

### 3. Powłoki zanurzeniowe (ogniowe)

Powłoki metalowe nakładane metodą zanurzeniową są skutecznym, długotrwałym i ekonomicznym zabezpieczeniem, głównie stopów żelaza przed korozją elektrochemiczną, a w wypadku niektórych rodzajów powłok także przed korozją chemiczną.

Nanoszenie powłok polega na zanurzeniu pokrywanoego metalu w kąpeli z roztopionego metalu powłokowego, dlatego nakładany metal musi mieć stosunkowo niską temperaturę topnienia, a metal pokrywany nie może tracić swych właściwości fizycznych w tej temperaturze. Warunki te spełniają: cyna ( $t_t = 232^\circ\text{C}$ ), ołów ( $t_t = 372^\circ\text{C}$ ), cynk ( $t_t = 419^\circ\text{C}$ ) i aluminium ( $t_t = 660^\circ\text{C}$ ), nakładane na stal, żeliwo lub miedź.

Zależnie od rodzaju nakładanego metalu wyróżnia się: cynowanie, ołowiowanie, cynkowanie i aluminiowanie. Najbardziej rozpowszechnioną technologią metalizacji zanurzeniowej jest cynkowanie. Nowsze technologie wykorzystują roztopione wieloskładnikowe stopy metali w procesie cynkowania bądź aluminiowania, co daje znacznie większą trwałość korozyjną powłok.

Proces pokrywania zanurzeniowego przedmiotu pokrywanoego składa się z kilku operacji:

- obróbki wstępnej,
- topnikowania,
- nakładania powłoki,
- obróbki końcowej.

Niektóre technologie cynkowania i aluminiowania zanurzeniowego mogą być także beztopnikowe.

Obróbka wstępna obejmuje usuwanie zanieczyszczeń, odtłuszczanie, trawienie i płukanie pokrywanych przedmiotów. Zgrubnie oczyszczone wyroby wkłada się do alkalicznej kąpeli odtłuszczającej, następnie do kąpeli trawiącej (rozcieńczony kwas mineralny rozpuszcza rdzę i zgorzelinę aż do uzyskania czystej metalicznej powierzchni) i płucze strumieniem wody.

Półwyroby - taśmy, drutu i blachy poddaje się obróbce wstępnej sposobem ciągłym, przeciągając je z określoną prędkością przez wanny z odpowiednimi kąpielami. Obróbka wstępna odlewów żeliwnych polega na piaskowaniu i oczyszczaniu z resztek piasku w strumieniu sprężonego powietrza.

Topnikowanie polega na zanurzeniu pokrywanych przedmiotów w roztworze odpowiednich związków chemicznych lub ich mieszanin. Topnik oczyszcza powierzchnię pokrywanoego metalu z pozostałości tlenków, zapobiega jej utlenieniu przed wprowadzeniem do stopionej kąpeli. Topniki ułatwiają zwilżenie pokrywanych powierzchni przez ciekły metal oraz wspomagają reakcję między powierzchnią stali a roztopionym nakładanym metalem.

Pokrywane przedmioty mogą być topnikowane metodą suchą lub mokrą. W metodzie suchej przygotowany wyrób zanurza się w wodnym roztworze topnika, następnie wyjmuje i suszy. W metodzie mokrej oczyszczony i wypłukany mokry przedmiot wprowadza się do kąpeli metalowej przez warstwę spienionego topnika pokrywającego powierzchnię tej kąpeli.

Funkcję topnika i obróbki wstępnej może spełniać wyżarzanie w atmosferze utleniającej a następnie redukującej. Innym sposobem zastąpienia topnikowania przedmiotów stalowych jest oczyszczenie powierzchni przez śrutowanie i następnie zanurzenie w gorącej wodnej emulsji olejowej. Takie metody nazywa się beztopnikowymi, a ich ważną zaletą jest wyeliminowanie toksycznych oparów tworzących się w trakcie zanurzania wyrobu w roztopionym metalu.

Nakładanie powłoki metalowej uzyskuje się przez zanurzenie lub przeciąganie półwyrobów przez stopiony metal. Warunkiem uformowania ciągłej powłoki zanurzeniowej jest dobra zwilżalność pokrywanoego metalu, zależna zarówno od jego właściwości jak i metalu nakładanego oraz od stanu powlekanej powierzchni. W wyniku zwilżania na powierzchni ciała stałego powstaje cienka warstwa adsorpcyjna cieczy. Jeżeli średnica atomu ciekłego metalu jest zbliżona do średnicy atomu metalu podłoża to tworzy się warstwa faz międzymetalicznych w wyniku dyfuzji reaktywnej, stąd nazywa się tę warstwę - dyfuzyjną. W odniesieniu do pokrywanych stopów żelaza warunki te spełniają: Sn, Zn i Al. Roztopiony ołów nie zwilża żelaza ani nie tworzy z nim faz międzymetalicznych, a pokrywanie zanurzeniowe staje się możliwe dzięki wprowadzeniu do stopionej kąpeli np. cyny. Wytworzenie warstwy dyfuzyjnej jest warunkiem dobrej i trwałej

przyczepności powłoki do podłoża. Fazy międzymetaliczne są jednakże twarde i kruche, mogą być więc przyczyną łuszczenia się powłoki, jeżeli warstwa dyfuzyjna jest zbyt gruba. Grubość tej warstwy reguluje się przez czas zanurzenia w kąpeli. Na warstwie dyfuzyjnej krystalizuje po wyjęciu przedmiotu warstwa zewnętrzna o składzie kąpeli. Grubość tej warstwy reguluje się przez zgarnianie nadmiaru ciekłego metalu albo zdmuchiwanie strumieniem gazu, tuż powyżej miejsca wynurzania wyrobu z kąpeli.

Obróbka końcowa sprowadza się do wyrównania grubości nakładanej powłoki, wygładzenia jej oraz poprawy właściwości i wyglądu. Poprawę właściwości niektórych powłok uzyskuje się drogą obróbki cieplnej.

Pokrywanie ogniowe drutów, taśm, blach i rur o małych wymiarach przeprowadza się metodą ciągłą, a pokrywanie drobnych przedmiotów, jak: sworznie, wkręty, drobne elementy konstrukcji przeprowadza się metodą jednostkową, przez zanurzanie ich partiami.

W celu nałożenia dobrej jakości powłoki zanurzeniowej na stalach i żeliwach należy uwzględnić skład chemiczny i mikrostrukturę pokrywanych elementów. Np. w wypadku stali przeznaczonych do cynkowania bierze się pod uwagę zawartość krzemu i fosforu, których określony sumaryczny udział pozwala na kontrolę struktury i grubości powłoki.

### 3.1. Powłoki cynowe

Cynowanie zanurzeniowe ma na celu wytwarzanie powłok ochronnych na elementach urządzeń stosowanych w produkcji, transporcie i przechowywaniu żywności, powłok ułatwiających lutowanie w przemyśle elektrotechnicznym i elektronicznym oraz warstw wstępnych ułatwiających związanie takich powłok metalowych, które nie zwilżają czy nie tworzą faz międzymetalicznych z metalem podłoża, jak np. w wypadku cynowania panewek łożysk ślizgowych przed wylaniem stopu łożyskowego. Cynowaniu poddaje się stale, żeliwa, miedź i jej stopy.

Powłoki cynowe są gładkie i błyszczące, wyróżniają się dobrą lutownością. Działanie ochronne powłok cynowych określane jest własnościami cyny i rodzajem metali podłoża. Cyna posiada dobrą odporność na działanie środowisk umiarkowanie agresywnych, w tym na długotrwałe oddziaływanie mleka i jego przetworów. Jest metalem nietoksycznym, nie powoduje niepożądanych przemian produktów żywnościowych. Cyna jest metalem bardziej szlachetnym niż żelazo, stanowi powłokę katodową, w wypadku nieszczelności powłoki korozji wżerowej ulega więc podłożu. Odwrotnie jest w wypadku powłoki cynowej na miedzi, cyna będąc metalem mniej szlachetnym stanowi powłokę anodową.

Grubość powłok nakładanych metodą zanurzeniową wynosi najczęściej od 5 do 40  $\mu\text{m}$  i zależy w istotny sposób od stosowanej metody cynowania.

#### Cynowanie przedmiotów stalowych

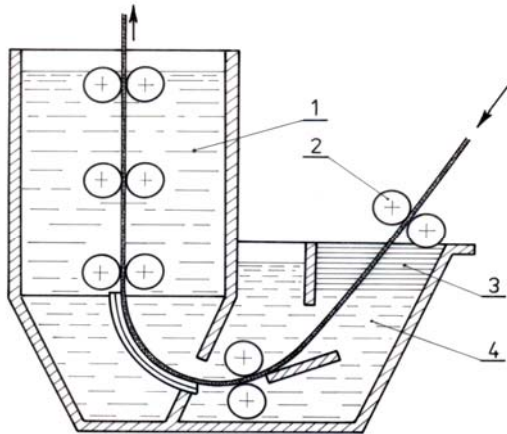
Przygotowanie przedmiotów stalowych do cynowania polega na usunięciu rdzy, zgorzeliny i zanieczyszczeń, a następnie odtłuszczeniu i trawieniu w roztworach kwasów nieorganicznych. Pokrywanie topnikiem można przeprowadzić metodą mokrą lub suchą, albo nałożyć topnik w postaci pasty lub proszku i rozprowadzić go palnikiem. Podstawowym składnikiem topnika jest chlorek cynku. W metodzie suchej stosuje się 50% wodny roztwór  $\text{ZnCl}_2$  z kilkoma procentami  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{HCl}$ , w metodzie mokrej natomiast roztopioną mieszaninę soli, zawierającą 75%  $\text{ZnCl}_2$  i 25%  $\text{NaCl}$  o temperaturze około  $260^\circ\text{C}$ .

Na szeroką skalę wykonuje się cynowanie ciągłe blach stalowych. Pokryta topnikiem blacha jest wprowadzana do stopionej cyny, przesuwana za pomocą systemu rolek i prowadnic, wyprowadzana z kąpeli przez warstwę oleju palmowego lub stopionego łożu, rys.3.1. Warstewka oleju powstająca na powłoce cynowej zabezpiecza podczas stygnięcia gorącą powłokę przed utlenieniem. Temperatura cyny w miejscu wprowadzania blachy powinna wynosić około  $300^\circ\text{C}$ , natomiast przy wyjściu z kąpeli około  $240^\circ\text{C}$ .

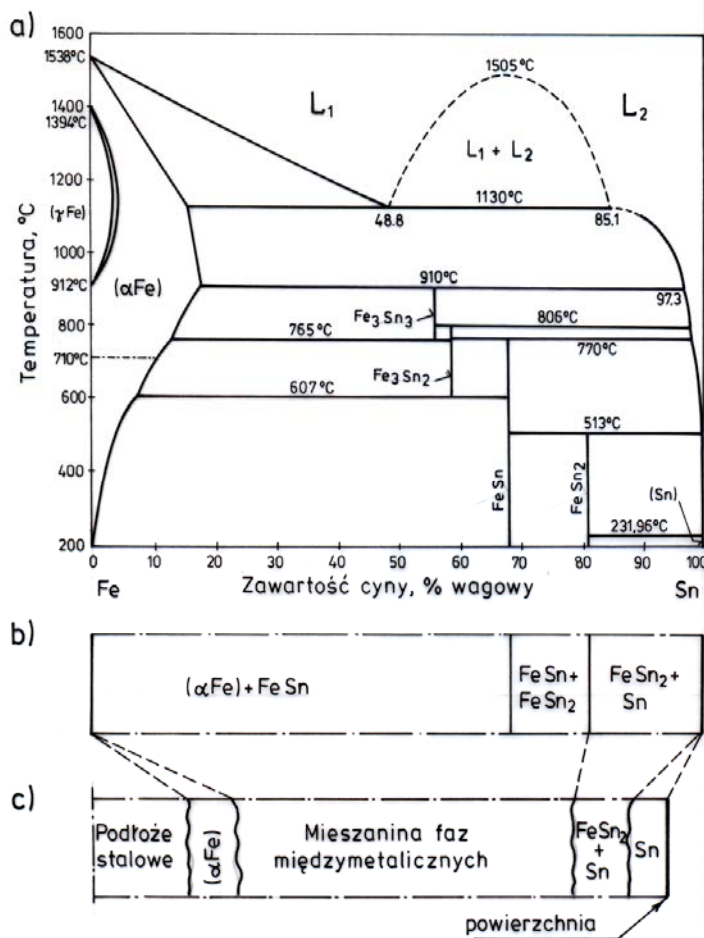
W zależności od rodzaju cynowanego elementu i wymaganego wykończenia powierzchni można cynować z pojedynczym lub podwójnym zanurzeniem przedmiotu w odrębnych kąpielach. Przy

podwójnym zanurzeniu pierwsza kąpiel pokryta jest warstwą topnika, a druga o niższej temperaturze 230 ÷ 270°C pokryta jest warstwą oleju. W ten sposób otrzymuje się grube powłoki o dużej gładkości powierzchni, w odróżnieniu od gorszej jakości powłok otrzymywanych przy jednorazowym zanurzeniu.

Powłoki cynowe nakłada się głównie na blachy cienkie ze stali zwykłej jakości o zawartości węgla nie przekraczającej 0,2%. Powłoka cynowa na stali składa się z dwóch warstw: zewnętrznej, która zgodnie z układem równowagi Fe-Sn jest czystą cyną (a praktycznie - roztworem stałym żelaza w cynie) oraz wewnętrznej, cenniejszej bezpośrednio przylegającej do podłoża, składającej się z faz międzymetalicznych FeSn i FeSn<sub>2</sub>, rys. 3.2.



Rys. 3.1. Schemat cynowania zanurzeniowego;  
 1 – olej palmowy,  
 2 – rolki wprowadzające taśmę do kąpeli cynowej,  
 3 – warstwa topnika,  
 4 – roztopiona cyna



Rys. 3.2. Układ równowagi Fe-Sn (a);  
 b) - budowa fazowa stopów, w temperaturze otoczenia,  
 c) - budowa warstwy powierzchniowej stali po cynowaniu

## 3.2. Powłoki cynkowe

Cynkowanie zanurzeniowe, nazywane również cynkowaniem ogniowym stanowi podstawową technologię wytwarzania powłok cynkowych. Powłoki cynkowe skutecznie zabezpieczają powierzchnie drutów, blach i rur stalowych narażonych na działanie czynników atmosferycznych. Stosuje się je do ochrony elementów konstrukcji budowlanych, rur do przesyłania gorącej i zimnej wody. Zgrzewalne i podatne do głębokiego tłoczenia stalowe blachy ocynkowane stosuje się do produkcji elementów karoserii samochodowych i wyposażenia wnętrza samochodów. Powłoki cynkowe stanowią dobry podkład pod powłoki malarskie, znacznie przedłużając ich żywotność.

Cynk posiada niższy potencjał elektrochemiczny niż żelazo, dzięki czemu żelazo jest chronione przez samorzutnie przebiegającą reakcję utleniania cynku, co czyni tę powłokę anodową. Jeżeli ocynkowaną powierzchnię pokrywa cienka warstwa elektrolitu to zasięg ochrony odsłoniętej powierzchni podłoża nie przekracza 20 mm, przy grubszych warstwach roztworu, rzędu kilku milimetrów zasięg ochrony wzrasta do około 60 mm.

W środowiskach wodnych działanie ochronne powłok cynkowych zależne jest od temperatury, a także od składu elektrolitu pokrywającego metal. Przy temperaturze środowiska około 70°C cynk może osiągnąć wyższy potencjał elektrochemiczny niż żelazo, stając się katodą, a żelazo anodą. Jest to zjawisko **odwrócenia biegunowości**, a sprzyja mu obecność węglanów, azotanów i rozpuszczonego tlenu w elektrolicie. W tych warunkach powłoka cynkowa pokrywa się produktem korozji w postaci tlenku cynku, który posiada wyższy potencjał elektrochemiczny niż cynk i żelazo, co czyni tę powłokę katodową. Przy braku szczelności tej powłoki występuje korozja wżerowa podłoża - żelaza.

Powłoki cynkowe są szczególnie przydatne w środowiskach słabo kwaśnych i słabo zasadowych. Wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego i spowodowane tym zwiększenie agresywności korozyjnej przez udział tlenków siarki, tlenku i dwutlenku węgla, tlenków azotu, chlorków, obniżają skuteczność zabezpieczenia antykorozyjnego powłoką cynkową. Dlatego coraz szerzej wprowadza się cynkowanie stopowe zapewniające kilkakrotnie większą odporność na korozję.

### 3.2.1. Cynkowanie przedmiotów stalowych

Cynkowanie ogniowe jest technologią znacznie zróżnicowaną w odniesieniu do poszczególnych rodzajów pokrywanych wyrobów, szczególnie dotyczy to sposobu przygotowania powierzchni przed zanurzeniem w kąpeli cynkowej oraz sposobu kształtowania grubości powłoki, ale parametry samego cynkowania pozostają takie same.

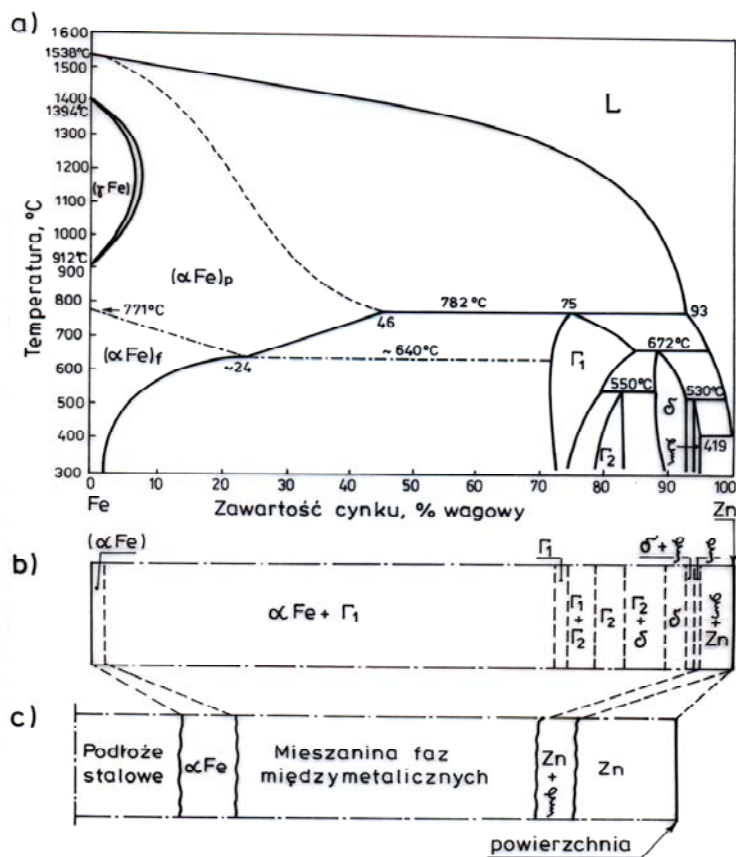
Przygotowanie powierzchni do cynkowania polega na mechanicznym i chemicznym usunięciu zanieczyszczeń. Usuwanie zgorzeliny i produktów korozji przeprowadza się przez trawienie w kwasach. Dokładne płukanie usuwa ślady kąpeli trawiących i osadów, które mogłyby wpłynąć na zwiększenie zużycia cynku i pogorszenia jakości powłoki. Następną operacją jest topnikowanie. Jako topnik stosuje się mieszaninę chlorku cynku z chlorkiem amonu, w metodzie mokrej proporcja wynosi 1 : 3, a w metodzie suchej chlorek amonu stanowi 15%.

Temperaturę kąpeli ciekłego cynku utrzymuje się w zakresie 440 ÷ 480°C, w jej składzie oprócz cynku występują zanieczyszczenia (Pb, Cd, Sn, Sb i Fe) pochodzące z cynkowanych wyrobów oraz celowo dodawane aluminium w ilości około 0,3% tylko przy suchej metodzie topnikowania. Obecność dodatku aluminium zmniejsza grubość nakładanych powłok, a także przeciwdziała utlenianiu cynku, nadaje powłokom połysk i gładkość oraz podnosi ich wytrzymałość na gięcie.

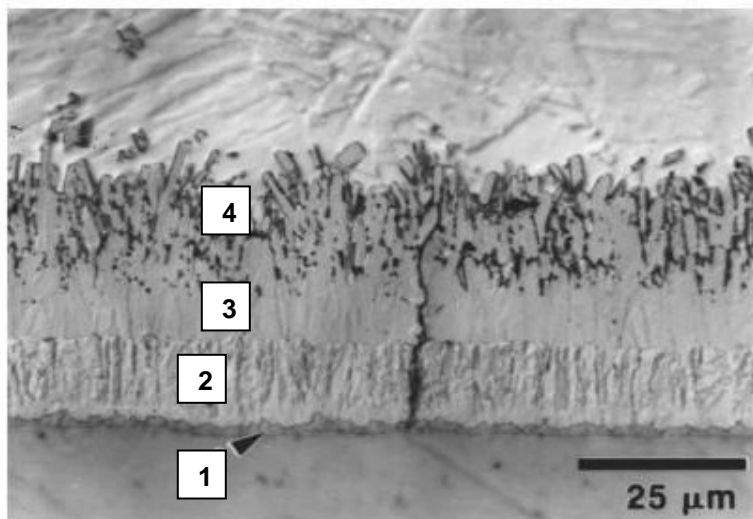
Czas zanurzenia cynkowanego przedmiotu w kąpeli jest zależny od jego masy i wynosi od kilku sekund do kilkunastu minut.

Najbardziej rozpowszechnione są powłoki o grubościach od 60 ÷ 120 μm. Warstwy o mniejszej grubości nakłada się na półwyroby w postaci blach i drutów, z powodu konieczności zachowania odpowiednich właściwości plastycznych. Cienkie taśmy stalowe przeznaczone do głębokiego tłoczenia pokrywa się warstwami o grubości od kilku do kilkunastu mikrometrów.

Powłoka cynkowa wytworzona na stali niskowęglowej składa się z warstwy dyfuzyjnej stanowiącej zazwyczaj od 25 do 60% udziału grubości powłoki. Warstwę dyfuzyjną tworzą fazy międzymetaliczne:  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ,  $\text{FeZn}_7$  i  $\text{FeZn}_{13}$ . Zewnętrzna warstwa powłoki jest praktycznie roztworem żelaza w cynku z drobnymi wydzieleniami faz międzymetalicznych, rys. 3.3.



Rys. 3.3. Układ równowagi Fe-Zn (a), b) budowa fazowa stopów z układu Fe-Zn, c) budowa warstwy powierzchniowej stali po cynkowaniu,



d) obraz mikrostruktury powłoki po cynkowaniu przez 300 s zanurzenia w 450°C; (1) - faza gamma ( $\Gamma$ ), (2) - faza delta ( $\delta$ ), (3) - faza dzeta ( $\zeta$ ), (4) - cynk.

Skuteczność zabezpieczenia przed korozją wynika z grubości powłok, a także wytworzenia na nich dodatkowych warstw konwersyjnych (chromianowych). W wypadku niezbyt grubych powłok cynkowych na blachach i drutach, odporność na korozję można zwiększyć przez nałożenie dodatkowej powłoki organicznej (tzw. proces duplex).

Cechą charakterystyczną obrazu powierzchni powłoki cynkowej jest tzw. "kwiat", rys. 3.4, będący przejawem zestalania się cynku zawierającego domieszki ołowiu lub glinu. Taka budowa powłoki jest niekorzystna z uwagi na niebezpieczeństwo powstawania pęknięć podczas tłoczenia lub

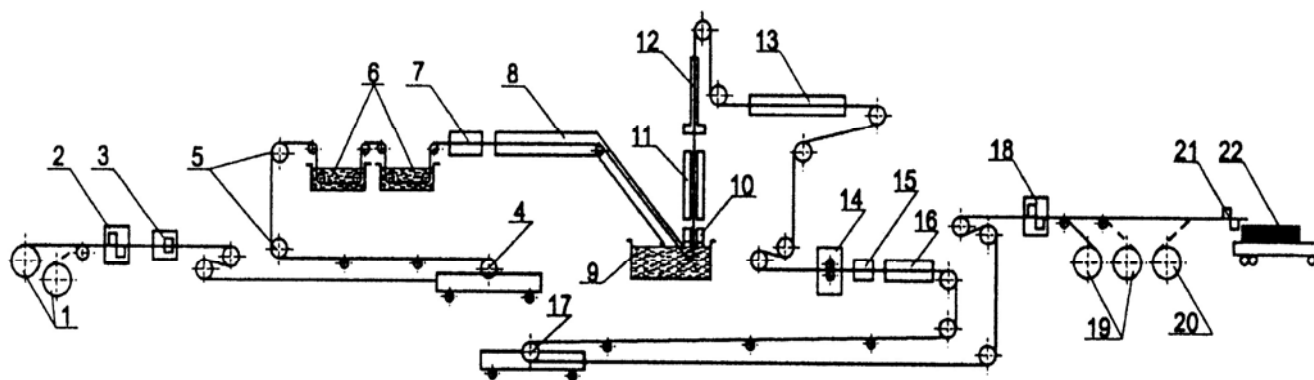
profilowania blach z wyraźnie wykształconym kwiatem. Szybkie ochłodzenie wyrobów ocynkowanych daje powłokę gładką, bez kwiatu.



Rys. 3.4. Widok powierzchni blachy ocynkowanej z charakterystycznym „kwiatem”

### 3.2.2. Cynkowanie blach metodą ciągłą

Oryginalną metodą ciągłego cynkowania blach, szeroko rozpowszechnioną w świecie jest metoda Sędzimira, której schemat przedstawiono na rys. 3.5.



Rys. 3.5. Schemat typowej linii ciągłego cynkowania zanurzeniowego; 1 i 20-rozwijarki, 2 i 21-nożyce, 3-zgrzewarka, 4, 17-wózki pętlowe, 5-rolki kierujące, 6-urządzenie do chemicznego przygotowania powierzchni, 7-piec redukcyjny, 8-piec do wyżarzania, 9-wanna, 10-dysze do regulacji grubości powłoki cynku, 11-piec typu „Galvannealing” (wytwarzanie warstwy stopowej), 12-urządzenie do zmniejszania kwiatu, 13-chłodnia, 14 -wygładzarka, 15-prostownica naciągowa, 16-urządzenie do pasywacji, 18-nożyce gilotynowe, 19-zwijarka, 22-urządzenie pakujące

Taśmę stalową po walcowaniu na zimno, zwiniętą w krąg zgrzewa się z końcem taśmy poprzedniego kręgu w sekcji doprowadzającej linii roboczej. Najpierw taśma jest czyszczona chemicznie w kąpeli (6), a następnie jest przesuwana do pieca z atmosferą utleniającą (7) o temperaturze  $730 \div 850^{\circ}\text{C}$ , gdzie przebiega proces spalania wszelkich zanieczyszczeń organicznych (np. resztki oleju, smarów) i utlenienie powierzchni taśmy w wyniku czego powstają produkty - tlenki żelaza. W kolejnej strefie pieca z atmosferą redukującą (8), złożoną z azotu i wodoru, o temperaturze  $\sim 900^{\circ}\text{C}$  zachodzi proces redukcji tlenków żelaza. Następnie taśmę chłodzi się i w atmosferze ochronnej kieruje do wanny z kąpielą cynkową (9), o temperaturze  $450 \div 470^{\circ}\text{C}$ . Nad wysuwaną taśmą z kąpeli umieszczone są dysze do regulacji grubości powłoki (11) i ewentualnie urządzenie do zmniejszania „kwiatu” (12), po czym taśma jest chłodzona (13), wygładzana (14) i przesuwana do urządzenia do chromianowania (16), w celu zabezpieczenia powłoki cynkowej

przed korozją elektrochemiczną. Wytworzone powłoki chromianowe o grubości od 0,5 do 1  $\mu\text{m}$  są w pewnym stopniu porowate i stanowią doskonały podkład pod powłoki malarskie. Do produkcji głęboko tłoczonych elementów nadwozi samochodowych stosuje się też jednostronne cynkowanie taśmy stalowej metodą zanurzeniową, z uwagi na trudności zgrzewania, a także lakierowanie dwustronnie cynkowanych blach. Powlekanie prowadzone jest w zamkniętej komorze w atmosferze gazu obojętnego. Po wyjściu z komory powlekana taśma ulega utlenieniu, a powstałą cienką warstewkę tlenków usuwa się przez trawienie elektrochemiczne.

### 3.2.3. Powłoki cynkowe nakładane w kąpielach wieloskładnikowych

Najważniejszym składnikiem stopowym dodawanym do kąpeli w procesie cynkowania zanurzeniowego jest aluminium, przy czym różne ilości są wymagane aby uzyskać odpowiednie właściwości kąpeli. Domieszki aluminium w zakresie 0,005 ÷ 0,02% są dodawane w celu wyblyszczania powierzchni powłoki. Efekt ten jest skutkiem tworzenia się ciągłej warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na powierzchni powłoki, która stanowi barierę ochronną hamującą dalsze utlenianie. Ponadto, aluminium w ilości 0,1 ÷ 0,3% dodaje się do kąpeli cynkowej w celu zahamowania wzrostu kruchych faz międzymetalicznych Fe-Zn na powierzchni rozdziału faz stal - powłoka, poprzez tworzenie warstwy blokującej fazy  $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$ .

Opracowano kilka odmian cynkowania zanurzeniowego różniących się składem kąpeli, budową powłoki i właściwościami, są one znane pod nazwami handlowymi, jak: Galfan, Superzink i in.

Powłoki cynkowe typu Galfan wytwarza się głównie metodą ciągłą na półwyrobach: blachach, drutach i rurkach o małych średnicach. W agregatach typu Sędzimir pokrywa się blachy przeciągając je przez kąpiel cynku z dodatkiem 5%Al i 0,01 ÷ 0,05% "mieszmetal" składającego się głównie z lantanu i ceru.

Powłoka Galfan składa się z warstwy zewnętrznej o składzie eutektycznym i bardzo cienkiej warstwy dyfuzyjnej złożonej z faz międzymetalicznych układu Al-Zn-Fe, której podstawą składu chemicznego jest aluminium, ok. 50%, reszta to cynk i żelazo. O ile zewnętrzna warstewka powłoki bogata w Zn stosunkowo szybko ulega procesowi korozji, to warstwa wzbogacona w Al w miarę postępu korozji tworzy nierozpuszczalne produkty korozji hamujące jej dalszy przebieg.

Powłoki Galfan wykazują około 3-krotnie wyższą odporność korozyjną od tradycyjnych powłok cynkowych zanurzeniowych. Ponadto wykazują też wyższe właściwości plastyczne, co ułatwia formowanie (zginanie i tłoczenie) półwyrobów pokrytych powłoką, bez zagrożenia pęknięciami w obszarze warstwy dyfuzyjnej. Dodatkową zaletą jest przydatność do malowania zarówno farbami schnącymi na powietrzu, jak i termoutwardzalnymi, epoksydowymi, poliuretanowymi i in.

Zastosowanie blach z powłoką Galfan jest podobne jak blach z powłoką cynkową, dla bardziej agresywnych środowisk. Rury o małej średnicy z powłoką Galfan stosuje się do układów paliwowych, układów hamulcowych, układów hydraulicznych i chłodnic. Drut z powłoką Galfan stosuje się na siatki ogrodzeniowe, siatki ochronne przy autostradach, plecione i zgrzewane oraz liny okrętowe i kopalniane, a ostatnio linowe systemy barier drogowych.

### 3.3. Powłoki aluminiowe

Aluminiowanie zanurzeniowe polega na wytwarzaniu powłok aluminiowych na elementach konstrukcji i urządzeniach wykonanych ze stali, staliwa lub żeliwa, a narażonych na korozję w wodzie, atmosferach przemysłowych, gazach spalinowych oraz na oddziaływanie temperatur do około 900°C a okresowo do 1100°C. Stale żaroodporne aluminiowane zwiększają swe właściwości żaroodporne i mogą pracować w środowiskach bardziej agresywnych, szczególnie zawierających siarkę.

Działanie ochronne powłok aluminiowych jest wywołane znaczną odpornością korozyjną spasywowanego aluminium. Spasywowana powłoka posiada potencjał elektrochemiczny zbliżony lub nieco wyższy niż potencjał żelaza w środowiskach wodnych, więc w wypadku utraty szczelności i odsłonięcia podłoża stalowego, powłoka nie zapewnia ochrony przed korozją wżerową stali. Jeżeli jednak nieciągłości występują w zewnętrznej warstwie powłoki, a odsłonięciu ulega

tylko warstwa dyfuzyjna, która posiada wyższy potencjał elektrochemiczny niż aluminium, to utlenianiu (korozji) będzie ulegać zewnętrzna warstwa aluminium powłoki.

W środowisku wody morskiej powłoki aluminiowe mają niższy potencjał elektrochemiczny niż podłoże stalowe, wskutek nietrwałości warstewki pasywnej w roztworach chlorków. W tych warunkach powłoki aluminiowe stają się anodowymi względem podłoża, zapewniając jednakże lepszą ochronę stali w porównaniu z powłokami cynkowymi.

Powłoki aluminiowe na stalach niestopowych nadają im żaroodporność do temperatury 600°C. Po wyżarzeniu w temperaturach około 800°C powłoki stają się odporne na oddziaływanie temperatur do 900°C, a nawet powyżej 900°C, po wyżarzeniu w zakresie do 1100°C.

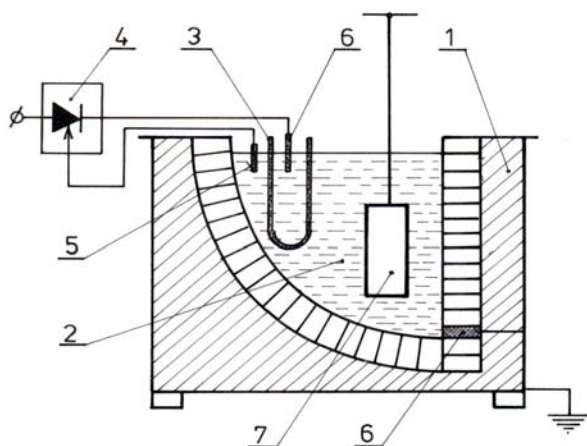
Rozwój metody aluminiowania zanurzeniowego zmierza w kierunku technologii aluminiowania stopowego, która stanowi skuteczniejsze zabezpieczenie metali przed coraz bardziej zanieczyszczonym środowiskiem i obecnie w świecie wypiera klasyczne aluminiowanie zanurzeniowe.

Aluminiowanie przeprowadza się na ciągłych liniach roboczych podobnych do stosowanych do powlekania stali cynkiem. Wyróżnia się dwa rodzaje pokryć: czystym aluminium i stopem Al-Si z udziałem około 8 ÷ 11%Si. Krzem w procesie powlekania stopem z Al zapewnia dobrą głębokotłoczność stali dzięki ograniczeniu rozrostu warstewki fazy międzymetalicznej Fe-Al, a powstanie cienkiej warstewki fazy Fe-Al-Si, powoduje dobre przyleganie powłoki do podłoża.

### 3.3.1. Aluminiowanie stopów żelaza sposobem nieciągłym

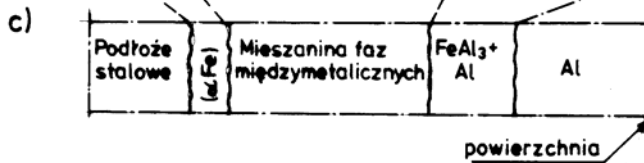
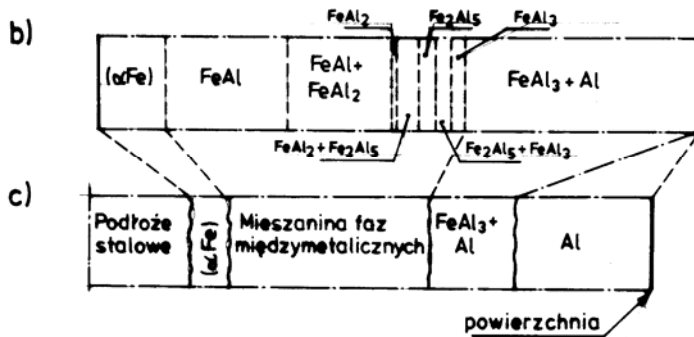
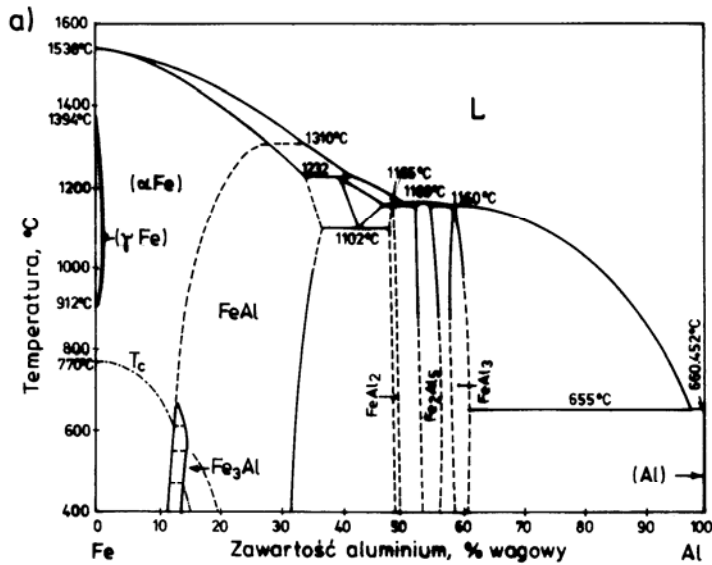
Przedmioty do aluminiowania odtłuszcza się w wodnych roztworach wodorotlenku sodu lub fosforanu sodu, a następnie wytrawia w wodnym roztworze kwasu solnego z dodatkiem inhibitora. Topnikowanie przeprowadza się w mieszaninie roztopionych chlorków, fluorków i jodków metali alkalicznych, chlorku cynku i kriolitu o temperaturze minimum 450°C. Pokryte topnikiem przedmioty wprowadza się do wanny z roztopionym aluminium o temperaturze 670 ÷ 800°C. Czas aluminiowania zanurzeniowego wynosi zazwyczaj od kilkunastu sekund do kilku minut, zależnie od wymaganej grubości warstwy. W czasie tym pomiędzy aluminium i żelazem przebiegają procesy dyfuzji reaktywnej, tworzy się warstewka dyfuzyjna złożona z faz międzymetalicznych, głównie  $Fe_2Al_5$ , ale jej grubość nie powinna przekraczać 10  $\mu m$ , aby zapewnić dobrą plastyczność powłoki. Utrzymaniu cienkiej warstwy dyfuzyjnej sprzyja dodatek krzemu do kąpieli. Zewnętrzną warstwę powłoki stanowi czyste aluminium. Płynne aluminium wynoszone z kąpieli przez pokrywany przedmiot, reaguje nadal z podłożem, nawet po zakrzepnięciu, aż do temperatury około 500°C, kiedy dyfuzja zostaje zahamowana, dlatego chłodzenie przedmiotów aluminiowanych powinno być dość szybkie. Opracowano również metodę beztopnikowego aluminiowania. Schemat pieca do wytwarzania powłok tą metodą przedstawiono na rys. 3.6.

Grubość całkowita powłok aluminiowych zazwyczaj nie przekracza 0,05 ÷ 0,5 mm, jej mikrostrukturę przedstawiono na rys 3.7.

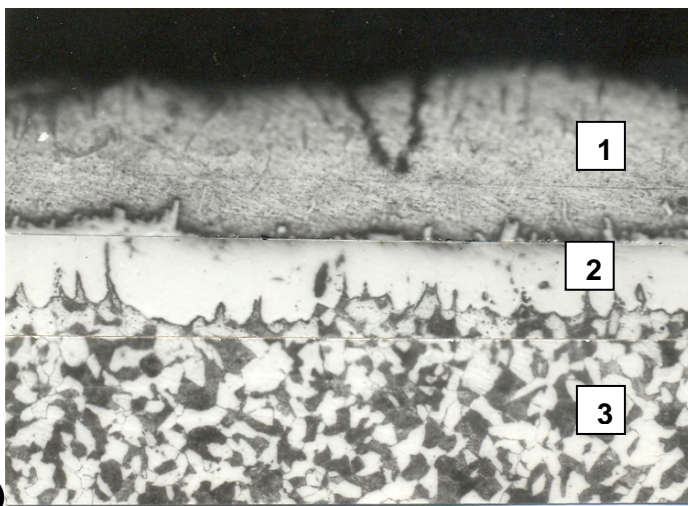


Rys. 3.6. Schemat pieca do nakładania powłok aluminiowych metodą zanurzeniową beztopnikową; 1 – obudowa ceramiczna, 2 – roztopione aluminium, 3 – nagrzewnica, 4 – tyrystorowy regulator mocy, 5 – termoelement, 6 – elektroda grafitowa, 7 – pokrywany przedmiot





Rys. 3.7. Układ równowagi Fe-Al (a)  
 b) budowa fazowa stopów z układu Fe-Al,  
 c) budowa warstwy powierzchniowej stali po aluminiowaniu zanurzeniowym,



d) obraz mikrostruktury powłoki po aluminiowaniu w 550°C  
 1 - faza Al,  
 2 - mieszanina faz międzymetalicznych FeAl<sub>3</sub>, FeAl<sub>2</sub> i FeAl,  
 3 - podłoże

### 3.3.2. Powłoki aluminiowe nakładane w kąpielach wieloskładnikowych

Podobnie jak cynkowanie zanurzeniowe proces aluminiowania w kąpielach wieloskładnikowych ma wiele odmian występujących pod nazwami handlowymi, jak: Galvalume, Aluzink, Aluzan. Powłoki Galvalume wytwarza się w ciągłym procesie zanurzeniowym podobnym jak przedstawiono schematycznie na rys. 4.5. Różnice polegają na składzie kąpeli i jej temperaturze. Skład kąpeli jest następujący: 55% Al, 1,6% Si, reszta Zn, a temperatura wynosi ok. 600°C co oznacza, że jest o 100°C niższa od temperatury aluminiowania zanurzeniowego blach metodą ciągłą. Standardowa grubość powłok Galvalume wynosi 20µm. Powłoka Galvalume ma dwufazową strukturę dendrytyczną warstwy zewnętrznej, którą tworzą dendryty fazy bogatej w Al, stanowiącej

około 80% objętości powłoki, a przestrzenie międzydendrytyczne wypełnia faza bogata w Zn. Na granicy warstwy zewnętrznej i podłoża występuje cienka warstwa dyfuzyjna fazy między-metalicznej Al-Fe-Zn-Si, zawierającej ok. 50% Al, której grubość jest ograniczona dzięki dodatkowi krzemu do kąpieli. W warstwie tej w warunkach korozji tworzą się trudno rozpuszczalne związki cynku i aluminium stanowiące barierę dla agresywnego elektrolitu przenikającego warstwę wierzchnią powłoki, co daje powłokom Galvalume bardzo dobrą odporność korozyjną, także w warunkach korozji morskiej.

Powłoki Galvalume pokryte dodatkowo w procesie chromianowania są dobrym podłożem pod powłoki organiczne, które wykazują dobrą przyczepność i elastyczność. Najliczniejsze zastosowania blach Galvalume z powłokami organicznymi jako pokrycia dachów, osłony, ściany zewnętrzne w budownictwie. Ponadto powłoki Galvalume mają dobrą odporność na utlenianie do temperatury 315°C (dla porównania powłoki cynkowe do 230°C), co pozwala na stosowanie ich w podwyższonych temperaturach.

Wybrane normy aktualne w dniu 30.09.2005r.:

1. PN-EN ISO 1460; 2001 Powłoki metalowe. Powłoki cynkowe zanurzeniowe na metalach żelaznych. Oznaczanie masy jednostkowej metodą wagową.
2. PN-EN ISO 1461: 2000 Powłoki metalowe. Powłoki cynkowe nanoszone na stal metodą zanurzeniową (cynkowanie jednostkowe). Wymagania i badania.
3. PN-EN ISO 14713: 2000 Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych i żeliwnych. Powłoki cynkowe i aluminiowe.
4. PN-EN 13811: 2004(U) Szerardyzacja. Powłoki z cynku wytwarzane metodą dyfuzyjną na wyrobach stalowych. Wymagania techniczne.
5. PN-EN 248: 2001 Wewnętrzne i/lub zewnętrzne powłoki ochronne rur stalowych. Wymagania dotyczące powłok wykonanych przez cynkowanie ogniowe w ocynkowniach zautomatyzowanych.
6. PN-EN 10244-2 Cz. 2. Drut stalowy i wyroby z drutu. Powłoki z metali nieżelaznych na drucie stalowym. Powłoki z cynku lub ze stopu cynku.
7. PN-EN 10244-3 Cz. 3. Powłoki z aluminium lub ze stopów aluminium.
8. PN-EN 10244-4 Cz. 4. Powłoki z cyny.
9. PN-EN 10244-5 Cz. 5. Powłoki z niklu.
10. PN-EN 10244-6 Cz. 6. Powłoki z miedzi, brązu lub mosiądzu.