego, przeszkadzał płynięciu prądu o jakimkolwiek znacznym natężeniu. Prawdopodobnie McCance przypuszcza, że prąd płynie po brzegach rysy wzdłuż warstwy zendry, co jednak wcale nie jest konieczne; prąd będzie przechodził prostopadłe do naskórka zendry, a im cieńszy będzie ten naskórek, tym mniejszym będzie opór obwodu (rys. 1).



Rys. 1.

Łatwo jest wywołać ten efekt nawet przy warstwie hematytu, który jest gorszym przewodnikiem od magnetytu, t. j. tlenku, który ma na myśli McCance. Równocześnie trzeba zaznaczyć, że opór elektrolityczny obwodu ma raczej mniejszy wpływ na natężenie prądu w ogniwach lokalnych, niż się to zwykle sądzi. Prądu nie można obliczać, dzieląc stałą siłę elektromotoryczną przez stały opór, ponieważ w systemach polaryzujących się zarówno siła elektromotoryczna, jak i opór zależą od płynącego prądu.

Jakiegokolwiek byłoby tłómaczenie tych faktów, nie ulegają one jako takie wątpliwości i mają znaczenie praktyczne. Jeżeli w warstwie zendry pokrywającej kawałek metalu są szczeliny i jeśli zostanie on pokryty farbą i wystawiony na wpływy atmosferyczne, wtedy (za wyjątkiem zupełnie nieprzenikliwej dla wody powłoki) rozpocznie się intensywny atak w miejscach spękania zendry, co doprowadzi do utworzenia poważnych ilości rdzy, zajmującej dużą objętość pod farbą, a więc w rezultacie do wzdęć i pęknięć powłoki farby.

Wady te mogą występować bardzo szybko pod powłoką farby, która zastosowana do pokrycia wolnego od zendry metalu, dałaby nadzwyczajną ochronę. W próbach wykonanych przez K. G. Levisa i autora, seria płytek stalowych była wystawiona na działanie atmosferyczne przez rozmaite okresy czasu, odczyszczona od obluźnionej warstwy zendry, pomalowana i wystawiona na działanie atmosfery w Cambridge. Stwierdzono, że płytki, które były wystawiane na wpływy atmosferyczne przez krótki czas, (co powoduje małe spękania w zendrze) zachowały się źle, przy czym farba wkrótce odstawała w formie wzdęć. Próbki nie wystawiane na wpływy atmosferyczne, gdzie farba była nakładana na zupełnie zachowaną warstwę zendry, zachowywały się znacznie lepiej, podczas gdy te, które podlegały działaniu atmosferyliów dostatecznie długo, tak że cała warstwa

zendry została usunięta, zachowały się jeszcze lepiej, prawie tak dobrze, jak próbki uwolnione od zendry przez bajcowanie; warstwa farby pozostawała silną przez długi czas pomimo tego, że ślady rdzy napewno dostały się pod tę warstwę przy malowaniu. Liczne inne badania wykazały również, jak niebezpiecznym jest pokrywać farbą stal niezupełnie uwolnioną od zendry.

Zastrzeżenia co do pozostawiania pod farbą naskórka zendry są znane coraz lepiej praktykom i dzisiaj stosuje się już szeroko zarówno mechaniczne jak i chemiczne metody uwalniania od zendry.

Piaskowanie spotkało się z zarzutami ze względu na niebezpieczeństwo pozostawienia okruchów krzemionki, ale zastąpienie piasku odpowiednio rozdrobnionym metalem wydaje się być wolne od tych zarzutów. Bajcowanie jest tańsze niż się to niekiedy sądzi, a związane z nim niebezpieczeństwo rdzewienia pod warstwą farby wydaje się być przesadzonym; w każdym razie można go w ogóle uniknąć, jeśli da się użyć kwasu fosforowego jako ostatecznej kąpieli bajcującej. Wystawianie na działanie pogody działa wolniej i mniej regularnie. Wydawałoby się na pierwszy rzut oka, że ten zabieg będzie najtańszy, i że odzendorowanie w atmosferze bogatej w kwaśne dymy, za darmo dostarczane przez dobroczynnych fabrykantów albo prywatnych mieszkańców, można nazwać „bezpłatnym bajcowaniem”. Czy jednak reflektant na nie uważałby je rzeczywiście za tanie po należyтым uwzględnieniu rentowności gruntu zajętego przez materiały wystawiane na działanie atmosfery, strat na leżenie materiałów i „polis ubezpieczeniowej” przeciwko ryzyku, że warstwa zendry może jednak w ostatecznym wyniku nie chcieć odpaść, nie jest to tak pewne. W każdym razie niewiele dotychczas robiono prób, by wyzyskać systematycznie naturalne środki zdejmujące naskórek zendry. Świeże spostrzeżenia poczynione przez Thornhilla i autora nasuwają przypuszczenie, że przy zdejmowaniu naskórka zendry pod wpływem czynników atmosferycznych wchodzi w grę dwa mechanizmy tego procesu, z których jeden jest znacznie szybszy niż drugi. Prawdopodobnie skuteczne obluźnianie (odpadanie) zendry pod wpływem atmosfery zależy od zmian objętościowych zachodzących wtedy, gdy najniższa najgłębsza warstwa zendry, żelazawa) utlenia się na „rdzę” wg poglądu W. E. Levisa. Otóż zendra żelazawa na pewnych stalach prawie że nie występuje, a mianowicie na stalach ostatecznie obrobionych w temperaturach niskich i przy takich stalach należałoby unikać stosowania jakiegokolwiek z chemicznych metod odzendorowania. (Zachowuje się ona opornie również wobec bajcowania w kwasach, jak to wykazał Winterbottom i Reed). Jest rzeczą oczywistą, że współdziałanie i wymiana poglądów pomiędzy producentami i konsumentami stali, przyczyniłyby się wielce do ułatwienia zabiegów zdejmowania zendry, co zapobiegłoby szybkiemu niszczeniu powłok farbiarskich, która prawdopodobnie występuje w wypadkach, gdy farba nakładana jest na powierzchnię pokrytą prawie zupełnie, ale jednak nie całkiem warstwą zendry. Sprawa wyżej wspo-

mniana ma pewną styczność z poglądem, że „każde stare żelazo” jest równie dobre pod względem odporności na korozję, pogląd który wydaje się zarysowywać w niektórych sferach, chociaż nigdy nie został wypowiedziany w tak bezkompromisowej formie, jak to w tej chwili zrobiłem. Jeżeli jedna partia blach stalowych, spoczywających na

składzie, traci swoją zendrę znacznie łatwiej niż inna — wtedy — czy to pożądanym jest zupełnie odzendorowanie blachy, czy też naskórek zendry ma właśnie pozostać nienaruszony, — sortowanie tej blachy z punktu widzenia zachowywania się naskórka zendry nie może być rzeczą obojętną.

Inż. K. PAJEWSKI

620. 197. 5

Walka z korozją w świetle ostatnich badań*)

Walka z korozją jest jednym z czołowych zagadnień techniki obecnej doby.

Pomimo, że zagadnieniu temu poświęca się wiele prac, nie można powiedzieć, aby sprawa należytego zabezpieczenia żelaza od rdzy została rozwiązana.

W celu zabezpieczenia żelaza od rdzy stosowane są następujące sposoby:

1-szy — za pomocą pokrywania żelaza cienką warstewką ochronnego metalu. Pokrywanie odbywa się jedną z następujących metod:

- a) za pomocą zanurzenia w roztopionym metalu (t. zn. gorący sposób),
- b) za pomocą galwanizowania,
- c) za pomocą dyfundowania,
- d) za pomocą rozpylania.

2-gi sposób zabezpieczenia żelaza od rdzy uskuteczniany bywa za pomocą t. zw. fosfatacji.

3) sposób t. zw. torkretowanie,

3) sposób za pomocą pokrywania warstwą ochronną farby olejnej (w specjalnych wypadkach, gdy idzie o ładny efekt — emalią lub lakierem).

1a. Gorący sposób pokrywania metalem ochronnym polega na zanurzeniu półfabrykatów względnie gotowych już wyrobów w wannie z roztopionym metalem. Sposób ten odznacza się znaczną prostotą, ma jednak następujące ujemne strony: 1) nieuniknione rozgrzewanie przedmiotu, niepożądane np. dla zahartowanej stali, 2) niejednolitość warstwy pokrycia, zacieki itp., 3) duży rozchód metalu, 4) jest on ograniczony tylko do metali niskotopliwych, jak cynk, cyna, kadm, ołów.

Przeważnie metoda ta jest stosowana do ocynkowania i pobielania przedmiotów żelaznych.

Przy pokrywaniu żelaza cynkiem tworzą się trzy warstwy. Warstwa zewnętrzna składa się z czystego cynku, następna jest stopem o składzie $FeZn$, wreszcie wewnętrzna warstewka tworzy stop o składzie $FeZn_3$. Skład poszczególnych warstewek nie zawsze jest jednakowy i badania wykazują często obecność stopu o składzie $FeZn_7$ i $FeZn_{10}$.

Gorący sposób również ma bardzo duże zastosowanie dla ochrony żelaza i miedzi za pomocą pobielania. Pobielanie odbywa się w temperaturze ok. 400° , są wskazówki jednakże, że najwłaś-

ciwsza temperatura przy pobielaniu winna wynosić $300-315^{\circ}$. Pobielanie odbywa się w specjalnych aparatach o dużej wydajności.

b) Pokrywanie metodą galwanizacji uważane jest za najbardziej doskonałe pokrycie metalami ochronnymi. Warstewka metalu otrzymywana przy tym sposobie, jest najbardziej równomierna, bez zanieczyszczeń i przy prawidłowo przeprowadzonym procesie galwanizacji — najbardziej szczelna.

Przy stosowaniu tej metody można używać wszystkich metali; w ostatnich czasach zaczęto w szerszych rozmiarach stosować stopy podwójne i nawet potrójne.

c) Sposób dyfuzyjny polega na tym, że przedmiot, który ma być pokryty metalem ochronnym ogrzewa się z proszkiem tego metalu. Przy odpowiedniej dość wysokiej temperaturze — przeważnie bez dostępu powietrza — następuje dyfuzja sproszkowanego metalu w powierzchnię żelaza i w ten sposób otrzymuje się pokrycie metalem ochronnym. Sposób ten niekiedy nazywa się cementacją. Sposób dyfuzyjny znalazł szersze zastosowanie przy pokrywaniu cynkiem i zwie się wtedy szterardyzacją; przy pokryciu zaś aluminium nosi nazwę alityrowania.

Przy szterardyzacji drobne przedmioty umieszcza się w ruchomych bębnach, podgrzewanych do $300-400^{\circ}$; następuje ocynkowanie tych przedmiotów bądź mieszaniną sproszkowanego cynku i kwarcu bądź samym pyłem cynkowym. Przedmioty zostają pokryte cienką warstewką, wynoszącą tysięczne części milimetra; warstewka ta jest nierówna, lecz ściśle przylega do przedmiotu. Niekiedy powyższa metoda ma zastosowanie przy chromowaniu; w tym wypadku stosuje się mieszaninę 55% sproszkowanego chromu i 45% tlenku aluminium; ogrzewa się do temperatury $1200-1400^{\circ}$.

d) Metoda rozpylania stopionego metalu nazywa się przeważnie schoopowaniem. Nazwę swą otrzymała od nazwiska szwajcarskiego inżyniera Schoopa, który pierwszy wprowadził ten system nakładania warstwy ochronnej. Schoopowanie polega na tym, że metal stopiony w atmosferze tlenku i acetylenu, często przy dopływie sprężonego powietrza, rozpyla się za pomocą pistoletu (zwanego również pistoletem Schoopa) na powierzchnię żelaza. Bardzo ważnym czynnikiem należytej ochrony żelaza od korozji jest grubość warstewki metalu ochronnego. Najcieńsza warstewka

*) Odczyt, wygłoszony dn. 4 grudnia ub. r. w Stowarzyszeniu Techników Polskich w Warszawie.

np. cynku, niezbędna dla ochrony żelaza, wynosi 0,008 mm.

Warstewka otrzymana sposobem galwanizacji grubości 0,01 mm zabezpiecza żelazo od wpływów atmosferycznych na przeciąg od 12 do 16 miesięcy. Warstewka cynku, według innych danych, grubości 0,03—0,05 mm zabezpiecza żelazo na przeciąg 3—11 lat, a grubość od 0,07 do 0,09 mm nawet na przeciąg 10—25 lat. Tej grubości warstewkę można otrzymać przy gorącym sposobie; przy galwanizacji ochronną cynku można otrzymać grubości maksymalnej 0,015 do 0,03 mm.

Przy chromowaniu wskazane jest otrzymanie warstewek następującej grubości:

warstewka miedzi	0,002—0,006 mm
warstewka niklu	0,002—0,01 mm
ostateczna warstewka chromu	0,0005—0,001 mm

Przeważnie jednak ostatnią warstewkę chromu daje się grubszą, o ile przedmiot chromowany podlega ścieraniu.

Drugi sposób zabezpieczenia żelaza od rdzy nosi ogólną nazwę fosfatacji. Pierwszy patent na ten rodzaj zabezpieczenia żelaza od rdzy uzyskał *Coslett*, stąd dłuższy czas nosił on nazwę kosletyzacji. Metodę zbliżoną do kosletowskiej opatentował *Parker Rust Proof Co*, nosi ona nazwę parkeryzacji. Poza tym w Niemczech znaną jest ona pod nazwą „atramentyzacji”.

Fosfatacja polega na tym, że na powierzchni żelaza, oczyszczonej dokładnie od rdzy i tłuszczu, wytwarza się ochronną warstwę fosforanów. W ten sposób łatwo utleniająca się powierzchnia żelaza zostaje zabezpieczona przez nierozpuszczalną i nieulegającą utlenieniu w normalnych warunkach warstwą fosforanów.

Przy parkeryzacji przedmiot zanurza się w kąpieli, stanowiącej roztwór fosforanów żelaza i manganu o odpowiednim stężeniu w temperaturze od 90—100° na przeciąg 1/2—1 godziny. Różnica między kosletyzacją i atramentyzacją, a parkeryzacją polega tylko na rodzaju stosowanych soli fosforowych.

Dalsze zabiegi są jednakowe. Przedmioty fosfatazowane, a więc parkeryzowane, kosletyzowane czy atramentyzowane są matowe, koloru ciemnoszarego, mogą być jednakże zabarwione na inny kolor przez zanurzenie następnie w roztworze alkoholowym — odpowiedniego barwnika. Sama fosfatacja jest jeszcze niedostateczna.

Kryształki, wytworzone na powierzchni, ulegają łatwo ścieraniu mechanicznemu, dlatego też przedmiot fosfatazowany musi być pokryty lakierem, bądź przez zanurzenie bądź za pomocą natrysku.

Przez działanie soli fosforowych wytworzona zostaje powierzchnia o specjalnej strukturze, która stanowi umocnione podłoże dla warstwy lakieru; lakier bardzo szczelnie i dobrze przylega do tej powierzchni. Lakier stosowany do tego są typu lakierów olejnych bądź nitrocelulozowych bądź acetocelulozowych.

Przedmioty fosfatazowane wykazują znikomy przyrost grubości i dlatego stosowanie tego sposobu jest celowe do takich przedmiotów, gdzie po-

wyższy wzgląd odgrywa dużą rolę, a więc do gwintów, w radiotechnice, do maszyn do pisanja itp.

Wspomnieć tu należy jeszcze o emaliowaniu żelaza, które doskonale zabezpiecza je od korozji, jednak ma bardzo ograniczone zastosowanie ze względu na wysokie koszty i zupełną niewytrzymałość emaliowanych przedmiotów na uderzenie.

Trzeci sposób zabezpieczenia żelaza od rdzy zwany torkretowaniem polega na pokryciu żelaza za pomocą natryskiwania mieszaniną betonu, zwilżanego dopiero w chwili rozpylania go. Torkretowanie, stosowane często w budownictwie, mało jeszcze rozpowszechniło się, jako metoda zabezpieczenia żelaza od rdzy, tym nie mniej wróżyć mu należy poczesne miejsce i w tej dziedzinie.

Nie jest celem niniejszego artykułu szczegółowe omawianie dobrych i ujemnych stron każdego z wymienionych sposobów zabezpieczenia żelaza od korozji, tak samo, jak nie jest celem omawianie zalet i wad zabezpieczenia żelaza od korozji za pomocą pokrywania ochronną warstwą farby olejnej. Wspomnieć jedynie trzeba, że wszystkie wyszczególnione wyżej sposoby zabezpieczenia żelaza od korozji stanowią, jak wykazuje statystyka, 35%, podczas gdy na ostatni sposób, a mianowicie na zabezpieczenie żelaza za pomocą pokrycia ochronną warstwą farby olejnej przypada 65% użytkowanego żelaza.

Wydatki np. niemieckich kolei państwowych na walkę z korozją za pomocą malowania sięgają kolosalnej sumy 48 milionów marek niemieckich (12 milionów materiału, 36 milionów robocizna). Wydatki P. K. P. na ten cel wynoszą 9 milionów złotych.

Ponieważ ten sposób w obecnym stanie techniki jest dominujący, przeto należyte jego stosowanie i wybór właściwych materiałów są sprawą doniosłej wagi. Powiększenie bowiem trwałości powłoki malarskiej lub lakierowej choćby tylko o jeden rok da w efekcie gospodarce państwowej bardzo duże oszczędności, sięgające milionów złotych.

W artykule tym poruszone będą tylko najważniejsze zasady techniki malarskiej w świetle ostatnich badań, od których zastosowania zależna jest trwałość powłoki, a przez to i dłuższy żywot przedmiotu.

Nie można w takim krótkim artykule przedstawić całego zagadnienia techniki malarsko-lakierowniczej. Wspomnę tylko, że zagadnieniu temu obecnie poświęca się bardzo wiele prac w literaturze fachowej. Najwięcej poświęca się uwagi na poznawanie własności materiałów, stosowanych w technice malarsko-lakierowniczej.

Należy stwierdzić, że do niedawna nie tylko u nas, lecz i w innych państwach nie przykładano większej wagi do tej dziedziny.

Dział lakierowania i malowania pozostawał i pozostaje nadal w rękach praktyków-majstrów, którzy, nie posiadając wiadomości z dziedziny technologii materiałów, musieli popełniać i popełniają błędy, których następstwem jest przedwczesne zniszczenie powłoki, a w związku z tym

i przedwczesne zniszczenie samego przedmiotu. Inżynier do tego działu nie ingerował.

Dopiero w ostatnich latach, kiedy wgląd do tej ważnej dziedziny stopniowo, choć jeszcze bardzo powoli zaczyna przechodzić do rąk inżynierów, sprawa należytego zabezpieczenia żelaza od korozji za pomocą malowania zaczyna się poprawiać.

Dwie przyczyny skłoniły do naukowego ujmowania sprawy malowania, mianowicie:

- 1) stwierdzenie kolosalnych strat w żelazie, spowodowanych przez korozję,
- 2) stwierdzenie wielkiej różnicy trwałości powłoki na obrazach, jak również powłoki, robionej naturalnym lakierem japońskim w porównaniu z powłoką t. zw. malarską, której trwałość w równych warunkach jest nieporównywalnie mała.

Odnosnie pierwszej przyczyny, cyfry strat, spowodowanych przez korozję, podawane przez rozmaite źródła są różne, tym nie mniej są one bardzo duże.

Niektóre źródła określają straty z tego powodu na 17%, inne na 25% rocznej produkcji żelaza.

Jeżeli wziąć pod uwagę produkcję żelaza z r. 1925, która wyniosła 45 milionów tonn, to trzeba zapisać na konto strat z powodu zniszczenia przez rdzę od 7 650 000 tonn do 11 250 000 tonn, co przy cenie tylko 50 gr. za 1 kg daje roczną stratę w złotych polskich od 3 800 000 000 zł. do 5 600 000 000 zł. Niektóre źródła, obliczając bardzo oględnie straty, ponoszone wskutek korozji, podają cyfrę 300 000 000 złotych dolarów. Kierownik Dupont Co w Chicago *W. J. Overbeck* oblicza, że walka z korozją kosztuje rocznie w St. Zj. Am. Pół. ok. 2,5 miliarda dolarów.

Matematycznie można obliczyć, że przy stale wzrastającej ilości żelaza w gotowych wyrobach i przy pewnej określonej jego trwałości, musi nastąpić moment, kiedy cała ilość nowo wyprodukowanego żelaza będzie szła wyłącznie na pokrycie strat, wynikających z powodu korozji.

Trzeba zaznaczyć, że niszczycielskie działanie rdzy nie trafiło jeszcze do świadomości wielu techników i należytej uwagi na to jeszcze się nie zwraca.

Lekceważy się często i maluje nieoczyszczone żelazo, wychodząc z założenia, że już samo malowanie bez usunięcia rdzy wystarcza. Tymczasem sprawa przedstawia się całkiem inaczej; rdza pod warstwą farby prowadzi nadal swój niszczycielski proces „zjadając żelazo”. Poza tym farba, odpryskuje z miejsc, z których rdzy nie usunięto i często spotyka się dość grubą blachę, pomalowaną, jednak przegryzioną zupełnie. Pomalowanie żelaza, które nie zostało oczyszczone z rdzy, można porównać z zaplombowaniem zęba bez uprzedniego oczyszczenia go; po pewnym czasie ząb jest stracony. Sprawa z żelazem o tyle przedstawia się gorzej, że w ciągu pewnego czasu to niszczące działanie rdzy jest niewidoczne. Te dwa czynniki skłoniły już wiele państw do utworzenia instytucji, mających na celu naukowe i techniczne opracowanie metod zwalczania rdzy. Zagadnieniom

tym, poza instytucjami naukowymi wyższych uczelni, zajmują się w wielu państwach różne instytucje. W Niemczech zagadnieniem tym zajmują się państwowy zakład badania materiałów, państwowy instytut fizyko-chemiczny, instytut państwowy chemiczno-techniczny, państwowy wydział ochrony metali, wydział fachowy do spraw malowania przy związku niemieckich inżynierów, związek niemieckich chemików, fachowy wydział dla techników malarskich i wiele innych. Niemieckie koleje państwowe mają również własną organizację do walki z korozją.

W Polsce niema instytucji, która by się zajmowała powyższym zagadnieniem, chociaż straty, wynikające z niszczycielskiego działania rdzy są bardzo duże, może proporcjonalnie większe, niż w Ameryce, Anglii i Niemczech, gdzie zagadnieniu temu poświęcono już dawniej większą uwagę.

Zabezpieczenie od strat, powstających z powodu działania rdzy idą w dwóch kierunkach; mianowicie, jak należy oczyszczać żelazo z rdzy i jak zabezpieczyć od powstania rdzy, to znaczy, jakie należy wybrać materiały, któreby dawały największą pewność przed powstaniem rdzy.

Metody usuwania rdzy są następujące:

- 1) — ręczna — za pomocą szczotek, skrobaczek, papieru szmerglowego, papieru szklistego, osełek i następnie obmyciu szmatami, zmoczonymi w terpentynie lub benzynie,
- 2) — mechaniczna — za pomocą piaskowania,
- 3) — chemiczna.

Każdy, kto stykał się ze sposobem ręcznym usuwania rdzy, stwierdzić musiał, jak ono jest niedostateczne; nie do każdego miejsca sięgnie ręka robotnika, nie zedrze rdzy należycie ani skrobaczka, ani szczotka. Dlatego siłą rzeczy zwrócono się do mechanicznego usuwania rdzy. Aparaty, służące do tego celu nazywają się piaskownicami. Stosowanie aparatów do odrdzewienia za pomocą piaskowania tak się powszechnie przyjęło, że dziś stanowią one już nieodzowne urządzenie w każdej lepiej urządzonej wytwórni.

Prawda, w ostatnich czasach zjawily się wątpliwości co do skuteczności tego sposobu usuwania rdzy, nie z tego powodu, żeby te aparaty niedostatecznie oczyszczały żelazo, lecz dlatego, że, jak twierdzą niektórzy, np. Wydział Chemiczny w Brandenburgii, odrdzewione za pomocą piaskowania powierzchnie bardziej podlegają rdzewieniu, niż odrdzewione ręcznie; objaśnia się to zjawisko tym, że strumień piasku powoduje większą szorstkość powierzchni, bardziej podatną do tworzenia warstwy wilgoci.

Pogląd ten jednakże ma bardzo licznych przeciwników. Istotnie, powierzchnię można otrzymać zanadto szorstką, lecz można tego uniknąć, jeżeli przy piaskowaniu nie będzie się stosowało zbyt dużego ciśnienia i używać się będzie odpowiedni gatunek piasku. Dlatego też urządzenie do odrdzewiania za pomocą piaskowania znajduje coraz szersze zastosowanie.

Piaskowanie wykonywa się pod ciśnieniem od 0,5—2 at., a tylko w specjalnych wypadkach ciśnienie dochodzi do 4 at. Dalszy wzrost ciśnienia

jest szkodliwy, gdyż piasek rozdrabnia się aż do pyłu.

Aparat do piaskowania składa się:

- 1) ze sprężarki,
- 2) ze zbiornika do wyrównywania wahań ciśnienia,
- 3) właściwej piaskownicy,
- 4) z wyciągu pyłu z odpylaczem.

Praca przy piaskowaniu jest bardzo szkodliwa dla zdrowia robotników, gdyż pył osiada na przewodach oddechowych. Dlatego przedmioty do odpiaskowania przeważnie umieszcza się w specjalnych komorach, zaopatrzonych w wyciągi.

Robotnik przy piaskowaniu stoi nazewnątrz komory lub przez otwory, znajdujące się w komorze, kieruje węzłem, zaopatrzonym w specjalne dysze.

Odnosnie chemicznego sposobu usuwania rdzy, to środków, służących do tego celu na rynku i noszących różne fantazyjne nazwy jest znaczna ilość, lecz wiele z tych środków, pomimo szumnej nie raz reklamy, nie spełnia swego zadania. Z ważniejszych środków wymienię tutaj mający wiele zalet trójchloroetylen, znany pod nazwą „Tri”.

Bardzo skutecznie usuwa rdzę mieszanina:

- 1 części kwasu fosforowego,
- 1 części wody,
- 2 części alkoholu skazonego.

Trzeba zaznaczyć, że ponieważ prawie wszystkie te środki wymagają specjalnych ostrożności ze względu na swe trujące własności i są pozatem dość kosztowne, nie znalazły one prawie nigdzie szerszego zastosowania i siłą rzeczy najwięcej są stosowane podane uprzednio mechaniczne metody usuwania rdzy.

Nie mniej ważną od dokładnego oczyszczenia żelaza z rdzy jest bezpośrednia zaraz po oczyszczeniu operacja zagruntowania i wybór farby odpowiedniej do tego celu. Jest niezmiernie ważne, aby do zagruntowania przystąpiono bezwzględnie po usunięciu rdzy, najdalej po 15—30 min. Nie wolno odkładać tej operacji na później, a jest bardzo szkodliwe zagruntowanie na drugi dzień. Wyborowi najodpowiedniejszej farby do zagruntowania poświęcono najwięcej badań w St. Zjedn. Am. Płn., w Anglii i w Niemczech i trzeba przyznać, że zagadnienie to nie zostało dotychczas całkowicie rozwiązane.

W załączonej tabeli przedstawiona jest wytrzymałość różnych farb w okresie 5 lat. Liczbą 10 oznaczona jest największa trwałość. Z tabeli tej widać, że największą trwałość wykazał zasadowy chromian ołowiowy, t. zw. amerykański vermilion.

Na zasadzie powyższych obserwacji Amerykańskiego Tow. Badania Materiałów, potwierdzonych następnie przez Dra *Hermana* w Niemczech ustalono, że najlepszymi farbami do gruntowania żelaza są: minia ołowiana, zasadowy chromian ołowiowy, normalny chromian ołowiany i chromian cynkowy. Ponieważ chromiany poza ich wysoką ceną odznaczają się silnymi własnościami trują-

Odporność na wpływy atmosferyczne różnych rodzajów farb.

L. p.	Rodzaj farby	Zachowanie się po:				
		1 roku	2 lat.	3 lat.	4 lat.	5 lat.
1	Biel ołowiana	9,5	9,0	8,1	5,9	3,5
2	Minia ołowiana	8,4	8,3	8,1	6,3	4,0
3	Czerwona wenecka (caput mortuum, czerwien ang.)	7,2	8,0	6,4	5,1	1,5
4	Naturalny grafit	9,1	6,8	6,6	6,2	4,0
5	Sztuczny grafit	7,1	5,9	4,4	2,6	0,0
6	Sadze lampowe	7,1	6,3	5,5	4,2	0,0
7	Czarna węglowa (czern frankfurcka-Rebenschw.) . .	8,3	7,2	7,0	6,8	5,0
8	Żółta ochra	5,8	5,5	5,8	5,2	1,5
9	Zasadowy chromian ołowiany (amerykański vermilion)	9,1	10,0	9,9	9,8	7,5
10	Obojętny chromian ołowiany	7,0	7,7	6,0	5,2	3,5
11	Chromian cynkowy	9,4	9,5	8,8	8,0	4,0
12	Mieszanina chromianu barowego i cynkowego . . .	9,7	9,5	8,5	7,8	2,5
13	Zieleń chromowa	9,8	9,8	8,6	7,6	5,0
14	Błękit paryski	9,2	9,0	7,8	6,7	3,5
15	Mieszanina chromianu cynkowego i ołowianego . .	9,5	9,7	9,2	8,3	4,0
16	Czarny tlenek żelazoży . .	9,5	9,5	8,6	7,8	4,0

Liczbą 10 oznaczona jest największa zdolność zabezpieczenia od korozji.

cymi, przeto wszędzie oznano za najodpowiedniejszą farbę do gruntowania minię ołowianą, która, posiadając wyjątkowo dużą siłę krycia, nie jest tak szkodliwa dla zdrowia, gdyż nie rozpuszcza się w soku żołądkowym.

Z badań Am. Tow. Bad. Materiałów dochodzi się dalej do wniosku, że najlepsze wyniki pod względem trwałości dają farby o największej sile krycia. Trzeba zaznaczyć, że istotne zabezpieczenie daje zawsze farba, pokost zaś uważać należy tylko za niezbędne spoidło. I z tego względu tak wielką wagę przywiązuje się zawsze do zdolności krycia farby. Szczególnie ma to duże znaczenie przy gruntowaniu żelaza, przy dalszych bowiem warstwach mniejsze krycie może być zawsze poprawione, a gruntowanie jest zasadniczo jednorazowe.

Wiąże się to z wynikami badań *Cushman'a*, który stwierdził, że trwalszą powłokę daje farba olejna, zrobiona z mieszaniny bieli ołowianej i bieli cynkowej, niż gdy stosuje się bądź samą biel cynkową, bądź samą ołowianą. Z badań *Cushman'a* wyciągnięto wniosek, potwierdzony wynikami pozytywnymi, że w celu osiągnięcia większej trwałości powłoki należy stosować takie farby olejne, w których skład wchodzi farby suche o różnej wielkości i kształcie ziarn, czyli farby t. zw. heterodispersyjne, nie zaś farby o jednakowej wielkości ziarn, t. zw. izodispersyjne. Inaczej mówiąc należy stosować takie farby olejne, w których skład wchodzi dwie lub trzy różne farby suche.

Teorię tę stosuje amerykański przemysł farb i lakierów, na kontynencie europejskim natomiast

nie znalazła ona jeszcze szerszego zastosowania. Pracę w tym kierunku ogłosił *R. O. Child* w kwietniu 1936 r.

Jakkolwiek istotne zabezpieczenie żelaza dają suche składniki farb olejnych, nie zmieniające się zasadniczo od wpływów zewnętrznych, pokost zaś odgrywa rolę niezbędnego spoiwa, tym nie mniej wybór właściwego spoiwa ma bardzo duże znaczenie dla trwałości powłoki.

W ostatnich latach zaczęto stosować jako spoiwo do farb do gruntowania oleje zagęszczone, bądź polimeryzowane, bądź oksydowane, bądź ostatnio wprowadzone oleje wulkanizowane. Lecz wszystkie tego rodzaju oleje nie nadają się do stosowania ich przy gruntowaniu żelaza z dwóch zasadniczych względów: 1) posiadają one wysoką liczbę kwasową, dochodzącą często do 18 i wyżej, 2) jak to zostało stwierdzone licznymi badaniami oleje te posiadają znacznie mniejsze od zwykłego pokostu przyleganie (adhezję) do żelaza, co stanowi istotny warunek trwałości malowania. Trzeba zaznaczyć, że prawie wszystkie farby olejne, zwane na rynku „rdzochronnymi” są robione na jednym ze wspomnianych wyżej olejów zagęszczonych i o ile dają nieraz bardzo dobre wyniki pod względem trwałości, gdy się je stosuje do ostatniej warstwy, to do pierwszego zagruntowania nie powinny być używane.

Zależnie od rodzaju przedmiotu, który ma być pomalowany względnie polakierowany, zależnie od wymagań, jakie się stawia, od przeznaczenia przedmiotu i t. p. następuje później szereg różnych zabiegów. Jak zaznaczono na wstępie, nie jest celem niniejszego referatu opisywanie całego szeregu zabiegów, zaznaczyć tylko trzeba, jakim warunkom winien odpowiadać materiał malarski względnie lakierniczy, służący do ostatecznego pomalowania.

O ile należy wystrzegać się stosowania farb, robionych na zagęszczonych olejach do pierwszego zabiegu: gruntowania żelaza, o tyle końcowy zabieg winien być zawsze wykonany w miarę możliwości takimi materiałami, w których za spoiwo służy olej zagęszczony.

Jeżeli chodzi o cel dekoracyjny, to do ostatecznego krycia służą bądź emalie, bądź lakiery bezbarwne, z reguły zawsze robione na olejach zagęszczonych. Jeżeli zaś chodzi tylko o konserwację, o zabezpieczenie od wpływów atmosferycznych, wilgoci itp., to stosowane przeważnie dotychczas zwykłe farby olejne, robione na zwykłym pokoście, do tego celu nie są odpowiednie, pokost bowiem nie może być uważany za właściwe spoiwo do tego celu. Pokost zwykły przede wszystkim jest przesiąkliwy. Prof. *Eibner* nazwał pokost śpichlerzem wody. I dlatego zastąpienie pokostu zwykłego do krycia ostatecznego przez olej zagęszczony jest bardzo celowe. Oleje te już w bardzo znacznym stopniu są nieprzesiakiwe, skutkiem czego wilgoć natrafia na duże przeszkody przenikania do głębszych warstw farby i nie powoduje tak prędkiego rdzewienia, jak wtedy, gdy ostatnią warstwę pokrywa się farbą na zwykłym pokoście. Farby, mające za spoiwo oleje zagęszczone są również w znacznie większym stop-

niu odporniejsze na wszelkie inne wpływy atmosferyczne, na temperaturę wyższą, posiadają znaczny połysk, większą rozlewność i dają powłokę ładniejszą.

Poza wymienionymi wyżej czynnikami, mającymi bardzo duży wpływ na trwałość malowania, niezmiernie ważnym czynnikiem jest dobre wyschnięcie każdej powłoki, zanim nałoży się następna.

W ostatnich czasach zaczęto reklamować pewnego rodzaju wyroby, przy których stosowaniu zalecana jest metoda kładzenia następnej warstwy bez wyschnięcia poprzedniej.

Metoda ta jest błędna, odbija się ona zawsze na trwałości malowania. Wszak wiadomo, na zasadzie gruntownych badań *Gente'go*, potwierdzonych przez *Coffey'a*, *Fahriona*, *Wegera*, *von d'Aus'a* i innych badaczy, że przy schnięciu olej pochłania 39% tlenu, jednocześnie zaś wydziela 10% CO₂, 1% CO, 12,3% H₂O oraz kwasów — octowego, mrówczanego, akroleiny itp. 10,4%, razem 33,7%. Te lotne części muszą mieć ujście, a jakim sposobem zdołają się one ulotnić, skoro jeszcze przed wyschnięciem położą się drugą warstwę farby, uniemożliwia się przez to ulotnienie tych lotnych części. Musi się to odbyć zawsze kosztem trwałości i dlatego metoda ta nie jest zalecona z punktu widzenia trwałości malowania, a w związku z tym i kosztów malowania, a więc kosztów materiału i robocizny, która pochłania duże sumy. Wiadomo, że przeciętny koszt robocizny jest trzy razy większy od kosztów materiałów.

Następne zagadnienie, które należy poruszyć, to zagadnienie, o którym wspomniano na początku artykułu, a mianowicie niewspółmiernie krótki żywot powłoki t. zw. malarskiej w porównaniu z żywotem powłoki na obrazach i powłoki, robionej naturalnym lakierem japońskim, wyciekającym z drzewa t. zw. *Rhus Varnicifera*. Każdego uderzyć musi ta rażąca różnica. Wiek obrazów trwa stulecia, wiek powłoki lakieru japońskiego, jak to zostało stwierdzone, wynosi 700 lat, a wiek powłoki malarskiej, która znajduje się w takich samych warunkach, trwa niepomniernie krócej; często po upływie już dwóch lat powłoka malarska jest zupełnie zniszczona. Wielu badaczy zastanawiało się nad przyczynami, powodującymi przedwczesne niszczenie powłoki. Pogląd, mający największe uzasadnienie tego zjawiska, jest następujący:

Doświadczenie wykazało, że powłoki zrobione samym olejem, pozbawionym białka, bez użycia jakichkolwiek środków, mających na celu przyspieszenie schnięcia, wykazują największą trwałość. Artyści-malarze do swoich obrazów, jak również do nasycania płóci stosowali olej malkowy, odstały dłuższy okres czasu; skutek odstania olej ten, pozbawiony białka, zawsze nieco gęstniał i nabierał cech oleju zagęszczonego.

Domieszek sykatyw nie używano, obrazy przeto mogły przetrwać całe stulecia.

Ponieważ w technice malarsko-lakierniczej stosowany jest głównie olej lniany, a olej ten wysycha po upływie 121 godzin w zwykłej temperaturze, przeto nie do pomyslenia jest, aby można

było czekać tyle czasu, pozatem niemożliwym jest stworzenie w technice takich warunków, aby na malowanym przedmiocie nie osiadał kurz, owały itp. Technika przeto musi mieć oleje szybciej wysychające i dlatego olej lniany gotuje się i dodaje się pewien procent sykatywów. Podstawą sykatywów są tlenki metali, przeważnie kobaltu, manganu i ołowiu.

Gotowany i sykatywowany olej nazywa się pokostem i wysycha on w normalnych warunkach w ciągu 16—18 godzin; ta granica jest już kresem, poza który, jeżeli idzie o zachowanie jeszcze dobrych własności oleju lnianego przejść się nie powinno.

Im mniej dodaje się do oleju sykatywy — to znaczy związków metali, tym olej będzie zdrowszy, tym więcej zachowa on swoich dobrych pierwotnych własności.

Badania wielu badaczy wykazały, a najwięcej badań w tym kierunku przeprowadził *Weger*, że do dobrego wyschnięcia potrzebne są nieznaczne ilości tych związków. *Weger* podał ilości, stanowiące jednocześnie optimum, które w przeliczeniu na sam metal wynoszą 0,12% dla Mn, 0,13% Co, 0,45% Pb od wagi oleju. Wszelkie dalsze dodawanie jest już nietylko bezcelowe, lecz nawet szkodliwe.

Na zasadzie swych badań *Weger* dał pewne prawa, potwierdzone następnie przez *Lipperta* i *Meistera*.

Prawa te są następujące:

- 1) szybkość schnięcia oleju wzrasta poporcjonalnie do ilości sykatywy,
- 2) dla każdej sykatywy istnieje określone maximum, dalsze dodawanie sykatywy już nie przyspiesza procesu schnięcia,
- 3) po osiągnięciu maximum szybkość schnięcia spada.

Zazwyczaj do oleju przy sporządzaniu z niego pokostu bierze się nie jeden metal, lecz dwa, niekiedy trzy.

Maksymalna ilość, jaką można dodać wynosi 0,50% ciężaru oleju.

Dalsze dodawanie jest już zabijaniem oleju przez te metale, które nazwać można silnie działającymi truciznami.

Działanie metali na olej można do pewnego stopnia upodobnić do działania lekarstw na organizm człowieka. Lekarstwa, stosowane w małych ilościach okazują dobroczynny wpływ na zdrowie chorego, choć niezaprzeczenie najlepiej jest dla organizmu ludzkiego, gdy nie potrzebuje używać wcale lekarstw — podobnie jest z olejem. Lekarstwa zaś użyte w większych dawkach są szkodliwe dla zdrowia — to samo zachodzi i z olejem. Wreszcie lekarstwa użyte w nadmiernej ilości mogą spowodować śmierć człowieka. Nadmiar dodanych metali do oleju powoduje przedwczesne zniszczenie i przedwczesną śmierć błonki.

Po nałożeniu warstwy oleju czy pokostu wysycha on, tworząc twardą sprężystą błonkę, t. zw. linoksyn. Od momentu całkowitego utworzenia się linoksynu, a proces tworzenia się linoksynu trwa od 1 roku do 5 lat, zaczyna się starzenie

powłoki aż do momentu, kiedy następuje jej śmierć: rozsypanie się, kruszenie. Proces starzenia się i nastania śmierci błonki trwa od kilku lat, aż do całych stuleci, zależne to jest od wielu czynników, od gatunku oleju, od wykonania robót, od warunków, w jakich znajduje się powłoka, a przede wszystkim od niszczenia powłoki wskutek dodawania do oleju wspomnianych trucizn — metali.

Nad przedłużeniem życia powłoki przeprowadzane są stale badania. W ostatnich latach poświęcono wiele prac stosowaniu takich środków, które by powstrzymały i paraliżowały działanie związków metali po skutecznym wyschnięciu. Te ciała nazywają się antyoksydantami. Pomimo wielu prób dotychczas nie osiągnięto jeszcze pozytywnych rezultatów, tym niemniej można się spodziewać, że mogą być one uwiecznione dobrym skutkiem; wynalezienie tych środków może spowodować powiększenie trwałości powłoki, co będzie miało bardzo duże znaczenie gospodarcze.

Zdarza się również bardzo często, że wykonawcy robót malarsko-lakierniczych sami jeszcze dodają do farb i pokostu sykatywę w nadmiernej ilości, łudząc się, że wyroby te szybciej usychają. Tymczasem to wyschnięcie jest pozorne i powierzchowne.

Inna przyczyna niszczenia powłoki tkwi w nadmiernych ilościach zbyt grubo położonych warstw masy do zacierania, powszechnie zwanej szpachlówką. W starej technice lakierniczej utarł się pogląd, że zacieranie (szpachlowanie) stanowi fundament całej roboty lakierniczej.

Ten pogląd jest tak zakorzeniony wśród wykonawców, że walka z nim jest niezmiernie trudna. Obecnie jest silna tendencja unikania o ile możliwości zacierania (szpachlowania), gdyż gros wszystkich usterek i uszkodzeń tkwi właśnie w warstwie masy do zacierania (szpachlówki). Poza tym zacieranie jest bardzo żmudne, pochłania wiele materiału i czasu. Aby zmniejszyć do minimum użycie masy do zacierania daleko celowiej i ekonomiczniej jest dążyć do stosowania gładkiej blachy. Koszty dobrego wywalcowania blach, szczególnie przy masowej produkcji, są znacznie mniejsze, niż koszty zacierania. Poza tym, stosując gładką blachę, osiąga się znacznie dłuższą trwałość lakierowania.

Przy konieczności jednak stosowania zacierania kierownictwo robót winno zwracać uwagę, aby masa do zacierania była dobrze oszlifowana po wyschnięciu, pozostając tylko w miejscach zagłębieni i w nierównościach. Błędne jest, jeżeli masa do zacierania położona grubszą warstwą, jest tylko wygładzona — wyrównana. Już po niedługim czasie szczególnie jeżeli przedmiot polakierowany znajduje się pod działaniem promieni słonecznych, zaczynają się zjawiać rysy, pęknięcia i wtedy nawet najlepszy lakier, czy emalia użyte do ostatecznego krycia nie są w stanie zabezpieczyć od pęknięć.

Reasumując wymienione wyżej, głównymi podstawami dobrego i trwałego zabezpieczenia od korozji są:

- 1) dokładne oczyszczenie z rdzy,
- 2) dobre zagruntowanie żelaza,
- 3) używanie właściwych materiałów,
- 4) dobre wyschnięcie każdej warstwy,
- 5) unikanie nadmiernego zacierania,
- 6) oględne stosowanie sykatyw,
- 7) stosowanie do ostatecznego malowania farb na zagęszczonych olejach,
- 8) stosowanie farb t. zw. heterodispersyjnych.

Jeżeli kierownicy robót będą zwracali uwagę, aby wykonawcy przestrzegali powyższych zasad, przyczynią się tym oni w bardzo znacznym stopniu do wydatnego zwiększenia trwałości powłoki, a to ma na celu wytwórca, tego pragnie odbiorca i tego wymagają państwowe względy gospodarcze.

Powłoka olejna, a specjalnie lakierowa, nawet dobrze wykonana, podlega zawsze wcześniejszemu lub późniejszemu zniszczeniu wskutek naturalnego starzenia się, rozkładu itp. Zniszczenie powłoki bywa bardzo często przyspieszone wskutek niewłaściwej konserwacji. Zagadnieniu należytej konserwacji powłoki poświęca się w ostatnich latach również bardzo dużo badań.

Omówienie tego specjalnego zagadnienia odbiega od niniejszego artykułu. Na zakończenie wspomnieć jeszcze należy o najnowszym prądach w dziedzinie produkcji lakierów.

Do czasu wojny europejskiej jedynymi materiałami malarsko-lakierniczymi były materiały, oparte zasadniczo na oleju lnianym i naturalnych kopalach. Znaczne ulepszenie w dziedzinie lakierów spowodował przywieziony po raz pierwszy do Europy, a szeroko stosowany od 1910 roku olej tungowy, zwany niekiedy drzewnym lub chińskim.

Nieemożność sprowadzania w czasie wojny naturalnych kopalni, skłoniła Niemcy do poszukiwania materiałów zastępczych. Zaczęto stosować sztuczne żywice. Pierwotnie używano żywice kumaronowe, znane zresztą już od 1890 roku, używane one były tylko do mniej wartościowych lakierów zamiast kałafonii. Do bardziej szlachetnych lakierów zaczęli Niemcy stosować wynalezioną sztuczne żywice, t. zw. albertole.

Żywice te znalazły bardzo szerokie zastosowanie do wyrobu lakierów i obecnie nie ma już fabryki lakierów, która by ich nie stosowała. Nie znaczy to wcale, aby żywice te wyrugowały naturalne kopalne. Nie będzie się dalekim od prawdy, jeżeli się powie, że lakiery, robione na naturalnych kopalach, przewyższają lakiery, robione na arbeltolach lub podobnej żywicy bekacytach.

Dalszym etapem rozwoju w technice lakierów są lakiery nitrocelulozowe.

Szerokie zastosowanie lakierów nitrocelulozowych ma swoje źródło również w wojnie europejskiej.

Po wojnie zostały bardzo duże zapasy piroksyliny. Nie wiedziiano, co zrobić z tymi zapasami; przetrzymywanie ich stwarzało wielkie niebezpieczeństwo. Początkowo St. Zjedn. Am. Półn. zaopiliły w morzu duże ilości piroksyliny.

Jednocześnie robiono wysiłki użytecznego spożytkowania tych zapasów. Już dawniej były znane i używane lakiery oparte na nitrocelulozie,

t. zw. lakiery caponowe. Te lakiery — mało trwałe — miały ograniczone zastosowanie, tylko do pewnych określonych celów.

Próby nad wytworzeniem lakierów z nitrocelulozy trwały kilka lat i pierwszy samochód, pokryty tymi lakierami, zjawił się na wystawie samochodowej w Nowym Jorku w 1924 roku.

Początkowo rozwój lakierów nitrocelulozowych szedł powoli i pierwsze powłoki nie odznaczały się dobrymi własnościami, z następujących względów: lakiery były robione na pozostałej z czasów wojny piroksylinie, która mniej nadawała się do wyrobu lakierów; wreszcie pierwsze recepty, według których były wytwarzane lakiery, wymagały ulepszeń. Z chwilą wytwarzania koloksyliny — bawełny kolodionowej — o niskiej wiskozie i z chwilą stałego ulepszania receptury rozwój lakierów nitrocelulozowych był kolosalny.

Należy tu z wielką przyjemnością zaznaczyć, że państwowe zakłady w Pionkach wytwarzają obecnie pierwszorzędne gatunki bawełny kolodionowej do wyrobu lakierów, przewyższające zagraniczne gatunki.

Bawełna kolodionowa, wytwarzana w Pionkach znalazła duże znaczenie zagranicą i obecnie jest ona eksportowana. Był czas, że spożycie lakierów nitrocelulozowych dochodziło już do 37% spożycia wszystkich lakierów; po pewnym jednak czasie zaczął się spadek, gdyż przekonano się, że w wielu wypadkach nie mogą one zastąpić lakierów olejnych. Obecnie spożycie ich wynosi 30% spożycia wszystkich lakierów, w Polsce zaś wynosi 20%. Lakiery te wyrugowały całkowicie olejne z przemysłu samochodowego, w znacznym stopniu meblarskiego i innych.

Czy jednak można wróżyć lakierom nitrocelulozowym długotrwały żywot? Według mego osobistego zdania nie, a to z następujących względów:

- 1) nieekonomiczność tych lakierów,
- 2) zjawienia się już w ostatnich czasach takich sztucznych żywic, z których wytworzone lakiery, dając trwałą i ładną powłokę, są pod względem ceny i kosztów wykonania znacznie tańsze od nitrocelulozowych i jednocześnie dają duży atut: szybkie wysychanie, najistotniejsza zaleta lakierów nitrocelulozowych.

Nieekonomiczność lakierów nitrocelulozowych ma swoje źródło w dwóch czynnikach:

- 1) w wysokiej cenie tych lakierów, a to w związku z wysoką ceną surowców, a więc bawełny kolodionowej, dalej t. zw. plastyfikatorów, rozpuszczalników i rozcieńczalników. Lakierowanie przeto lakierami nitrocelulozowymi zawsze będzie kosztowniejsze,
- 2) przy stosowaniu lakierów olejnych na 100 części użytego lakieru ilość, pozostająca na przedmiocie, wynosi przeciętnie ok. 67 części, zaś 33 części się ulatniają. Przy użyciu lakierów nitrocelulozowych ilość, pozostająca na przedmiocie wynosi 18 maximum 20 części, zaś przeszło 80% ulatnia się; ponadto należy wziąć pod uwagę, że z lakierów olejnych ulatniają się bądź terpentyna, bądź

benzyna — materiały tanie, a przy użyciu lakierów nitrocelulozowych ulatniają się octany, alkohole, których cena jest wysoka i ilość tych jest stosunkowo znaczna. Teoretycznie można mówić o rekuperacji i regeneracji ich, w praktyce jednak jest to nie do przeprowadzenia.

Wreszcie jeszcze jedna wada — szkodliwość dla zdrowia wszystkich bez wyjątku rozpuszczalników i rozcieńczalników, wchodzących w skład lakierów nitrocelulozowych.

Z tego względu uważać należy stosowanie lakierów nitrocelulozowych, choćby one miały większe nawet zalety, niż posiadają, za gospodarczo nieusprawiedliwione, tym więcej, że dla krywania powłoki o jednakowej grubości z powłoką lakieru olejnego należy stosować przynajmniej trzykrotne lakierowanie, zwiększając przez to więcej, niż czterokrotnie koszty lakierowania.

I dlatego nie można wróżyć lakierom nitrocelulozowym większego rozwoju.

Argument powyższy odpaść oczywiście musi, jeżeli wchodzi w grę obrona państwa; w tym wypadku nawet względy gospodarcze siłą rzeczy odpaść muszą. Wydaje się, że największe niebezpieczeństwo zagraża nietylko lakierom nitrocelulozowym, lecz i olejnym ze strony lakierów, opartych na nowych sztucznych żywicach, których rozwój w ostatnich latach jest imponujący.

Żywice tego rodzaju noszą rozmaite nazwy, a więc gliptale, alkydale, alftalaty, bekosole, duxalkydy i inne.

Lakiery z tych żywic wytwarza się już odmiennie, niż z kopalni naturalnych lub sztucznych żywic typu albertoli i bekacytów i one wprowadziły całkowity przewrót w tej dziedzinie.

Odznaczają się wieloma zaletami w porównaniu z lakierami olejnymi i nitrocelulozowymi, są znacznie tańsze od ostatnich, a nieznacznie droższe od olejnych. Wysychają wolniej, niż nitrocelulozowe, lecz znacznie szybciej od olejnych. Zakres stosowania ich jest bardzo duży. Nic też dziwnego, że rozwój ich idzie szybko, tym bardziej, że rozchód na jednostkę powierzchni jest prawie

trzykrotnie mniejszy, niż lakierów nitrocelulozowych, a równy prawie lakierom olejnym. Można bez omyłki powiedzieć, że wyrugują one w bardzo znacznym stopniu, jeżeli nie zupełnie, lakiery nitrocelulozowe i prawdopodobnie również lakiery olejne.

Samochody obecnie już lakieruje się tymi lakierami i pionier przemysłu samochodowego Ford, który pierwszy zaczął stosować do samochodów lakiery nitrocelulozowe, pierwszy też zaczął stosować lakiery na żywicach z bezwodnika ftalowego. Znałe wielu emalie t. zw. Nu-Enamel są właśnie tego typu lakierami.

W Polsce pojawiły się już pierwsze jaskółki. Dwie wytwórnie w Polsce zaczęły produkować tego rodzaju typu lakiery.

Konsument polski z natury swojej bardzo konserwatywny jeszcze niechętnie je stosuje, lecz niedaleki jest czas, kiedy i u nas innych lakierów nie będziemy stosowali, a szerszy ich rozwój będzie możliwy wtedy, kiedy tego rodzaju sztuczne żywice będziemy u siebie wytwarzali, niezależniąc się od przywozu. W produkcji żywice te nie są trudne i tu jest duże pole dla polskich wytwórców i polskich chemików.

Wreszcie na zakończenie wspomnę o lakierach t. zw. chlorokauczukowych; jak sama nazwa mówi, chlorokauczuk otrzymuje się z chloru i surowego kauczuku. Lakiery te znane są na rynku od 5 lat. Powłoka lakieru chlorokauczukowego odnośnie wytrzymałości na działanie alkali, kwasów przewyższa powłokę wszystkich znanych dotychczas lakierów, przytym lakiery te mocno przylegają do powierzchni malowanej i wytrzymałość ich na wpływy atmosferyczne jest wyjątkowo duża.

Można przypuszczać, że zakres użycia lakierów olejnych dzięki chlorokauczukowym lakierom jeszcze bardziej będzie ograniczony.

W Polsce te lakiery nie są wytwarzane.

Z powyższego widać, że w żadnej prawie dziedzinie techniki, poza radiotechniką, nie zaszły w ostatnich latach tak radykalne i gruntowne zmiany, jak w dziedzinie produkcji lakierów.

T. P. HOAR, M. A., Ph. D., B. Sc., Cambridge

620.196:669.6

Ostatnie badania nad odpornością korozyjną cyny i materiałów cynowych

Artkuł niniejszy daje krótki przegląd ostatnich badań nad odpornością korozyjną cyny i stosowaniem cyny, jako powłoki ochronnej na innych metalach, ze szczególnym uwzględnieniem prac wykonanych przez International Tin Research and Development Council.

1) Cyna.

Cyna może ulegać atakowi korozyjnemu dwójakiego typu zależnie od tego, czy bardzo cienka, niewidzialna warstwa tlenku, którym metale normalnie pokrywają się pod wpływem powietrza (1) (w tym wypadku warstwa tlenku cynowego) — zo-

staje całkowicie usunięta, czy też częściowo tylko pozwala na przenikanie ośrodka korodującego. Usunięcie tej warstwy jest zupełne w roztworach kwaśnych i alkalicznych, skutkiem bezpośredniego rozpuszczania, prawdopodobnie jednak przy poprzedniej redukcji do bardziej rozpuszczalnego tlenku cynowego. Roztwory prawie obojętne, zawierające aniony, z którymi cyna tworzy połączenia kompleksowe (cytryniany, szczawiany i t. d.) mogą również usuwać warstewkę. Metal ulega wtedy ogólnemu atakowi i to z szybkością zależną przede wszystkim od szybkości, z jaką wodór może być wydzielany lub usuwany przez obecność

czynników utleniających. Chociaż cyna jest elektrowodną w szeregu napięciowym w stosunku do wodoru, posiada ona szczególnie słabe działanie katalityczne na reakcję $2H^+ + 2E \rightarrow H_2$, na swej powierzchni i szybkość, z jaką wydziela się na niej wodór jest z tego powodu bardzo małą z wyjątkiem działania bardzo silnie kwaśnych ośrodków

Z tego powodu atak wywierany na cynę przez rozcieńczone kwasy organiczne, jest praktycznie minimalny w nieobecności powietrza; jeśli jednak powietrze jest obecne, następuje depolaryzacja wodoru wskutek reakcji $4H^+ + O_2 + 4E \rightarrow 2H_2O$ i szybkość ataku kwasowego wzrasta. Również atak wywierany przez zasady ulega silnemu powstrzymaniu przez brak dostępu tlenu; atak wywierany na cynowe naczynia przez ośrodki alkaliczne można silnie zmniejszyć przez dodatek siarczynu absorbującego tlen atmosferyczny (2).

Warstewka tlenku cyny wytworzona pod wpływem powietrza, nie poddaje się działaniu obojętnych roztworów chlorków i siarczanów i z tego powodu cyna jest przez te roztwory bardzo słabo atakowana. Jeżeli jednak korozja w tych warunkach następuje, to może ona przybrać postać albo ogólnego zwiększenia warstwy tlenku aż do grubości dającej widzialne barwy interferencyjne, albo ataku na poszczególne miejsca spękania warstwy prowadzącego do lokalnych punktów wżerów i czarnych plam (3); obydwa typy ataku bardzo często występują równocześnie. Chromiany regenerują warstwę ochronną, tak jak w wypadku żelaza i innych metali; w tym wypadku ataku korozyjnego nie ma; wystarczająca ilość chromianu, dodana do roztworu chlorku, powstrzymuje atak. Ostatnio przekonałem się, że i inne aniony, takie jak fosforanowy, lub boranowy, które dają nierozpuszczalne osady z jonami cynowymi, również powstrzymują atak korozyjny na cynę.

Niewiele jest prac systematycznych nad wpływem małych ilości pierwiastków stopowych na korozję cyny. Zdaje się jednak, że małe ilości antymonu (4) mają dodatni wpływ, zmniejszając atak korozyjny; w dalszych swych pracach znalazłem wskazówki, że podobny skutek wywołuje bizmut, co zresztą potwierdzono i gdzie indziej (5).

2) Blacha cynowana.

a) Porowatość.

Jak dotąd nie udało się wytworzyć powłoki cynowej całkiem wolnej od porowatości. Pory te mogą być albo t. zw. „normalnymi”, gdzie nieszczelności zarówno cyny jak i warstwy związku cyny z żelazem odkrywają blachę stalową, albo mogą być tak zw. porami „potencjonalnymi”, gdzie warstwa cyny jest nieszczelną, lecz gdzie sama stal może również zostać obnażoną przez późniejsze mechaniczne pęknięcie kruchej warstwy związku cyny z żelazem. W obydwu wypadkach korozja obnażonej stali jest zasadniczym czynnikiem decydującym o wartości powłoki cynowej w czasie pełnienia jej służby. Jeżeli poddawanie się przenikaniu, a więc głębokość ataku, jest decydującym momentem, całkowita ilość korodującej stali nie ma wielkiego znaczenia, gdyż jedna pora jest tak samo złą, jak i sto; istotną jest tutaj szybkość ataku na jednostkę powierzchni odkrytej stali.

Niemniej jednak, o ile chodzi o takie zastosowania, jak przechowywanie pewnych środków żywności, gdzie zawartość rozpuszczonego żelaza musi być minimalna, szybkość ataku na stal odniesiona do jednostki powierzchni całej blachy (pokrytej i odkrytej) jest ważnym kryterium. W tym wypadku porowatość blachy cynowanej, zdefiniowana jako stosunek powierzchni odkrytej stali do całkowitej powierzchni, staje się ważną. Jest rzeczą znaną, że ten stosunek zmniejsza się w miarę wzrostu grubości powłoki cynowej.

Ostatnie badania prowadzone przez International Tin Research and Development Council poszły w dwóch głównych kierunkach. Po pierwsze, w kierunku rozwinięcia niezawodnych metod badania powłok cynowych, aby dopomóc standaryzacji tych powłok; po drugie, w kierunku wykrycia powodów porowatości i sposobów zaradzenia temu zjawisku. Otóż opracowano nową szybką metodę badania grubości powłok cynowych przez rozpuszczanie ich w kwaśnym trójchlorku antymonu, który nie atakuje stalowego podłoża (8). Wprowadzono również metodę określania ilości porów, polegającą na zanurzeniu starannie odtłuszczonej cynowanej blachy na kilka godzin do czystej gorącej wody, przy czym każda pora daje plamkę przylegającej rdzy (9). Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie. Metody zdejmowania powłoki cynowej dla zbadania grubości i jednorodności warstwy stopowej również były studiowane (10). Metoda optyczna oparta na zjawiskach interferencyjnych, wprowadzona dla obserwacji nierównych powłok cynowych, wydaje się być obiecującą dla wielu celów (11).

Nad powodami porowatości pracuje się bardzo intensywnie i nie ma już dzisiaj wątpliwości, że współdziała tutaj cały szereg czynników. Sposób cynowania ogólnie używany zdaje się posiadać pewne wady, które mogą powodować porowatość (12), ale prace nie posunęły się jeszcze tak daleko, aby można było ustalić ostateczne wnioski. Warto tylko zanotować, że wydzielanie się wodoru, który został pobrany w czasie bajcowania (przy pokrywaniu cyną, gra znacznie mniej ważną rolę, o ile idzie o wywołanie porowatości, niż przed tym przypuszczano (13).

b) Podłoże stalowe.

Jak wiadomo, stal podlega łatwo atakowi kwasów zarówno w obecności, jak i w nieobecności powietrza, przy czym obecność powietrza jest czynnikiem przyspieszającym. W roztworach obojętnych żelazo ulega często atakowi na pewnych miejscach, pozostając nie tknięte na innych, podczas gdy ośrodki alkaliczne wywołują albo lokalne wżery, albo nie atakują zupełnie.

Szybkości, z jaką rozmaite próbki miękkiej stali rozpuszczają się w ośrodkach kwasowych, są nadzwyczaj różne (14) i dla każdej poszczególnej stali mogą ulegać wielkim zmianom wskutek obecności t. zw. inhibitorów (np. protein, jonów cyny), i akceleratorów (np. siarczków). Trzeba jednak zauważyć, że efekty te nie grają roli w wypadku korozji stali w ośrodkach obojętnych, takich, jak np. roztwory chlorków; tutaj czynnikiem miarodajnym jest dopływ tlenu do korodującej powierzch-

ni, a wpływ składu stali i zawartości śladów ciał białkowych, cyny, siarczków i t. d. w roztworze jest stosunkowo mało ważny.

Badaliśmy powody tak bardzo różnych szybkości korozji kwasowej, znajdujących na różnych próbkach stali oraz mechanizm tego ataku (15) i udało się nam wykazać, że wzrost zawartości siarki w stali daje wzrost szybkości ataku w rozcieńczonych kwasach takich, jak cytrynowy, podczas gdy wzrost zawartości miedzi (do ok. 0,2%) niweczy wpływ siarki. Nie znaleziono znacniejszego wpływu zawartości fosforu. Obecność jonów cyny w roztworze również niweczy szkodliwy wpływ siarki, podczas gdy dodatki dwutlenku siarki lub siarkowodoru wykazują silnie przyspieszające działanie.

Obecnie prowadzimy badania w kierunku przekonania się, czy te wyniki otrzymane dla ataku roztworów czystego kwasu cytrynowego znajdują swoją analogię w wypadku bardziej skomplikowanych soków owocowych.

Ułożono plan badań statystycznych nad zachowaniem się cynowanych puszek, używanych powszechnie dla otrzymania definitywnej odpowiedzi w jednym albo drugim kierunku na pytanie, czy skład blachy stalowej pokrywanej cyną ma wpływ na szybkość niszczenia puszek cynowanych, zawierających rozmaite konserwy owocowe.

c) O g n i w o c y n a — s t a l.

Korozja zachodząca w szczelinie powłoki cynowej nie jest tak prostą, jak możnaby oczekiwać z zachowania się samej cyny i stali, ponieważ ogniwo galwaniczne typu

cyna (elektrolit) stal

przychodzi do głosu i może zmodyfikować przebieg ataku. Jest rzeczą dobrze znaną, że w wypadku blachy cynkowanej ogniwo

cynk (elektrolit) żelazo

zawsze działa w tym kierunku, że mniej szlachetny cynk staje się anodą ogniwa i ulega rozpuszczeniu; żelazo będące katodą wyzwala wodór i w zasadzie nie ulega atakowi. Otóż normalny potencjał elektrolityczny cyny względem jonów cynowych wynosi — 0,136 Volt, podczas gdy tenże potencjał żelaza względem jonów żelazawych wynosi — 0,441 Volt, to znaczy ten ostatni jest mniej szlachetny. Dlatego przypuszczano przez wiele lat, że w ogniwie cyna — stal, jakie powstaje przy korodowaniu blach cynowanych, cyna jest zawsze katodą w stosunku do stali i że działanie galwaniczne przyspiesza atak na odkrytą powierzchnię stali, zamiast hamować go, jak to zachodzi w wypadku powłok cynkowych. Ochrona, jaką dawała powłoka cynowa, była uważana za czysto mechaniczną. Ogólnie przyjęte było tłumaczenie działania szczelin na powłoce cynowej, które zakładało wzmożony atak anodowy na odkrytą powierzchnię stali. Ta teoria działania ogniwa cyna — stal przeoczyła ważne punkty: a) powłoka katodowa niekoniecznie musi wspomagać atak (16) i w wypadku powłok cynowych, gdzie przeważna ilość katodowych punktów żelaza, posiadających małe nadmierne napięcie wodoru jest pokryta przez cynę, a więc przez metal, który jest bardzo kiepskim kataliza-

forem wywiązywania się wodoru, powłoka ta będzie miała tendencję do zmniejszania wydzielania się wodoru, a stąd do zmniejszania szybkości ataku, b) nie było rzeczą zupełnie pewną, że cyna w stosunku do stali była w tym wypadku istotnie katodową.

Od tego czasu przekonano się, że w ogniwie cyna—żelazo zarówno cyna jak i żelazo mogą zachowywać się jak katody, w zależności od różnych warunków (17, 18, 19, 20). W ośrodkach obojętnych lub kwaśnych cyna jest zwykle z początku w ogniwie katodą, dopóki błonki tlenkowe powstające pod wpływem powietrza na metalach nie rozpuszczają się lub nie ulegną zniszczeniu (21) Gdy to zajdzie, zwykle już po kilku minutach, potencjały obydwóch metali stają się znacznie bardziej ujemne, przy czym dokładne ich wartości zależą od obecnych anionów. Jeżeli te ostatnie mają własności tworzenia z cyną stałych kompleksów, np. cytrynian i szczawian, cyna staje się anodową, chyba że obecne są również i inne czynniki, takie jak siarczki, które nadmiernie obniżają potencjał żelaza (15, 22). Jeżeli trwałe kompleksy cynowe nie tworzą się (w kwasie siarkowym) cyna pozostaje katodową.

Naogół jeżeli cyna zachowuje się anodowo, będzie zachodziło rozpuszczanie cyny i ochrona podłoża żelaznego; taki stan istnieje zwykle w puszkach cynowanych, w których przechowuje się konserwy owocowe. Jeżeli cyna jest katodową, nie ulegnie ona atakowi, ale może utworzyć się na niej stosunkowo gruba warstwa tlenku, wykazująca żółtawą barwę interferencyjną, podczas gdy podłoże stalowe będzie atakowane; ten typ ataku występuje często w korozji naczyń cynowanych pod wpływem prawie obojętnych płynów, spotykanych w gospodarstwie domowym, a idealnie zachodzi ten wypadek przy próbie porowatości powłoki cynowej w gorącej wodzie (9). Produkty korozyjne żelaza są w tym drugim wypadku nierozpuszczalne i posiadają pospolitą formę rdzy.

Wspomniano już o hamującym działaniu jonów cyny w roztworze na korozję stali w ośrodkach kwaśnych (15, 20). Efekt ten jest równie ważnym dla korozji, jak lokalne działanie ogniwa. Trzeba jednak zaznaczyć, że obydwa te czynniki są wzajemnie zależne, mianowicie ochrona katodowa udzielana stali przez cynę anodową może być wzmocniona przez obecność jonów cyny, tworzących się przy rozpuszczaniu się cyny; w wypadku przeciwnym, gdy cyna jest katodową w stosunku do żelaza, musi jednak sama ulegać pewnej korozji skutkiem lokalnych działań i jony cyny będą wywierały wpływ ochronny na stal. W puszkach cynowanych na konserwy jest rzeczą możliwą, że pełny wpływ rozpuszczonej cyny niezawsze zostanie osiągnięty, ponieważ jony cyny są usuwane z roztworu w formie nierozpuszczalnych związków przez ciała białkowe, które są w tym wypadku zawsze obecne (23).

d) P l a m y i c z e r n i e n i e p o w ł o k c y n o w y c h.

Żółte plamy, które pojawiają się niekiedy na blachach cynowanych w czasie ich magazynowania, powstają, jak to wykazano, wskutek anodowego

utlenienia wewnętrznych części spakowanych blach, wywołanego przez nierównomierny dostęp tlenu („different aeration”), przy równoczesnej kondensacji wilgoci atmosferycznej (24). Można je usunąć przez łagodne katodowe traktowanie w rozcieńczonym węglanie sodowym. Czernienie wnętrza baniek cynowanych, w których przechowuje się śmietaną, pochodzi, jak się okazało, od działania ciał tworzących się przy kiśnięciu śmietany, a zawierających siarkę (25). Można to zmniejszyć przez możliwie silne obniżenie temperatury i przez prowadzenie procesu kiśnięcia tak krótko, jak tylko to jest praktycznie dopuszczalne z punktu widzenia bakteriologicznego.

3) Miedź cynowana.

Ostatnie badania wykazały, że bardziej jednorodną powłokę cynową na miedzi, prowadzące do mniejszego odkrycia pokrywanego metalu, można otrzymać, jeśli miedź jest wolna od tlenu (26), albo jeśli wtrącenia tlenu miedziawego, obecne na powierzchni, zredukują się uprzednio do metalu przez traktowanie katodowe (27). Niewielka zawartość miedzi w kąpielach cynujących okazała się również korzystna.

4) Elektrolityczne powłoki cynowe.

Wykonano szereg badań nad alkalicznymi i kwaśnymi kąpielami do cynowania, z których każda posiada pewne zalety dla specjalnych celów. Zasadowa kąpiel cynianowa (28) została zmodyfikowana dla wytwarzania powłok stopowych (29, 30, 31), a podłoże z powłoki brązowej okazało się bardzo korzystne, jako podkład pod ostateczne chromowanie (30). Porowatość powłok cynowych na blachach cynowanych na gorąco można bardzo wybitnie zmniejszyć przez nałożenie powłoki elektrolitycznej z kąpeli alkalicznej (32, 33). Badania nad cynowaniem blach żelaznych metodą elektrolityczną (34, 35), wykazały, że kwaśna kąpiel zawierająca siarczan cynawy wraz z pewnymi dodatkami rokuje duże możliwości, ale czy elektrolityczna metoda powlekania będzie mogła kiedykolwiek zastąpić cynowanie na gorąco, które jest bardzo ekonomiczne, pozostaje sprawą otwartą. Wytwarzanie czarnych powłok anodowego tlenu na cynie zostało pomysłnie rozwiązane; powłoki te mają wartość dekoracyjną, a w pewnych wypadkach również antykorozyjną.

Te badania nad elektrolitycznymi powłokami cynowymi doprowadzają, mamy nadzieję, do dalszego rozwoju używania cyny, jako ochronnej powłoki dla innych metali.

L I T E R A T U R A.

Cyfry w nawiasach oznaczają numery artykułów, które ukazały się jako odbitki specjalne Serii A. Technicznych Publikacji International Tin Research and Development Council.

1. *U. R. Evans*, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection* (Arnold, 1937) p. 2.
2. *R. Kerr*, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1935, 54, 217 T. (19).
3. *S. Brenner*, *Tech. Pub. Int. Tin. Res. and Dev. Council*, Series D, Nr. 2, 1935.
4. *T. P. Hoar* *J. Inst. Met.*, 1934, 55, 135. (4).
5. *J. M. Bryan*, *Report of Food Investigation Board*, 1935, 31, 1331. (24).
7. *W. E. Hoare*, *Proc. Swansea Tech. Coll. Met. Soc.*, Dec. 1934. (14).
8. *S. G. Clarke*, *Analyst*, 1934, 59, 525 (12).
9. *D. J. Macnaughtan*, *S. G. Clarke* and *J. C. Prytherch*, *J. Iron and Steel Inst.*, 1932, 125, 159. (7).
10. *A. W. Hothersall* and *W. N. Bradshaw*, *J. Iron and Steel Inst.*, 1936, 133, 225 P. (37).
11. *W. E. Hoare* and *B. Chalmers*, *J. Iron and Steel Inst.*, 1935, 132, 135, (21).
12. *A. W. Hothersall* and *J. C. Prytherch*, *J. Iron and Steel Inst.*, 1936, 133, 205 P. (38).
13. *F. Peter* and *G. Le Gal*, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1935, 9, 289.
14. *T. N. Morris*, *Report of Food Investigation Board*, 1931, P. 183.
15. *T. P. Hoar* and *D. Havenhand*, *J. Iron and Steel Inst.*, 1936, 133, 235 P. (36).
16. *U. R. Evans*, *J. Inst. Met.*, 1928, 40, 99.
17. *C. L. Mantell* and *W. G. King*, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1927, 52, 435.
18. *E. F. Kohman* and *N. A. Sandborn*, *Ind. Eng. Chem.*, 1928, 20, 76.
19. *R. H. Lueck* and *H. T. Blair*, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1928, 54, 257.
20. *T. N. Morris* and *J. M. Bryan*, *Food Investigation Board*, *Special Report* Nr. 40, 1931; *Special Report* Nr. 44, 1936.
21. *T. P. Hoar*, *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 472. (5).
22. *S. C. Britton*, *T. P. Hoar* and *U. R. Evans*, *J. Iron and Steel Inst.*, 1932, 126, 365.
23. *B. C. Goss*, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1917, 9, 144.
24. *C. E. Beynon* and *C. J. Leadbeater*, *Tech. Pub. Int. Tin. Res. and Dev. Council*, Series D, Nr. 1, 1935.
25. *C. J. Jackson*, *G. R. Howat* and *T. P. Hoar*, *J. Dairy Res.*, 1936, 7, 284, (49).
26. *E. J. Daniels*, *J. Inst. Met.*, 1936, 58, 199. (33).
27. *W. D. Jones*, *J. Inst. Met.*, 1936, 58, 193. (32).
28. *A. W. Hothersall*, *S. G. Clarke* and *D. J. Macnaughtan*, *J. Electrodep. Techn. Soc.*, 1934, 9, 101 (1).
29. *R. G. Monk* and *H. J. T. Ellingham*, *Trans Faraday Soc.*, 1935, 31, 1460. (25).
30. *S. Baier* and *D. J. Macnaughtan*, *J. Electrodep. Tech. Soc.*, 1936, 11, 1. (27).
31. *C. Béchar*, *J. Electrodep. Tech. Soc.*, 1936, 11, 15, (28).
32. *D. J. Macnaughtan*, *B. P.* 417, 411. (1933).
33. *A. W. Hothersall* and *W. N. Bradshaw*, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1935, 54, 320 T. (22).
34. *D. J. Macnaughtan*, *W. H. Tait*, and *S. Baier*, *J. Electrodep. Tech. Soc.*, 1937, 12, 54. (52).
35. *D. J. Macnaughtan* and *J. C. Prytherch*, *J. Electrodep. Tech. Soc.*, 1937, 12, 65. (52).
36. *R. Kerr* and *D. J. Macnaughtan*, *J. Electrodep. Tech. Soc.*, 1937, 12, 19. (48).

Dr. mgr. J. KAMECKI

620.193:669.71

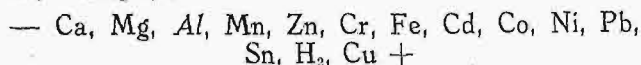
Metody ochrony aluminium i jego stopów przed korozją

Jednym z najważniejszych przedstawicieli metali lekkich jest bezwątpienia aluminium. To stanowisko zawdzięcza aluminium swej lekkości, zdolności wytwarzania z innymi metalami stopów o cennych własnościach i odporności na korozję atmosferyczną, oraz temu, że występuje w dużych ilościach prawie wszędzie, jakkolwiek

przeważnie w związkach trudnych do przerobienia (np. glinokrzemiany).

Charakterystyczną cechą aluminium jest jego odporność na atmosferyczne czynniki korozyjne, co jest tym bardziej uderzające, że powinowactwo chemiczne aluminium do tlenu jest bardzo wielkie, i że należy on do metali silnie elektroujemnych.

Według *Kremanna i Müllera* (1) szereg napięciowy metali w sąsiedztwie aluminium przedstawia się następująco:



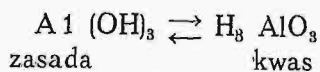
Pomimo tego aluminium na powietrzu prawie nie ulega zmianie i również w elektrolitach zachowuje się jako metal bardziej elektrododatni, niż to odpowiada faktycznemu jego położeniu w wyżej podanym szeregu napięciowym. To swoje zachowanie się zawdzięcza aluminium cieniutkiej, lecz mimo to zbitej i ciągłej warstwie tlenku, która wytwarza się natychmiast na jego powierzchni w obecności tlenu. Grubość tej warstewki nie przekracza zresztą $0,01 \mu$ (2) i nawet w temp. 600° po 60—80 godz. osiąga zaledwie $0,2 \mu$ (3). Podobne zachowanie wykazują Cu, Pb, Cd, Zn w przeciwieństwie do Fe, które w wilgotnym powietrzu pokrywa się luźną warstwą tlenku (rdza), nie chroniącą przed dalszą korozją.

Najbardziej przeto naturalnymi i celowymi metodami ochrony aluminium przed korozją będą te, które dążą do wzmocnienia naturalnej powłoki tlenkowej. Na dalszym planie pozostają metody powlekania galwanicznego aluminium innymi szlachetniejszymi metalami.

Przejdziemy teraz do krótkiego opisu poszczególnych metod. Wytwarzanie i wzmacnianie warstwy tlenkowej można przeprowadzić na drodze bądź czysto chemicznej, bądź, co znajduje obecnie największe zastosowanie, na drodze elektrochemicznego utleniania.

Otrzymywanie powłok ochronnych na drodze chemicznej.

Wspólną cechą metod chemicznych jest zaatakowanie powierzchniowe metalu, wytrącenie rozpuszczonego aluminium w postaci wodorotlenku aluminium na metalu i częściowe odwodnienie tego ostatniego, zwykle działaniem podwyższonej temperatury. Często wytrącenie $\text{Al}(\text{OH})_3$ następuje w obecności innych związków, które wchodzi w skład warstwy strąconej, zmieniając jej własności fizyczne i chemiczne. Metod, które prowadzą do tego celu, opracowano bardzo dużo. Z preparatów chemicznych służą do tego celu w zasadzie wszystkie, które zdolne są do częściowego nagryzania aluminium. Stosuje się więc kwasy (np. HCl , HNO_3 , fosforowy i t. d.), zasady (ewentualnie z dodatkiem środków utleniających), węglany, fosforany, krzemiany (w wypadku tych dwóch ostatnich soli powstają oczywiście warstwy fosforanów względnie krzemianów aluminium, a nie tlenku), stopione sole i niektóre połączenia organiczne. Ten bogaty wybór środków nagryzających Al stoi w związku z amfoterycznym charakterem wodorotlenku aluminium, który względem silnych kwasów może reagować jako słaba zasada, a względem mocnych zasad jako słaby kwas:



Dla ilustracji opiszemy niektóre z metod, które znalazły szersze zastosowanie. W Niemczech stosuje się przede wszystkim metody *Jirotki* oraz t. z. „zmodyfikowaną metodę *Baura i Vogla*” (MBV —

Verfahren). Wspólną cechą metod *Jirotki* stanowi uzyskanie warstewki tlenku aluminium zawierającej metale ciężkie, względnie ich tlenki. Takie mieszane warstwy uzyskuje się przez zanurzenie aluminium, względnie jego stopu, np. do rozcieńczonego kwasu azotowego, zawierającego do 0,5% soli cynku, chromu, niklu, kobaltu czy miedzi. Zależnie od kationu dodanej soli uzyskuje się powłoki o różnej barwie i własnościach wskutek obecności obcego metalu okładowanego w warstwie tlenkowej. Przez równoczesne użycie środków utleniających uzyskuje się mieszane warstwy tlenku aluminium i tlenków dodanego ciężkiego metalu. Podobne zabiegi można przeprowadzić w gorącym środowisku alkalicznym. „Zmodyfikowana metoda *Baura i Vogla*” polega na zanurzeniu przedmiotu na okres 3 do 5 minut do gorącego roztworu 5% węglanu sodowego i 1,5% chromianu sodu (Ansiede-verfahren). Tak uzyskana powłoka składa się z mieszaniny tlenków aluminium i chromu.

Otrzymane na drodze chemicznej powłoki odznaczają się dobrą przyczepnością i nadają aluminium zwiększoną odporność na korozję, chociaż są stosunkowo miękkie i nieodporne na silne czynniki korodujące, jak kwasy i zasady nieorganiczne. Chronione takimi powłokami aluminium znajduje zastosowanie w przemyśle konserw jarzynowych, w przemyśle spożywczym, fotograficznym, do dalszego pokrywania metalami, lakierami ochronnymi i t. d.

Bez porównania większe znaczenie posiadają metody oparte na pokrywaniu aluminium tlenkiem na drodze utleniania anodowego.

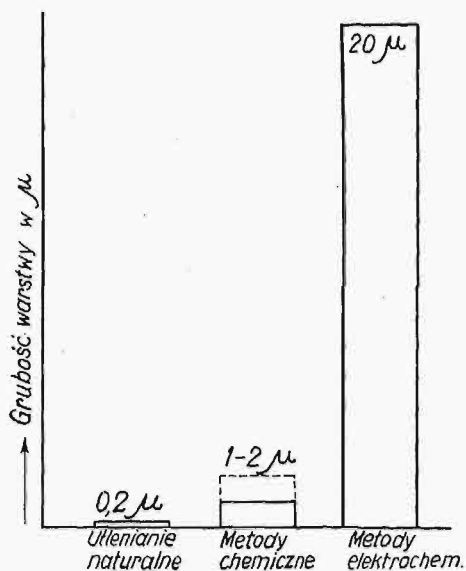
Uzyskiwanie powłok tlenkowych metodami elektrochemicznymi.

Zanim przystąpię do opisu właściwych metod, omówię pokrótce zjawiska, które doprowadziły do ich wykrycia.

Już oddawna zwrócono uwagę na ciekawe zachowanie aluminium włączonego w obieg prądu, jako anoda. W tych warunkach nateżenie prądu szybko spada i wytworzenie prądu wymaga coraz wyższych napięć. W kierunku przeciwnym (aluminium katoda) natomiast przepływ prądu zachodzi stosunkowo łatwo i przy napięciu nieporównanie mniejszym. Tę asymetrię zachowania się elektrody aluminiowej przypisano warstwie tlenku aluminium, która wytwarza się na metalu w procesie utleniania anodowego. Zjawisko to znalazło przede wszystkim zastosowanie do prostowania prądów zmiennych (najczęściej taki prostownik składa się z elektrody aluminiowej i żelaznej, zanurzonych w cieczy słabo alkalicznej, np. węglanie sodowym, boranie sodu i t. d.). Później dopiero zwrócono uwagę, że warstwy tlenkowe na anodzie aluminiowej mogą osiągać znaczne grubości i zyskiwać korzystne własności. Można przy tym stosować zarówno prąd stały, jak i zmienny. Stosunek grubości warstw tlenkowych, otrzymanych jak opisano wyżej, do warstw otrzymanych na drodze chemicznej obrazuje najlepiej rys. 1.

Poza różnicą grubości występuje jeszcze jedna ogromnie ważna cecha, ważna zarówno dla praktycznego zastosowania, jak i zrozumienia powsta-

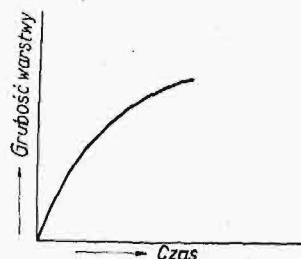
wania takich warstw. Otóż warstwy tlenkowe otrzymane drogą utleniania anodowego są porowate, podczas gdy powłoki otrzymane metodami chemicznymi są jednolite. Ta porowatość warstwy tlenkowej jest właśnie powodem możliwości uży-



Rys. 1. Grubość naturalnej powłoki tlenku aluminium wytwarzanej na drodze chemicznej i elektrochemicznej wg Nückela.

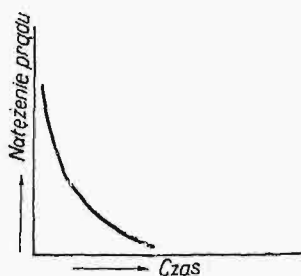
skiwania grubych powłok tlenkowych, gdyż elektrolit może docierać do metalu i dalej go utleniać. Oczywiście, ze wzrostem grubości warstwy kanałiki stają się coraz węższe i dłuższe, opór powłoki tlenkowej rośnie, przeto natężenie prądu (przy stałym napięciu zewnętrznym spada (rys. 2), co

Rys. 2. Zależność natężenia prądu od czasu podczas formowania warstwy tlenowej.



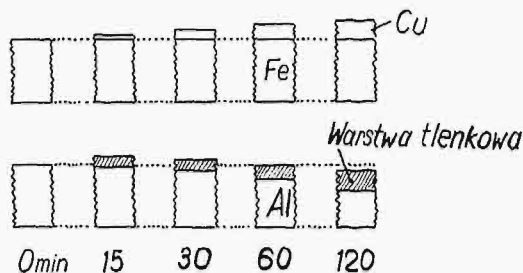
pociąga za sobą coraz wolniejsze narastanie powłoki tlenkowej (rys. 3).

Rys. 3. Krzywa zależności grubości powłoki od czasu (przy stałym napięciu).



Sam mechanizm powstawania grubej warstwy porowatej nie jest jeszcze zupełnie jasny. Według poglądów Biretta (4) warstwa tlenkowa może być w miejscach o dużej aktywności (granice ziarn) ponownie rozpuszczana. Przez te przerwy (szczeliny) może zachodzić dalsze utlenianie elektrolityczne nie tylko w miejscu odsłoniętym, lecz również i równomiernie na boki, tak, że cała warstwa tlenkowa narasta dalej w głąb.

Na fakt częściowego rozpuszczania warstwy tlenkowej wskazuje przebieg narastania warstwy tlenkowej przedstawiony za *Elsnerem* (5) na rys. 4, gdzie dla porównania wykreślono również przebieg narastania warstwy metalu przy powlekanii galwanicznym innym metalem. Narastanie warstwy tlenkowej odbywa się zatem w głąb w przeciwieństwie do narastania warstwy metalu przy powlekanii katodowym. Następnie warstwa tlenkowa w danych warunkach elektrolizy (elektrolit, natężenie prądu, chłodzenie i t. d.) nie może przekroczyć pewnej grubości, gdyż przeszkadza temu rozpuszczanie powłoki przez elektrolit. Podwyższenie natężenia prądu (przy odpowiednio prowadzonym chłodzeniu może oczywiście prowadzić



Rys. 4. Narastanie warstwy miedzi przy galwanicznym miedziowaniu żelaza (wyżej) i powstawanie warstwy tlenkowej w procesie utleniania anodowego (niżej).

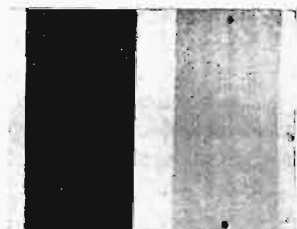
do otrzymania grubszych warstw (100 μ i więcej). Jednak zbyt grubych warstw nie opłaca się otrzymywać, gdyż po pierwsze nie dają one specjalnych korzyści, a po drugie otrzymanie ich zużywa ilości prądu, nieproporcjonalne do korzyści. Im bowiem warstwa grubsza, tym jej opór większy i tym większe są straty prądu wskutek jego zmiany na ciepło. Ciepło produkowane w czasie przepływu prądu, o ile z jednej strony wiąże się z stratą energii elektrycznej, o tyle z drugiej strony jest b. ważnym czynnikiem nadającym cenne zalety pokrywie tlenkowej. W pierwszej fazie elektrolizy ulega aluminium rozpuszczeniu na odpowiednie sole, które hydrolizują i wydzielają na metalu warstwę wodorotlenku aluminium silnie uwodnioną, to prowadzi do zwiększenia oporu, a zatem do częściowej zamiany energii elektrycznej na ciepło, które odwadnia miękki wodorotlenek, przemieniając go na zbity i twardy tlenek aluminium, zbliżony twardością do korundu.

Co do praktycznego przeprowadzenia procesu, który w Niemczech nosi ogólną nazwę sposobu eloksalowego (Elo-al-verfahren), a poza granicami Niemiec „Alumilite”, to uwzględniając powyższe uwagi musimy wykluczyć związki, które łatwo rozpuszczają tlenek aluminium (np. alkalia) oraz środki silnie utleniające chemicznie (np. HNO_3), które same wytwarzają na metalu zbitą, jednolitą powłokę. Również nie nadają się chlorki, gdyż na anodzie powstaje chlor, który rozpuszcza zarówno tlenek aluminium, jak i sam metal. Z pozostałych związków, ze względów praktycznych, największe zastosowanie znalazły kwas siarkowy, chromowy i szczawiowy. Zależnie od wyboru elektrolitu i warunków elektrolizy otrzymujemy powłoki o różnych własnościach. Dla ilustracji przytaczam parę danych zapożyczonych od *Fischera*

(6). Powłoki przezroczyste, podobne do szkła, specjalnie nadające się do farbowania, uzyskuje się przy pomocy kwasu siarkowego, stosując prąd stały o napięciu 15 do 18 Volt, o gęstości 1,5 Amp/dm² w temp. 20—22° C przez 20 do 40 min. Elektroliza przeprowadzona w roztworach kwasu szczawowego prądem stałym o napięciu 60 Volt, 1,4 Amp/dm², w temp. 18—22° C daje żółte powłoki na aluminium, niebiesko-zielone na stopie aluminium z miedzią. Powłoki te są twarde i odporne na kwasy. Elektroliza prądem zmiennym o napięciu 40 Volt, do 3 Amp/dm² w temp. 35° C w kwasie szczawowym daje powłoki podobne do szkła i nadające się do celów dekoracyjnych. Prąd stały o napięciu 20—30 Volt, 2 Amp/dm² w temp. 20° C wytwarza przy pomocy kwasu chromowego warstwy nadające się do fotografii (Seo Foto).

Poza tym sporadycznie stosuje się kwas fosforowy, węglany, krzemiany, chromiany i inne.

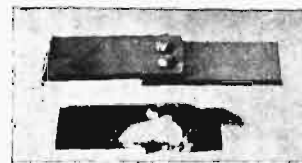
Nieprzyjemne komplikacje i trudności powstają czasem w tej metodzie przy eloksalowaniu niektórych stopów aluminium, zwłaszcza stopów z miedzią lub aluminium. Przez odpowiednie prowadzenie procesu i dobór elektrolitu można jednak i w tych wypadkach uzyskać zadowalające wyniki. Często jednak nie udaje się uzyskać pięknej barwy czystego aluminium i otrzymuje się powłoki mniej lub więcej ciemne wskutek wydzielenia się w warstwie tlenku aluminium związków obcych pierwiastków (rys. 5).



Rys. 5. Warstwy tlenkowe na hydronalium (ciemne) i na aluminium (jasne). Wg. Biretta.



Rys. 6. Wpływ wygrzewania na stop aluminium z krzemem (0,8%). Wg. Biretta.



Rys. 7. Wynik eloksalowania na nitowaniu wykonanym poprawnie i źle. Wg. Biretta.

Wpływ na barwę wywiera również poprzednia historia stopu, np. ogrzewanie stopu aluminium z krzemem powoduje wydzielenie wolnego krzemu. Tak zmieniony stop zabarwia się o wiele ciemniej, niż stop zawierający krzem rozpuszczony (rys. 6).

Bardzo niebezpieczne w stopach są miejscowe nagromadzenia obcych metali, gdyż te mogą prowadzić do silnych miejscowych nagryzień. Czasem pomaga poprzednie rozpuszczenie warstwy zewnętrznej stopu w kwasach lub elektrolityczne usunięcie obcych metali z powierzchni stopu. Trudne jest również postępowanie z aluminium czy jego stopem stykającym się z miedzią lub innym metalem. W takich wypadkach musi się z reguły stosować odpowiednie pokrycie obcego metalu. Jeżeli konieczne jest nitowanie, to najlepiej używać nitów z tego samego metalu. Nitowanie poprawnie wykonane nadaje się zupełnie dobrze do eloksalowania (rys. 7).

Po elektrolizie porowata warstwa tlenkowa musi być poddana odpowiedniej obróbce. Zależnie od przeznaczenia stosuje się: 1) zwężenie kanalików, 2) zapełnienie ich a) barwikami, b) substancjami

łymi. Omówię teraz przynajmniej w paru słowach wykonanie tych operacji.

Zwężenie kanalików udaje się łatwo przez wystawienie powłok tlenkowych na działanie pary wodnej lub gorącej wody. Zachodzi tu proces częściowego powrotnego uwodnienia. Tlenek aluminium powiększa swoją objętość, przez co zwęża kanaliki. Twardość powłoki ulega przy tym małej zmianie.

Przez odpowiedni dobór warunków elektrolizy można uzyskać warstwy tlenku o silnych własnościach adsorbcyjnych. Przez zanurzenie do roztworu barwika ograniczonego uzyskujemy trwałe zafarbowanie warstwy tlenkowej, często tym trwalsze, że zachodzi między tlenkiem aluminium a barwikiem reakcja chemiczna, której produktem jest powstanie barwnej laki. Barwiki zasadowe nadają się również do farbowania powłok tlenkowych po ich uprzednim zaprawieniu fosforanem sodu, amonu, dwuchromianem i t. d. Po zafarbowaniu kanalików stosuje się wyżej opisane działanie parą wodną celem zamknięcia.

Zabarwianie substancjami nieorganicznymi udaje się najlepiej przez wtrącanie wewnątrz warstwy tlenkowej odpowiedniego ciała barwnego (np. nasycy się powłokę tlenkową octanem ołowiu i zanurza w chromianie potasu; wytwarza się wtedy żółty chromian ołowiu, który barwi i zarazem zapełnia kanaliki). Z substancji organicznych służą do zamykania kanalików tłuszcze, oleje, parafina i t. d.

Do celów elektrotechnicznych wymaga się warstw eloksalowych o możliwie małym przewodnictwie—uzyskuje się to przez ogrzewanie (utrata wody) i napełnienie lakierami nieprzewodzącymi.

Te cenne własności warstw eloksalowych, niezwykła odporność na ścieranie, twardość, zdolność łatwego zabarwiania i napajania spowodowały, że aluminium i jego stopy, pokryte powłokami tlenkowymi, znalazły szerokie zastosowanie. W szczególności stosuje się je do budowy części aparatów i maszyn, uchwytów, osi, łożysk, tłoków, chłodzi, części samochodów samolotów i t. d. W gospodarstwie i życiu codziennym do przyrządów gospodarczych, sportowych, pudełek, cygarniczek i t. d. i t. d.

Na zakończenie należy wspomnieć o zastosowaniu aluminium pokrytego powłoką tlenkową do fotografii. Metoda „Seo-Foto” polega na wypełnieniu kanalików emulsją światłoczułą, co pozwala następnie uzyskiwać odbitki fotograficzne w sposób zupełnie podobny, jak przy pomocy papieru fotograficznego. Takie fotografie na podkładzie metalicznym i zawierające zawiesinę srebra w warstwie tlenku aluminium posiadają ogromną

trwałość i wytrzymują ogrzewanie nawet do temperatury topienia aluminium (rys. 8).



Rys. 8. Fotografia Seo Foto przed ogrzewaniem i po stopieniu aluminium (na prawo). Wg. Nückela.

Ten sposób postępowania znalazł zastosowanie do wyrobów tarcz zegarów, odbitek cennych dokumentów, wyrobu przedmiotów ozdobnych i t. d.

Powlekanie aluminium i jego stopów innymi metalami.

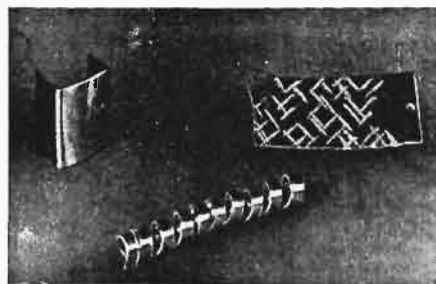
Przejdę teraz do opisu pokrywania aluminium i jego stopów powłokami metalicznymi.

Ze sposobów, które do tego prowadzą największe zastosowanie znalazła metoda nawalcowywania blach czystego aluminium, względnie stopu aluminium uboższego w miedź (platerowanie). W ten sposób łączy się korzystne mechaniczne własności stopu z dobrymi własnościami przeciwkorozyjnymi czystego aluminium. Warstwa czystego metalu (99,98% Al) zwykle nie przekracza 2 do 5% całej grubości płyty, dzięki czemu koszty nie są zbyt duże (czyste aluminium jest materiałem kosztownym!). W praktyce wykonywa się taką czynność następująco: do formy żelaznej wyłożonej płytami czystego aluminium wlewa się stopiony stop aluminium lub aluminium techniczne. Temperatura odlewu powinna być tak dobrana, aby nastąpiło tylko częściowe, powierzchniowe stopienie materiału platerującego. Po ostygnięciu następuje walcowanie i ewentualnie dalsza obróbka termiczna lub mechaniczna. Czasem celem przeszkodzenia dyfuzji stosuje się między powłokę platerującą a metal osłonięty warstwę innego metalu lub nawet tlenku aluminium.

Pokrywanie aluminium lub jego stopów na drodze chemicznej (przez zanurzenie bez udziału prądu) znajduje niewielkie zastosowanie ze względu na cienkość tak otrzymanych warstw i małą ich odporność. O wiele większe natomiast zastosowanie znalazło pokrywanie aluminium i jego stopów na drodze elektrolizy. Początkowo napotkano tu na znaczne trudności, które w wypadku innych metali występowały w stopniu o wiele mniejszym. Jedną z najpoważniejszych jest łatwa samoutlenialność aluminium i następnie związana z tym trudność uzyskania powierzchni czystego metalu. Wskutek swego położenia w szeregu napięciowym metali aluminium może wytrącać inne metale w stanie gąbczastym już z początkiem elektrolizy. Poza tym aluminium posiada słabą tendencję do tworzenia stopów w niskiej temperaturze, zwłaszcza z Ni. Zanieczyszczenia aluminium stają się łatwo powodem powstawania luk w powłoce, które prowadzą szybko do zniszczenia metalu w ogniwie, które w takim razie się wytwarza — aluminium (elektrolit) metal pokrywy — Al jest prawie zawsze

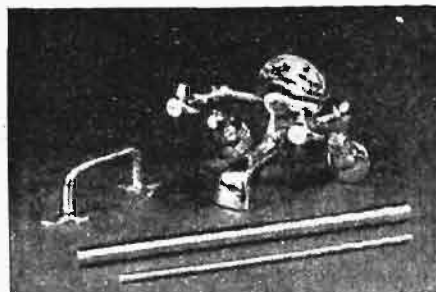
anodą i przechodzi do roztworu. Przykre niespodzianki mogą również spowodować napięcia w powłoce galwanicznie naniesionej, względnie różnica współczynników rozszerzalności aluminium i metalu pokrywającego. Te trudności udało się opłacać i przy zachowaniu odpowiednich ostrożności uzyskuje się trwałe i odporne powłoki (rys. 9, 10, 11).

Przebieg postępowania przedstawia się w zasadzie następująco: 1) odtłuszczenie, najczęściej rozpuszczalnikiem organicznym, np. benzyną, czterochlorkiem węgla i t. p., — z odczynników nieorganicznych używa się kwasu fluorowodorowego



Rys. 9. Próby wytrzymałości powłok galwanicznych na aluminium. Wg. Biretta.

lub mieszaniny $H_2F_2 + HNO_3$; czasem stosuje się odtłuszczenie elektrochemiczne. 2) Następną czynnością jest uzyskanie warstwy pośredniej, która



Rys. 10. Pochromowane kurki, uchwyt i rurki z lekkiego metalu. Wg. Biretta.

by pozwoliła związać trwale warstwę obcego metalu z aluminium. Do tego celu prowadzą metody: a) mechaniczne zmatowanie (zbrzdżenie) po-



Rys. 11. Pochromowane przyrządy gospodarki domowej. Wg. Biretta.

wierzchni, np. działaniem dmuchawy piaskowej, albo b) traktowanie kwasami czy zasadami, lub c) wymiana elektrochemiczna z innym metalem (przez zanurzenie do roztworu soli obcego metalu), który z jednej strony chroni aluminium przed

utlenieniem, zanim dojdzie do utworzenia na aluminium warstwy galwanicznego osadu, a zarazem stanowi warstwę pośrednią, lub d) polegające na wzmocnieniu naturalnej warstewki tlenkowej, tak że może służyć do zazębienia się obcego metalu (Elytal—Verfahren). 3) Pokrycie szlachetniejszym metalem.

Do pokrywania stosuje się najczęściej sole cynku, kadmu, niklu, miedzi i chromu.

W ten sposób przedstawiają się w zarysie metody walki z korozją aluminium i jego stopów, oraz sposoby uszlachetniania ich powierzchni. Na zakończenie dodam jeszcze parę uwag o obecnym znaczeniu aluminium.

Problem aluminium jest związany organicznie z rozmieszczeniem rud metali na kuli ziemskiej. Cenne metale jak Cu, Ni, Cr, Sn, występują w znacznie większych ilościach tylko w nielicznych miejscach skorupy ziemskiej. Aluminium natomiast występuje prawie wszędzie, jakkolwiek, jak już wspominałem, często w formie trudnej do przeróbki (glinokrzemiany). Hasła samowystarczalności i obrony kraju, potrzeba lekkich tworzyw metalicznych, pałaca w nowoczesnej technice, zmusza jednak do pokonania tej trudności i wysuwa alumi-

nium na pierwsze miejsce poza żelazem. Od kilku lat kwestia aluminium wysunęła się na pierwszy plan, szczególnie w Niemczech, gdzie też w tym kierunku zrobiono wiele. Polska znajduje się co do zapasu i rodzaju swoich rud w podobnym jeżeli nie gorszym położeniu, stąd problem aluminium, metalu niezastąpionego w dziedzinie lekkich metali a zdolnego z powodzeniem zastępować niektóre ciężkie metale, nabiera i u nas na wadze i znaczeniu.

L I T E R A T U R A.

1. *Kremann u. Müller*, „Elektromotorische Kräfte“, część 1. Leipzig 1930 str. 785.
2. *A. de Biran*, Rev. l'aluminium 6, 777, 1929.
3. *N. B. Pilling a. R. E. Bedworth*, J. Inst. Met. 29, 629, 1923.
4. *W. Birett*, Korr. u. Metallsch. 12, 21, 1936.
5. *G. Elssner*, Chem. Ztg. 59, 213 i 235, 1935.
6. *Fischer*, „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“ VIII Aufl. Berlin 1936, Teil 35 A Liefg. 3, str. 453.
7. *Nüchel*, Korr. u. Metallsch., 12, 283, 1936.

Obszerne i źródłowe zestawienie literatury do sierpnia 1935 r. znajduje się w wyżej cytowanym Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.

WIADOMOŚCI TECHNICZNE.

Samoczynne pneumatyki.

Upłynęło niemal sto lat od chwili, gdy *Thompson* pierwszy opasał koła swego pojazdu napełnionymi powietrzem kółkami, obszytymi w skórzanym pokrowcu, stosując je jako pneumatyki. Od tego czasu przeprowadzono wiele zmian i udoskonaleń w budowie ogumień kół, które jednak zawsze obracały się dokoła wzmiankowanej zasady, bądź też dokoła zupełnie niezależnie przeprowadzonych doświadczeń lekarza weterynarii z Belfastu, *J. B. Dunlopa*. Rozwój jednak i udoskonalenie w tej dziedzinie bynajmniej nie są jeszcze zakończone, uzyskanie zaś prawa obywatelstwa przez obecne pneumatyki jest zdobyczą niedawną, jak to widać ze sprawozdań brytyjskiej „Rubber Growers' Association”.

Wprowadzenie jednak pneumatyków nie jest bynajmniej idealnym rozwiązaniem zagadnienia. Wiadomo powszechnie, jak łatwo podlegają one uszkodzeniom od małego gwoździa lub wskutek wady samego materiału, nie wspominając już o całkowitym braku odporności na uderzenie pocisku. Dla potrzeb zaś wojskowych, jak również — dla straży pożarnej, pojazdów sanitarnych i t. p., niezbędne są obręcze gumowe bez opon i kół — takie, które dawały by gwarancję niezawodności w każdej chwili.

Z uwagi na wzmiankowaną łatwą uszkodzalność pneumatyków, próbowano wiele najrozmaitszych sposobów samoczynnego zaklejania czy zamykania przedziurawień; wszystkie one jednak dawały względnie zadowalające wyniki jedynie przy bardzo małych uszkodzeniach, nigdy jednak, gdy trzeba było naprawiać opony poszarpane np. pociskiem działowym.

Podobnie wypróbowano również własności obręczy z gum pełnych. Nie posiadają one istotnie opon, a więc ich ujemnych stron, są jednak niedogodne, gdyż nie zawsze odpowiadają celowi. Mianowicie zdolność tłumienia wstrząsów jest nieznaczna, a z drugiej strony, przy nieco dłuższym ruchu pojazdu, zwłaszcza ciężkiego, nagrzewają się i wskutek tego zużywają znacznie szybciej.

Całkowicie nienadającymi się do użytku są obręcze, składające się z gumy porowatej lub z komorami powietrznymi wewnątrz. Przeprowadzono wiele prób z gumami, wykonanymi w ten sposób, że posiadały one wewnątrz puste komory, które napełniano powietrzem pod ciśnieniem, po czym zaklejano hermetycznie. Przy użytkowaniu jednak gumy takie rozgrzewały się, ciśnienie powietrza w komorach ogromnie wzrastało i wskutek tego guma traciła sprężystość i twardniała; w razie uszkodzenia takiej gumy pociskiem, komory zostały porozrywane, powietrze z nich uciekało i obręcz stawała się niezdatna do użytku.

Zupełnie odmienną nową drogą poszedł wynalazca obręczy gumowych *Cellastic*, który usunął całkowicie wszystkie zasadnicze braki omawianych wyżej obręczy. Zbudował on mianowicie obręcze gumowe, posiadające wewnątrz cały układ komór powietrznych, które jednak mają stałe połączenie z powietrzem zewnętrznym — atmosferycznym. Uginanie się, czyli „miętkość” takich obręczy, można modyfikować dowolnie w bardzo szerokich granicach, przez odpowiedni, właściwy układ tych przestrzeni powietrznych w czasie fabrykacji obręczy.

Konstrukcja obręczy *Cellastic* jest zasadniczo stosunkowo prosta. Wewnątrz pełnej gumy znajduje się układ komór, biegnących promieniowo od osi koła oddzielonych jedna od drugiej ściankami przegradzającymi, lecz połączonych razem ze sobą za pomocą odpowiednich otworów w ściankach. Otwory te tworzą wspólny dla wszystkich komór kanał, ciągnący się jednokładnie do właściwej obręczy samego koła; przez otwory w tej obręczy powietrze, znajdujące się w kanale, a więc i we wszystkich komorach, jest połączone z powietrzem zewnętrznym.

Z takiej konstrukcji wynika działanie tych obręczy, również proste, a tak pomysłowo i całkowicie usuwające wszystkie dotychczasowe braki. Gdy koło toczy się po ziemi, to komory wewnątrz obręczy podlegają kolejno ścisnieniu, wskutek czego powietrze z nich zostaje wyciśnięte nazewnątrz; w następnym momencie, gdy ciśnienie ustaje, komora wraca do swego pierwotnego kształtu i zasysa powietrze z zewnątrz. Dzięki takiemu procesowi „oddychania” powietrze w komorach wciąż się zmienia, a komory i cała obręcz są

chłodzone. Ochładzanie to jest tak silne, że można wyczuć je gołą ręką. Jeśli np. w samochodzie założyć obydwie lewe koła z obręczami gumowymi pełnymi, a oba prawe z *Cellastic*, to po paru godzinach jazdy, gołą ręką poczuje się, iż pełne gumy są rozgrzane, a *Cellastic* zupełnie chłodne. Nie ma potrzeby mówić, jak dodatnio wpływa chłodzenie gum na ich trwałość.

Stosując rozmaite formy i wielkości oraz układy komór powietrznych, można wyrabiać obręcze *Cellastic* odpowiednie pod względem sprężystości dla różnych celów; miększe np. do rowerów, twardsze do samochodów osobowych, ciężarowych i pojazdów dla wszelkich celów wojskowych. Zakładanie tych obręczy odbywa się ręcznie w rowerach, a przy pomocy odpowiedniego przyrządu — w samochodach.

Na Zachodzie obręcze *Cellastic* są stosowane chętnie i coraz częściej nie tylko przez osoby prywatne, instytucje i t. p., lecz nawet przez niektóre armie. Jedna z armij, poza innymi pojazdami, zdecydowała się po wyczerpujących próbach, na zaopatrzenie w takie obręcze 20 mm dział polowych. Naturalnie obręczom tym nadano specjalny profil, odpowiednio szerszy od zwykłego, aby zapobiedz zapadaniu i grzęźnięciu dział w miękkim gruncie.

Wreszcie jedną z najważniejszych zalet tych obręczy jest ich niemal całkowita nieczułość na uszkodzenia, przedziurawienia i t. p.

Mając na widoku użycie ich dla armij, robiono szereg prób i doświadczeń szczególnie z przestrzeliwaniem ich, zarówno z karabinów, jak i mniejszymi pociskami działowymi.

Przeprowadzający te doświadczenia z właściwymi czynnikami wojskowymi, Dr. B. Gervez z Zurychu, podaje wyniki, ilustrując je fotografiami. Tak np. na jednej z fotografii otwór od pocisku karabinowego, wskazany wciśniętą weń wykałaczką, po wystrzale trudny był do odnalezienia, ponieważ guma, dzięki sprężystości, zamknęła go sama jak najściślej. Podobnie zachowała się guma przy przestrzale pociskiem kalibru 20 mm: otwór automatycznie zaciągnął się tak silnie, że z trudem dało się weń wcisnąć ołówek. Wreszcie, obręcz rozerwana do połowy szerokości wybuchem granatu, była nadal całkowicie zdalna do użytku. Ani zaś opisane przestarzały, ani rozerwanie granatem nie mają żadnego wpływu na własności pneumatyczne tych obręczy, gdyż, jak widzieliśmy, konstrukcja ich nie wymaga zamknięcia znajdującego się w nich sprężonego powietrza.

(*Cellastic-Reifen* mit offenen Luftkammern. Milit. Mitteilungen, lipiec 1937).

Ch.

Obecne i przyszłe materiały pędne i ich źródła.

Kwestia dostatecznego zaopatrzenia w materiały pędne dla silników spalinowych stanowi dziś troskę wszystkich krajów na świecie. Rozwój pojazdów silnikowych i potrzeby przemysłu czynią z niej ważne zagadnienie gospodarcze, gwałtowne zaś tempo motoryzacji armij — sprawę wkraczającą w zagadnienia obronności państwa. Wiadomo, że źródła takich materiałów, można rzec naturalnych, oraz ilości z nich uzyskiwane, już w czasie obecnym są niewystarczające. Istniejące dziś źródła najważniejszego surowca dla materiałów pędnych, ropy, rozwijane, powiększane i ew. nowo odkryte w Europie, nie będą mogły nigdy produkować jej tyle, ile sama Europa spożywa i będzie spożywała, ew. zaś przywóz z za oceanu w czasie wojny należy wykluczyć z rachunku całkowicie.

To też od szeregu lat wszczęte są i prowadzone studia nad wytwarzaniem bądź nowych źródeł, bądź nowych materiałów, bądź wreszcie namiastek. Jednym z takich źró-

deł, narazie niemal niewyczerpanym pod względem ilości i różnorodności uzyskiwanych z niego produktów na materiały pędne, jest węgiel. W zakresie tym brany pod uwagę i opracowywany jest zarówno węgiel kamienny, jak brunatny, a nawet lignit, które, już przy stosunkowo prostej obróbce — dystalowaniu czy koksowaniu, dają materiały ciekłe lub gazowe i mogą być, mniej lub więcej bezpośrednio, zużytkowane, jako materiały pędne. Tłuszcze lekkie z węgla kamiennego odgrywają poważną rolę w dziedzinie materiałów pędnych; mniej pomyslnie są warunki z tłuszczami ciężkimi, jako uboższymi znacznie w wodór. Opracowywane więc w tej dziedzinie metody idą w kierunku uszlachetniania — t. j. sztucznego wzbogacania w wodór uzyskiwany z koksu — surowców niskowartościowych i otrzymywania materiałów bogatych w wodór. W rozwoju metod dla uzyskiwania materiałów pędnych, opartych na węglu, są zainteresowane w pierwszym rzędzie państwa, które rozporządzają dużymi zasobami węgla kamiennego lub bogatego w smoly węgla brunatnego. Przede wszystkim więc Niemcy, Anglia, Belgia i Francja rozwijają wzmiankowane metody.

Drugim surowcem, nabierającym coraz większego znaczenia jest spirytus. Należy jednak tu uczynić pewne zastrzeżenie: nie można traktować spirytusu, uzyskiwanego z płodów rolnych — jako surowca, będącego w obfitości, lub tym bardziej w nadmiarze — wszędzie. W większości bowiem krajów europejskich, z wyjątkiem może Rosji, nie ma nadmiaru odpowiednich płodów rolnych; przeciwnie — w wielu krajach istnieją braki, które muszą być uzupełnione przywozem. Dopiero więc spirytus, uzyskiwany z innych surowców, może być brany w rachubę, jako surowiec do wyrobu materiałów pędnych.

Takie obfite źródło surowca do produkcji spirytusu posiada Europa w swoich lasach. Przy obecnej racjonalnej gospodarce leśnej nie grozi Europie wyczerpanie lasów i w ogóle zasobów drzewnych. Drzewo może być materiałem wyjściowym dla wyrobu spirytusu, albo bezpośrednio — przez uwodornianie samego drzewa, jako całości i następnie fermentowanie otrzymanego t. zw. cukru drzewnego, albo też przez zużytkowanie t. zw. ługów odpadowych przy produkcji celulozy. Niemcy opracowały już dwie metody uwodorniania drzewa, które aczkolwiek są jeszcze w stadium prób, rokują możliwość uzyskiwania w przyszłości bezpośrednio taniego stosunkowo spirytusu z drzewa. Z drugiej strony, w niektórych krajach Europy pędzenie spirytusu z ługów celulozowych jest tak wysoko rozwinięte, że dostarcza ono już dziś na rynki ogromne ilości spirytusu, który zużytkowywany jest wyłącznie na cele pędne; fabrykacja została w ciągu ostatnich 10 lat tak udoskonalona, że koszt wyprodukowania takiego spirytusu wynosi 1/3 do 1/4 kosztów spirytusu z płodów rolnych. Ponieważ zaś obecnie używane silniki wybuchowe można zasilać mieszkanką o zawartości 20 — 30% spirytusu, więc już stwarza on pewien czynnik samowystarczalności. Przewodzą w tym kierunku zwłaszcza Niemcy, gdzie już obecnie zużytkowuje się około 2,5 miliona hektolitrowych spirytusu na materiały pędne, w której to ilości 1/3 do 1/4 pochodzi z ługów celulozowych.

Obok spirytusu znaczną rolę w produkcji materiałów pędnych poczyna odgrywać również i alkohol metylowy. Odkąd stało się możliwe wytwarzać drogą syntetyczną i tanio z gazu wodnego i pośrednio z węgla dowolne ilości alkoholu metylowego, uzyskał on zastosowanie do materiałów pędnych, zawierających węglowodory. W Niemczech przetwarza się na materiały pędne spirytus zwykły i alkohol metylowy w stałym stosunku 85:15; we Wło-

szech proces ten stosowany jest na mniejszą skalę, lecz również stale i systematycznie.

W krajach zasobnych w drzewo istnieje jeszcze jedna możliwość zdobywania materiału pędnego. Mianowicie: przetwarzanie w materiał pędny samego drzewa bezpośrednio — tak żeby zostało ono najpierw przekształcone w gaz, a następnie gaz ten był spalany w specjalnie skonstruowanych aparatach, znajdujących się na pojazdach, jako materiał pędny. Podobnego rodzaju napędy — drzewo-gazowe — są już, aczkolwiek w ograniczonych ilościach, stosowane w pewnych krajach Europy. Posiadają one jeszcze pewne braki techniczne i jak dalekie perspektywy mogą się przed nimi otworzyć — dziś jeszcze powiedzieć nie można.

Należy wreszcie wspomnieć o próbach spożytkowania, jako materiału pędnego gazów skraplanych. Narazie badany jest gaz ziemny, gaz świetlny i t. p. Już dziś w Europie porusza się około 100 pojazdów za pomocą tych właśnie materiałów pędnych; są to jednak dopiero próby.

Jak widać z powyższego przeglądu, panuje w świecie zupełnie uzasadnione i usilne dążenie do wyrównania we własnym zakresie i wszystkimi możliwymi drogami, braków ropnych materiałów pędnych, przede wszystkim drogą tworzenia i wprowadzania nowych. Widać jednak zarazem, że bez względu na rodzaj surowców, w których poszukuje się tych materiałów, na pierwszym miejscu w przyszłości będzie materiał pędny — płynny, nawet jeżeli będzie chodziło o namiastki materiałów, zawierających węglowodory. (Na podstawie referatu, wygłoszonego na początku b. r. przez dr. *Hermana Guida* na Kongresie Unii Paneuropejskiej w Wiedniu).

BIBLIOGRAFIA

Nakładem Ministerstwa Komunikacji została wydana praca inż. *K. Pajewskiego*, p. t. **Technologia i technika malarsko-lakiernicza**.

Ze względu na wnikliwość autora przy poruszanych w książce tej zagadnieniach — tak w pierwszej części przy opisie materiałów, jak również w drugiej części — przy omawianiu techniki malarsko-lakierniczej, książkę tę świat techniczny niewątpliwie powita z zadowoleniem.

Wychodząc z założenia, że technik, chcąc wykonywać dobrze prace malarskie, winien dokładnie znać stosowane materiały, autor zwraca szczególną uwagę na najbardziej istotne cechy farb suchych, z punktu widzenia techniki malarsko-lakierniczej.

Wskazania autora mogą znaleźć wiele zastosowania również przy produkcji farb, co zapobiec może fabrykowaniu farb nieodpowiednich, jak na przykład wypuszczonej w ostatnich czasach na rynek bieli cynkowej, obciążonej lekkim szpatem i t. p.

Przy omawianiu pracy inż. *K. Pajewskiego* nie można pominąć milczeniem kilkakrotnego podkreślenia przez autora jakości i wartości produkowanych w kraju materiałów i pewnego niedającego się ukryć zapału do tych ostatnich.

Część druga książki traktująca o technice malarsko-lakierniczej odznacza się dużą znajomością rzeczy, nie tylko w teorii, lecz i w praktyce, podaje bowiem bardzo rzeczowe i oparte na doświadczeniu wskazówki, oraz dokładne opisy wszystkich zabiegów malarsko-lakierniczych. Wskazówki te odnoszą się przede wszystkim do ochrony malowanych przedmiotów, trwałości malowanej powłoki i jej dobrego

i estetycznego wyglądu, z uwzględnieniem wpływów atmosferycznych, dymów spalinowych, kurzu i t. p.

Kwintesencją pracy inż. *K. Pajewskiego* jest wytyczenie właściwego kierunku dla fabrykacji farb i lakierów, oraz podkreślenie i dokładne sprecyzowanie wymaganych warunków i cech, jakim farby winny odpowiadać.

Od warunków tych — zdaniem autora odstąpić nie wolno, jeżeli farby spełnić mają należycie cel, do jakiego są przeznaczone.

Ze względu na wskazania, nacechowane dużym doświadczeniem i wnikiem w istotę zagadnienia malarsko-lakierniczego, książkę inż. *K. Pajewskiego* można śmiało polecić jako poradnik fachowy tak dla producentów farb, jak też dla stron zainteresowanych praktycznym ich zastosowaniem.

Inż. *L. Hebdzyński*.

Poradnik stosowania reklamy. W latach ostatnich obserwujemy w Polsce bardzo silny rozwój reklamy. Wzrastające wraz z tym rozwojem trudności, związane z prowadzeniem reklamy sprawiły, że nawet w kołach fachowców reklamowych zaczęto odczuwać brak książki, któraby w jasnej formie i przejrzystym układzie podawała wszystkie wiadomości ogólne i szczegółowe informacje, niezbędne dla planowania i przeprowadzania kampanii propagandowych oraz orientowania się na rynku ogłoszeniowym.

Brak ten wypełnia świeżo wydany przez Biuro Ogłoszeń i Reklam P. A. T. „Poradnik stosowania reklamy”, opracowany pod kierunkiem dyr. *St. Zakrzewskiego*, profesora reklamy w Wyższej Szkole Dziennikarskiej.

„Poradnik” składa się z części ogólnej, poświęconej omówieniu zagadnień racjonalnej gospodarki reklamowej (*S. Z. Zakrzewski*) i kwestii podatków od reklam (*K. Czepelewski*) oraz z 8 działów specjalnych, poświęconych poszczególnym rodzajom reklamy: reklamie prasowej, reklamie bezpośredniej, plakatowej, ruchowej, wystawiennictwu, reklamie świetlnej, fotografice i filmowi reklamowemu oraz opakowaniom propagandowym.

Najważniejszy z działów reklamy — reklama prasowa — potraktowany jest też w „Poradniku” najobszerniej. W dziale tym, poza zasadniczym artykułem p. *Fr. Głowińskiego*, wicedyrektora Związku Wydawców, p. t. „Reklama prasowa i jej skuteczność”, znajdujemy: listę wydawnictw zrzeszonych w Polskim Związku Wydawców Dzienników i Czasopism, skorowidz organów ogłoszeniowych, wykaz pism ogólnie informacyjnych według miast oraz spis czasopism specjalnych, ułożonych według działów. Przy dwóch ostatnich wykazach podano bliższe informacje o wydawnictwach, jak częstość wychodzenia, rozmiar stron, cennik ogłoszeń i t. d.

Pozostałe działy zawierają szereg doskonałych opracowań, skreślonych przez wybitnych fachowców reklamy, że wymienimy tylko artykuły: „Reklama bezpośrednia” *K. Jabłowskiego* (dział II), „Afisz” *O. Langera* (dział III), „Targi i Wystawy” *S. Roppa*, „Okno wystawowe” *Z. Jabłowskiego* (dział V). Nadto każdy dział mieści obfitą treść informacyjną, jak cenniki, sprawozdania, opisy, ilustracje, wzory.

Poza omówionymi wyżej działami, „Poradnik” zawiera dział p. t. „Fachowcy i Pośrednicy Reklamowi”, obejmujący spis członków Polskiego Związku Reklamowego oraz artykuł o P. A. T.

Uzupełniają książkę: „Bibliografia reklamowa”, skorowidz ogłoszeń, wykaz wzorów i ilustracji, wreszcie wzory papieru.

Cenny materiał dla fachowców reklamy stanowi bogaty dział ogłoszeń, z których większość — ciekawie pomysłanych i doskonale wykonanych.

Piękna szata graficzna stanowi jedną jeszcze zaletę „Poradnika”, który wkrótce stanie się niewątpliwie nieodzownym „vadamecum” każdego propagandyzisty.

Zbrojenie betonu. Zwięzły podręcznik praktyczny dla techników i mistrzów budowlanych nakładem „Wspólnoty Interesów Górniczo-Hutniczych S. A.” Katowice 1937.

Mimo, iż mamy szereg cennych prac poświęconych żelbetnictwu i betonowi — to jednak pracy specjalnej traktującej wyłącznie o zbrojeniu betonu — dotychczas nie posiadaliśmy. Dla konstrukcji żelbetowej dobre zbrojenie jest tak samo ważne, jak dobry i wytrzymały beton, a może nawet i ważniejsze, gdyż od należytego rozmieszczenia, odgięcia i umocowania wkładek — w pierwszym rzędzie zależy odpowiednie współdziałanie betonu ze stalą, a co za tym idzie i wytrzymałość konstrukcji, jako całości.

W książce tej, obejmującej 125 stron druku i 75 rys. w tekście podane zostały treściwie i bardzo przejrzyście sposoby zbrojenia we wszystkich możliwych rodzajach konstrukcji żelbetowych.

Jakkolwiek wydawnictwo „Zbrojenie betonu” nosi cechy propagandowe (chodzi tu o propagandę zastosowania do zbrojenia — stali *Griffel*, wyrobu Wspólnoty Interesów Górniczo-Hutniczych S. A.), to jednak wszystkie zalecenia i przykłady autora mogą być z pożytkiem wykorzystane przy zbrojeniu żelazem okrągłym, względnie innymi gatunkami stali wysokowartościowych.

Książka ta, jeśli chodzi o tę gałąź żelbetnictwa, wypełnia pewną lukę w polskim piśmiennictwie technicznym i zostanie zapewne życzliwie przyjęta przez świat fachowy, tym bardziej, iż ma na celu wychowanie i pouczenie bezpośrednich wykonawców, którymi są przeważnie budowniczowie i mistrzowie budowlani.

KRONIKA

Spis Inż. Chemików.

Zarząd Główny Związku Chemików Polskich zwraca się do wszystkich chemików z wyższym wykształceniem, którzy jeszcze nie zgłosili swych ewidencji, a chcieliby być umieszczeni w „Spisie Chemików”, opracowywanym przez Związek Chemików Polskich, z uprzejmą prośbą o podanie nazwiska, imienia i adresu do Związku Chemików Polskich w Warszawie, ul. Krucza 38 m. 4.

Pierwszy Polski Kongres Inżynierów.

W dniach 12—14 września 1937 r. odbędzie się we Lwowie Pierwszy Polski Kongres Inżynierów.

Komitet Organizacyjny informuje inżynierów, pragnących wziąć udział w Kongresie, że zgłoszenia udziału dokonywać należy w Biurze Komitetu Organizacyjnego, Warszawa, ul. Krucza 14 m. 4, tel. 8-68-52, w godz. 8—15 i 17—19, zaś od dnia 6 września do 12 września r. b. we Lwowie, ul. Zimorowicza 9 (Polskie Towarzystwo Politechniczne) w godz. 9—14 i 17—19 z wyjątkiem niedziel i świąt.

Uczestnicy mogą przybyć na Kongres z 2 osobami z rodziny. Uczestniczy zgłaszają udział na odpowiednich formu-

larzach, wnosząc równocześnie na konto P. K. O. 3380 (Naczela Organizacja Inżynierów R. P.) opłatę 10 zł. i 5 zł. za każdą osobę towarzyszącą.

Uczestnikom przysługuje prawo czynnego udziału w obradach Kongresu, udziału we wszystkich organizowanych imprezach (wieczera koleżeńska, wycieczki i t. p.), korzystania ze zniżek przejazdowych na Kongres (do Lwowa opłata normalna, z powrotem — bezpłatnie), bezpłatnych przejazdów tramwajowych we Lwowie, ulgowych biletów do teatrów i kin, 3 zniżkowych biletów na zwiedzanie Targów Wschodnich.

Uczestnicy po uiszczeniu wpisowego otrzymują bezpłatnie księgę skrótów referatów kongresowych, księgę jubileuszową Polskiego Towarzystwa Politechnicznego, przewodnik Kongresowy, wydawnictwo „Wiadomości Kongresowe”, teczkę z materiałem reklamowym firm, zaś po Kongresie księgę Kongresową.

Osobom towarzyszącym przysługują wszystkie wyżej wymienione prawa prócz czynnego udziału w obradach.

Uczestnicy zgłaszający się do 1 września mogą za pośrednictwem Biura uzyskać we Lwowie kwatery.

Bezpośrednio po Kongresie odbędą się wycieczki: wycieczka reprezentacyjna polskich inżynierów do Rumunii od 14 do 20 września. Całkowity koszt wycieczki 128 zł. od osoby, zgłoszenia do 25 sierpnia.

Wycieczka jednodniowa do zagłębia naftowego i Truskawca w dniu 15 września, zgłoszenia do 4 września.

Wycieczka jednodniowa do doliny Prutu (Worochla i Jarmencze) w dniu 15 września. Koszt — 17 zł. od osoby, zgłoszenia do 4 września.

Dokładne informacje wraz z odpowiednimi formularzami zawiera „Przewodnik Kongresowy”, wysyłany przez Biuro Komitetu Organizacyjnego po zgłoszeniu uczestnictwa.

Zjazd Stałej Komisji Międzynarodowej Związku Mostów i Konstrukcyj Inżynierskich.

W dniach 25, 26 i 27 czerwca odbył się w Paryżu w gmachu Société des Ingénieurs Civils de France przy ul. Blanche Nr. 19 zjazd Stałej Międzynarodowej Komisji Kongresów Mostów i Konstrukcyj Inżynierskich. Celem zjazdu było ostateczne ustalenie brzmienia rezolucyj Kongresu Berlińskiego. Z rozmaitych stron zgłoszone zostały bowiem propozycje odmienne od rezolucyj, ustalonych przez Komisję Kongresu. Zwłaszcza wielką ilość odmiennych wniosków przedłożył prof. Roš. Rozpatrywanie tych wniosków zajęło prawie dwa posiedzenia. Ostatecznie jednak przyjęto bardzo nieznaczną część wniosków Roša i innych, wprowadzając tylko drugorzędne poprawki do rezolucyj, znanych ze sprawozdań ogłoszonych częściowo swego czasu w „Przebiegach Technicznych”. Poza tym omawiano sprawę słownika technicznego z dziedziny mostów i konstrukcyj inżynierskich, który miał być opracowany w trzech językach: francuskim, angielskim i niemieckim. Ten wniosek dr. Klönnego napotkał na duże trudności w zrealizowaniu, tym większe, że istnieją pojęcia, które w tych językach mają rozmaite określenia, zależnie od kraju. (Język francuski — Francja, Belgia, Szwajcaria, niemiecki — Niemcy, Austria, Szwajcaria, angielski — Anglia i Ameryka).

Część administracyjna poświęcona była sprawozdaniu finansowemu i budżetowi, które przyjęto nieomal bez zmian, a następnie wyborom. Prezesem został prof. Rohn z Jurychu (był prezesem od początku), wiceprezesami prof. Pigeaud, dr. Klönne i prof. Bryła. Na miejsce zmarłego sekretarza prof. Karnera nie wybrano na razie następcy.

Wreszcie wśród oklasków przyjęto zaproszenie Rządu Polskiego na Kongres do Polski w roku 1940. (Prócz Polski zaproszenia przysłyły jeszcze i z innych państw, między innymi i z Anglii).

Program Kongresu zostanie ustalony na najbliższym posiedzeniu Stałej Komisji Międzynarodowej, które odbędzie się wiosną 1938 r. w Krakowie lub Wiedniu, przy czym wybór miejsca pozostawiono grupie polskiej Związku.

IV Zjazd Chemików Polskich.

Zjazd odbędzie się w Wilnie w czerwcu 1938 roku. Uczestnikiem Zjazdu może być każdy interesujący się zagadnieniami chemii teoretycznej lub technicznej lub też nauczaniem chemii.

Zgłaszanie referatów należy kierować pod adresem Głównego Komitetu Wykonawczego IV Zjazdu Chemików Polskich (Warszawa, Politechnika, Polna 3, Pol. Tow. Chem.).

Termin zgłaszania referatów i nadsyłania krótkich streszczeń upływa z dniem 1 lutego 1938 r.

Podniesienie bezpieczeństwa statków.

Stosowanie mebli oraz ścian metalowych dla pomieszczeń mieszkalnych, stanowi przedmiot artykułu w czasopiśmie „Schiffbau” zeszyt nr. 5 z b. r. Uwagi zawarte w tej pracy, mimo że odnoszą się do konstrukcji rozposzechnianych na statkach handlowych (pasażerskich), ciekawe są również dla budownictwa okrętów wojennych. Obecnie, kiedy zaczynamy realne kroki ku zapoczątkowaniu produkcji, zwanej ogólnie przemysłem okrętowym — byłoby bardzo pożądanym, aby nasze fabryki specjalne, a więc zajmujące się produkcją mebli metalowych, zainteresowały się tego rodzaju wytwórczością, która — jak to wykazały próby przy sposobności budowy trawlerów dla Marynarki Wojennej — nie stanowi dla polskiej wytwórczości poważniejszych trudności.

A. P.

TREŚĆ.

Kilka słów o zagadnieniu korozji, prof. dr. A. Skąpski.
 Na granicy praktycznych i teoretycznych problemów korozji, dr. mgr. E. Chyżewski.
 Znaczenie metody termochemicznej w badaniach nad korozją, prof. dr. inż. A. Dorabalska.
 Wpływ naskórka zendry na intensywność korozji, Ulick R. Evans Sc. D. Cambridge.
 Walka z korozją w świetle ostatnich badań, inż. K. Pajewski.
 Ostatnie badania nad odpornością korozyjną cyny i materiałów cynowych, T. P. Hoar M. A., Ph. D., B. Sc., Cambridge.
 Metody ochrony aluminium i jego stopów przed korozją, dr mgr. J. Kamecki.
 Wiadomości techniczne.
 Bibliografia.
 Kronika.
 Przegląd Czasopism.
 Przegląd Odlewniczy.

SOMMAIRE:

Quelques mots sur le problème de la corrosion, par M. le prof. A. Skąpski.
 Les problèmes pratiques et théoriques de la corrosion, par M. E. Chyżewski.
 Le rôle du méthode thermochimique dans les recherches de la corrosion, par M-me le prof. A Dorabalska.
 L'influence d'épiderme d'écaille de fer à l'intensité de la corrosion, par M. Ulick R. Evans Sc. D. Cambridge.
 La lutte contre la corrosion, par M. K. Pajewski.
 Les recherches recentes sur la résistance de l'étain contre la corrosion, par M. T. P. Hoar M. A., Ph. D., B. Sc., Cambridge.
 Les méthodes de la protection de l'aluminium et ses alliages contre la corrosion, par M. J. Kamecki.
 Informations diverses.
 Bibliographie.
 Chronique.
 Revue des journaux.
 Revue de fonderie.

Przedpłatę kwartalną	zł 12.50	CENY OGŁOSZEŃ:	
przyjmuje Administracja i P. K. O. na konto Nr 515.		Jednorazowych:	
Przedpłata za granicą rocznie	zł 70.—	Za jedną stronę	zł 300.—
„ „ „ kwartalnie	zł 20.—	„ pół strony	„ 165.—
Cena zeszytu	zł 2.50	„ ćwierć strony	„ 90.—
(Ceny zeszytów specjalnych są ustalane każdorazowo)		„ jedną ósmą strony	„ 45.—
Za zmianę adresu (znaczkami pocztowymi) . . .	zł 1.—	„ jedną szesnastą strony	„ 25.—
			Ceny ogłoszeń w zeszytach specjalnych ustalane są każdorazowo.
			Dopłaty: za 1 str. okładki 100 proc., za IV str. okładki 50 proc., za zamówione miejsce na innych stronach 20 procent.
			Ogłoszenia dla poszukujących pracy, nadane w Administracji, zł 8.— za 1/16 strony.

Redakcja rękopisów nie zwraca.

Biuro Redakcji i Administracji: Warszawa, ul. Czackiego Nr. 3 (Gmach Stowarzyszenia Techników). Telefon Nr. 657-04.

Redaktor przyjmuje interesantów we wtorki i piątki od godz. 19 do 21. Administrator przyjmuje we wtorki; środy i piątki od godz. 19 do 21.

Administracja otwarta w poniedziałki, czwartki i soboty od 9-16 i we wtorki, środy i piątki od 9-14 i od 19-21.