ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

9.3353/02

Piotr LIBERSKI

FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY RACJONALNEGO KSZTAŁTOWANIA ZANURZENIOWYCH POWŁOK ALUMINIOWYCH NA ŻELAZIE

HUTNICTWO z. 64



GLIWICE 2002

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE Nr 1557

33 2

Piotr LIBERSKI

FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY RACJONALNEGO KSZTAŁTOWANIA ZANURZENIOWYCH POWŁOK ALUMINIOWYCH NA ŻELAZIE

OPINIODAWCY Prof. dr hab. inż. Jerzy TOMECZEK Prof. dr hab. inż. Zbigniew ŻUREK Dr hab. Aleksander GIL

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY —	Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski
REDAKTOR DZIAŁU —	Dr hab, inż. Stanisław Serkowski
	Profesor Politechniki Śląskiej
	A.C. THEFT & T. /1

SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA Mgr Roma Łoś

REDAKCJA TECHNICZNA Alicja Nowacka

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice tel./fax (0 prefiks 32) 237-13-81 Dział Sprzedaży i Reklamy (0 prefiks 32) 237-18-48

> www.polsl.gliwice.pl/alma.mater/wps.html wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

Vakł.100+50	Ark. wyd. 11	Ark. druk. 7,75		Papier offset. 70x100, 80 g
Oddano do druku	ı 8.08. 2002 г.	Podpis. do druku 8.08. 2002 r.	Druk	ukończ. w sierpniu 2002 r.
7am 235/02				

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1

 1.3. Technologia metalizacji metodą indywidualnego zanurzania
 18

 1.4. Perspektywy rozwoju powłok aluminiowych
 19

- 4.1. Zakres badań
 33

 4.2. Otrzymywanie powłok aluminiowych
 33

 4.2.1. Kinetyka wzrostu powłok aluminiowych
 33
- 4.3. Struktura, skład fazowy i chemiczny powłoki aluminiowej na żelazie "Armco"40
- - 5.1. Rola zjawisk powierzchniowych w procesie formowania powłok zanurzeniowych ... 47

	iowa w warunkach sta	cjonarnych	······································	
5.4. Wynik jego ro	i obliczeń zależności zpuszczania stacjonari	współczynników nego w kąpieli alu	dyfuzji od stężenia żelaza miniowej	a po procesie 64
5.5. Badani	a dyfuzji żelaza w cieł	kłej kąpieli alumi	niowej w warunkach mode	lowych67
5.6. Wyniki rozpus:	i obliczeń zależności zczania w warunkach s	współczynników stacjonarnych	dyfuzji od stężenia żelaza	po procesie 73
5.7. Analiza dyfuzy	a wyników badań roz jnych	zpuszczania żelaz	a w kapieli aluminiowej	w warunkach 76
5.8. Rozpus	zczanie w warunkach	kinetycznych		77
5.9. Podsun	nowanie	••••••••••		
6. MECHAN ALUMINI	IZM FORMOV OWYCH NA ŻELAZ	VANIA ZA ZIE	NURZENIOWYCH	POWŁOK 85
7. MODELO	WANIE KINETYK OWYCH NA ŻELAZ	I WZROSTU ZIE	ZANURZENIOWYCH	POWŁOK
7.1. Opis pr	ocesu wzrostu powłok			
7.2. Opis w	zrostu warstw wielofa:	zowych		96
ITERATIO	A			115
LITERATUR	A	*****	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
LITERATUR Streszczenie	A			
LITERATUR Streszczenie	A			
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115
LITERATUR Streszczenie	A			115

CONTENTS

List of important symbols7
INTRODUCTION
1. DIPPING METALLIZATION - TECHNOLOGY LEVEL, STATE -OF-THE-ART. AND DIRECTIONS OF INVESTIGATIONS DEVELOPMENT
1.1. Historical outline
1.2. Technology of dipping metallization by means of a continuous method
1.3. Metallization technology by means of individual dipping method
1.4. Prospects of aluminium coatings development
2. STRUCTURE, MICROSTRUCUTRE AND GROWTH MECHANISM OF ALUMINIUM COATINGS ON IRON – CURRENT STATE OF INVESTIGATIONS
2.1. Analysis of phase equilibrum system Fe-Al
2.2. Phase composition and structure of aluminium coatings on iron 24 2.2.1. Structure of aluminium coatings 24 2.2.2. Reaction of alloy additions in aluminium bath 27 2.2.3. Kinetics of hot-dip aluminizing 29 2.2.4. So far ideas about the mechanism of aluminium dip coating formation on iron alloys 30
3. GUIDELINES AND PAPER THESIS
4. OWN INVESTIGATIONS
4.1. Scope of investigations
4.2. Obtainment of aluminium coatings 33 4.2.1. Kinetics of aluminium coatings growth 33
4.3. Structure, phase and chemical composition of an aluminium coating on "Armco"
iron
5. ANALYSIS OF PHENOMENA TAKING PLACE DURING DIP COATINGS FORMATION IN A METAL BATH
5.1. Role of surface phenomena in a process of dip coatings formation
5.2. Analysis of influence of iron dissolution phenomena in a liquid aluminium bath on
the coatings growth process

5.3. Investigations of dissolution and mass aluminium bath system in stationary co	transportation phenomena in an "Armco" iron - onditions
5.4. Calculations results of diffusion coeffi- process of its stationary dissolution in	cients relations to iron concentration after a an aluminium bath64
5.5. Investigations of iron diffusion in a liq	uid aluminium bath in model conditions67
5.6. Calculations results of diffusion coeffic dissolution process in stationary condition	cients relations to iron concentration after a
5.7. Analysis of investigations results of iro conditions	on dissolution in an aluminium bath in diffusion
5.8. Dissolution in kinetic conditions	
5.9. Summary	
6. MECHANISM OF FORMATION OF A	LUMINIUM DIP COATINGS ON IRON .85
7. MODELLING OF GROWTH KINETI IRON	CS OF ALUMINIUM DIP COATINGS ON
7.1. Description of coatings growth process	
7.2. Description of polyphase layers growth	
8. SUMMARY	
IITERATURE	
DITERATORE	
Abstract	

Stosowane nazewnictwo i ważniejsze oznaczenia

1) Termin *glin* stosowany był w nazewnictwie związków chemicznych oraz do określenia metalu, w przypadku gdy omawiane były jego właściwości jako pierwiastka chemicznego.

2) Termin *aluminium* używany był, w przypadkach gdy glin wykorzystywany był jako metal w sensie użytkowym (surowiec, składnik stopów), natomiast jego formy rzeczownikowe i przymiotnikowe stosowane były do określenia procesów technologicznych i pojęć o charakterze technicznym, np. *aluminiowanie, powłoka aluminiowa, kapiel aluminiowa itp.*

W pracy wszystkie wielkości fizyczne podane zostały w jednostkach układu SI, ale ze względu na liczne aspekty technologiczne poruszane w tej pracy temperatura podawana była zarówno w skali Celsjusza i Kelvina.

α	roztwór stały Fe w Al.
γ	roztwór stały Al w Fe
β	faza układu Fe-Al o wzorze AlFe
$\beta'(h)$	wysokotemperaturowa faza β
$\beta'(l)$	niskotemperaturowa faza β
β_l	faza układu Fe-Al o wzorze AlFe3
β_2	faza układu Fe-Al o wzorze AlFe, nieuporządkowana
β_3	faza układu Fe-Al o wzorze AlFe, uporządkowana
θ	faza układu Fe-Al o wzorze Al ₃ Fe
n	faza układu Fe-Al o wzorze Al ₅ Fe ₂
ζ	faza układu Fe-Al o wzorze Al ₂ Fe
ε	faza układu Fe-Al o wzorze Al ₃ Fe ₂
EA	energia aktywacji, kJ/mol
X	grubość warstwy faz międzymetalicznych, µm
k_{I}	stała szybkości wzrostu, µm/s ⁿ
t	czas zanurzania, s
n	wykładnik potęgowy funkcji czasu
k _p	stała parabolicznej szybkości wzrostu, m/s ^{0,3}
R	stała gazowa, J/(mol K)
Т	temperatura, K, °C
ω	energia powierzchniowa granicy rozdziału faz, J/m ²
σ	napięcie powierzchniowe, N/m
sg	indeks odnoszący się do granicy między ciałem stałym i gazem
SC	indeks odnoszący się do granicy między ciałem stałym i cieczą
cg	indeks odnoszący się do granicy między cieczą i gazem
Wa	praca adhezji, J/m ⁻
S _{sc}	powierzchnia kontaktu ciało stałe-ciecz
W_k	praca kohezji, J/m ²
θ	kąt zwilżania (skrajny, krawędziowy graniczny), stopnie
Sn	współczynnik rozpływania, N/m
P II	potenciał chemiczny, J/mol
Zo	wysokość kropli, mm
-0	1

 X_0 szerokość kropli, mm D współczynnik dyfuzji, cm²/s S powierzchnia granicy rozdziału, m² koncentracja, stężenie, %wag., %at., mol/dm3 C_{S} koncentracja nasycenia, %wag., %at., mol/dm³ V_c objętości cieczy, m³ k_{ll} stała teoretyczna rozpuszczania, 1/s grubość warstwy dyfuzyjnej, µm grubość warstwy faz międzymetalicznych, µm czas dyfuzji, s steżenie wzgledne stała rozpuszczania, g/(m²-s), mol/(m²·s), m/s czas metalizacji, s lepkość kinematyczna, m²/s prędkość katowa dysku, rad/s strumień dyfuzji, mol/(cm²·s), atom/(cm²·s), g/(cm²·s) Sc liczba Schmita stała rozpuszczania w warunkach kinetycznych, g/(m²s) krk powierzchnia próbki, m² objętość cieczy, m³ gęstość, g/cm³ efektywny współczynnik dyfuzji, współczynnik dyfuzji chemicznej, cm²/s ilość faz. współrzędna na granicy i-tej fazy,µm współczynnik wymiany masy stała parabolicznego wzrostu warstwy faz międzymetalicznych, m/s^{0,5}

WPROWADZENIE

Zawartość żelaza w skorupie ziemskiej wynosi ok. 5,6% wag, co stawia ten metal na drugim miejscu pod względem zasobności po glinie (ok. 7,4%wag.). Dzięki znacznym zasobom złóż magnetytu, hematytu, limonitu, syderytu i pirytu żelazo jest najtańszym z metali, a produkcja stopów na jego osnowie całkowicie zdominowała rynek metalicznych tworzyw konstrukcyjnych. Stopy na osnowie żelaza - to przede wszystkim: stale węglowe (C<2%at.), żeliwo (C>2%at.), stale narzędziowe i specjalne oraz żaroodporne stopy typu FeCr i FeCrAl. Podkreślić jednak należy, że poprawe własności mechanicznych i odporności korozyjnej stali uzyskuje się poprzez stosowanie dodatków stopowych, z których niektóre, z uwagi na niską zawartość w skorupie ziemskiej, już dzisiaj są traktowane jako surowce deficytowe. Powoduje to ciagły wzrost cen tych surowców na rynkach światowych. Utwardzenie stali na drodze tworzenia: roztworów stałych, wydzieleń weglikowych i azotkowych oraz wydzieleń z faz międzymetalicznych wymaga wprowadzenia do stopów żelaza takich dodatków, jak: molibden (0,00015), wanad (0,0135), cyrkon (0,019), niob (0,02), wolfram (0,00036) czy bor (0,001), natomiast podwyższenie atmosferycznej i wysokotemperaturowej odporności korozyjnej stali wymaga wprowadzenia znacznych ilości niklu (0,0075), kobaltu (0,0025) oraz chromu (0.02) (zawartość metali w skorupie ziemskiej podana w %wag.). Jest zatem zrozumiałe, że wysokiej jakości materiały na osnowie żelaza ze względów cenowych wykorzystywane są jedynie w ograniczonym zakresie, natomiast główni konsumenci materiałów konstrukcyjnych, czyli przemysł: maszynowy, okrętowy, zbrojeniowy, transportowy energetyczny oraz budownictwo, bazować muszą na stalach weglowych jako podstawowym materiale konstrukcyjnym.

Słabą stroną stali weglowych jest ich niska odporność korozyjna w wilgotnym powietrzu i w środowisku wodnym. Żelazo w środowisku suchego powietrza pokrywa się warstwą ochronnego tlenku, natomiast w powietrzu wilgotnym ulega rdzewieniu.

W latach sześćdziesiatych i siedemdziesiatych, kiedy straty spowodowane korozją w uprzemysłowionych państwach siegały 10% rocznego dochodu narodowego, uruchomione zostały liczne programy powszechnej walki z korozją. Jedna z metod ochrony stali węglowych przed korozją atmosferyczną polega na pokrywaniu ich warstwa metalu wytwarzającego warstwe pasywną odporna na działanie wilgotnej atmosfery i wody. Powłoki te dzielą się na katodowe i anodowe w zależności od wartości ich potencjału względem potencjału żelaza. Jeśli potencjał powłoki jest wyższy niż potencjał żelaza, wtedy metal powłoki zachowuje się jak katoda, a żelazo jak anoda, i odwrotnie, w sytuacji gdy metal powłoki ma potencjał niższy od potencjału żelaza. Jeśli w wyniku działania czynnika mechanicznego nastąpi przerwanie ciągłości powłoki katodowej, to odsłonięte żelazo oraz metal powłokowy będąc w kontakcie z elektrolitem wytworzą ogniwo galwaniczne. W sytuacji gdy metal powłoki stanowi katodę w takim ogniwie, a żelazo anodę, korozja żelaza zostaje przyspieszona. Do powłok katodowych na żelazie należa: cynowa, chromowa oraz miedziowa. Powłoki te wykazują zatem własności ochronne względem żelaznego podłoża jedynie w sytuacji, gdy ich ciagłość nie zostanie przerwana. Z kolej powłoki cynkowe, kadmowe czy aluminiowe na żelazie spełniają rolę anody w ogniwie

С

δ

X

t

Ψ

k

τ

v

ω

i

S

V

ρ

D

n

 Γ_i

H

в

galwanicznym, dzięki czemu proces korozji podłoża spełniającego rolę katody ulega spowolnieniu. Powłoki anodowe chronią stopy w sposób mechaniczny i zarazem elektrochemiczny.

Wśród wielu technologii stosowanych w ochronie przed korozją elektrochemiczną metalizacja zanurzeniowa od wielu lat uważana jest za najskuteczniejszy, a jednocześnie najtańszy sposób zabezpieczenia powierzchni stopów żelaza. Tą metodą wytwarza się między innymi powłoki cynkowe, cynowe, ołowiowe i aluminiowe [1-6,11,15-20,27].

Proces cynkowania zanurzeniowego stosowany jest od ponad 150 lat, pozostałe technologie metalizacji zanurzeniowej rozwinęły się później. Najbardziej rozpowszechnioną technologią ochrony produktów na osnowie żelaza przed korozją atmosferyczną jest cynkowanie zanurzeniowe. Jednak mając na względzie ciągły wzrost zapotrzebowania na wyroby hutnicze zabezpieczone przed korozją powłokami ochronnymi oraz stopniowe wyczerpywanie się światowych zasobów cynku, konieczne stało się opracowanie i rozpowszechnienie nowych rozwiązań w zakresie ochrony stali przed korozją atmosferyczną. Powłoki aluminiowe wytwarzane metodą ciągłą wydają się być jedynym trafnym wyborem z tego zakresu.

W literaturze krajowej i zagranicznej opublikowano wiele prac dotyczących powłok aluminiowych otrzymywanych metodą zanurzeniową, ale wiele poglądów na ten temat jest bardzo kontrowersyjnych. Szczególnie żywą dyskusję naukową budzą kontrowersje wokół kwestii dotyczących mechanizmu narastania powłok aluminiowych.

Wyniki eksperymentalne zgromadzone przez autora pracy w toku wieloletnich badań wskazują, że proces tworzenia powłok zanurzeniowych powinien być traktowany jako kontrolowany "proces korozyjny". Wychodząc z takiego punktu widzenia, należało skoncentrować większą uwagą na zjawiskach i procesach zachodzących na granicy fazy ciekłej i stałej. Analiza danych literaturowych wykazuje, że większość autorów [5,6,11,96,98,102], rozpatrując kinetykę i mechanizm powstawania powłok zanurzeniowych, pomija zjawiska zachodzące w kąpieli metalowej, koncentrując się jedynie na procesach dyfuzji zachodzących w fazie stałej. Nieliczni autorzy, którzy zwrócili uwagę na zjawiska powierzchniowe, takie jak np. rozpuszczanie żelaza w kąpieli aluminiowej, wciąż pomijają wpływ tego procesu na mechanizm powstawania powłok [1,6,158].

Taki stan rzeczy stanowił dla autora zachętę do podjęcia własnych systematycznych badań o charakterze podstawowym dotyczących kinetyki, mechanizmu wzrostu oraz mikrostruktury zanurzeniowych powłok aluminiowych na żelazie i jego stopach.

Niniejsza praca obejmuje analizę procesów cząstkowych zachodzących podczas metalizacji zanurzeniowej, w tym zwłaszcza procesów i zjawisk przebiegających po stronie kapieli metalowej i na granicy fazowej: ciało stałe – metaliczna ciecz.

Stworzony w oparciu o tę analizę opis mechanizmu wzrostu powłok aluminiowych pozwala na ich racjonalne kształtowanie i prowadzenie procesu wzrostu powłoki w sposób w pełni kontrolowany. Opracowany model wzrostu powłoki aluminiowej na żelazie metodą zanurzeniową stanowi bazę dla uogólnień na powłoki zanurzeniowe innego typu.

1. METALIZACJA ZANURZENIOWA – POZIOM TECHNOLOGII, STAN WIEDZY I KIERUNKI ROZWOJU BADAŃ

1.1. Rys historyczny

Metoda cynkowania zanurzeniowego stopów żelaza została wynaleziona przez francuskiego chemika Malouina w 1742 roku [1,2]. Metoda ta polega na zanurzaniu stalowych lub żeliwnych elementów w kąpieli z ciekłego cynku. Wymogiem warunkującym uzyskanie ciagłej, jednorodnej warstwy cynkowej jest właściwe przygotowanie powierzchni pokrywanego elementu, polegające na usunięciu tlenków i wodorotlenków żelaza tworzących się jako produkt korozji atmosferycznej. Cynkowanie zanurzeniowe na skalę przemysłową wykonane zostało po raz pierwszy przez paryskiego inżyniera Stanisława Sorela w 1836 roku, który opracował i wdrożył metodę chemicznego trawienia powierzchni żelaza i stali. Rok później (10.05.1837) Sorel uzyskał patent na zabezpieczenie przeciwkorozyjne powierzchni wyrobów wykonanych ze "stali i żelaza" [1,3]. Metoda ta, w praktycznie niezmienionej formie, stosowana jest do dziś w celu wytwarzania powłok techniką indywidualnego zanurzania.

Z oszacowań Polskiego Towarzystwa Cynkowniczego wynika, że w naszym kraju jedynie w 2000 roku procesowi cynkowania poddano łącznie około 615 tys. Mg stali, w tym metodą indywidualnego zanurzania ocynkowano około 204 tys. Mg wyrobów stalowych, a pozostała ilość przypadała na metody ciągłe [7].

Zdecydowanie największą ilość antykorozyjnych powłok cynkowych produkuje się na blachach, taśmach i drutach. Powłoki na tych wyrobach ze względu na ich prosty profil wytwarza się dzisiaj metodami ciągłymi. Technologia i automatyzacja w tym zakresie została dopracowana do tego stopnia, że metody te gwarantują obecnie najwyższą opłacalność procesu produkcyjnego, głównie z uwagi na bardzo niski poziom strat cynku w procesie wytwarzania i nieporównywalnie wyższą wydajność produkcji w stosunku do metody indywidualnego zanurzania [1-4,7,18-19,20,25-26]. Cynkowanie tą metodą stosowane jest wciąż do wytwarzania powłok ochronnych na wyrobach walcowanych o profilu zamkniętym (np. rury), odlewach i gotowych elementach konstrukcyjnych o złożonych kształtach.

Powłoki cynkowe nie są jedynymi powłokami wytwarzanymi w skali przemysłowej na stalach. Cęsto stosowane są także powłoki cynowe i ołowiowe, które opracowane zostały na konkretne zapotrzebowanie dla ochrony stali przed korozją w specyficznych środowiskach korozyjnych. Powłoki cynowe znalazły duże zastosowanie w przemyśle spożywczym, np. do wyrobu puszek do przechowywania konserwowanych produktów żywnościowych lub do ochrony elementów maszyn stosowanych w przemyśle spożywczym. Z kolei powłoki ołowiowe sprawdziły się w atmosferach zawierających związki siarki. Obserwuje się jednak tendencję spadkową, jeśli chodzi o zapotrzebowanie na powłoki cynowe i ołowiowe wytwarzane metodą zanurzeniową [2,4,15,22-23].

Osobną grupę powłok zanurzeniowych, charakteryzujących się wyższą odpornością korozyjną niż tradycyjne powłoki cynkowe, stanowią powłoki aluminiowe. Stosowane są dwa podstawowe typy kąpieli: stop Al+11%Si (typ 1) oraz "czyste" aluminium (typ 2) [9-10]. Poszczególne typy powłok różnią się pod względem właściwości. Powłoki typu 1 wykazują

dobre właściwości plastyczne, lecz mają niższą odporność korozyjną i gorszy wygląd niż powłoki typu 2, które z kolei mają metaliczny połysk i lepszą odporność korozyjną przy gorszej plastyczności. Oba typy powłok wykazują od 4 do 8 razy wyższą odporność na korozję elektrochemiczną niż powłoki cynkowe. Dodatkową zaletą powłok aluminiowych jest ich wysoka odporność na korozję w podwyższonych temperaturach [11-14]. Wysoka odporność na korozję w temperaturach podwyższonych jest wynikiem tworzenia się na powierzchni aluminium warstwy tlenku glinu Al₂O₃. Tlenek glinu z racji skrajnie niskiego stężenia defektów punktowych charakteryzuje się najniższą z możliwych szybkością narastania.

Metoda wytwarzania powłok aluminiowych powstała w USA w końcu lat trzydziestych XX wieku i stanowi ona dzisiaj technologię w pełni dopracowaną i zautomatyzowaną. Mimo to produkcja aluminiowanych blach stalowych jest w obecnym czasie niższa niż blach cynkowanych. W 2001 roku porównanie kosztów wytwarzania dla podobnych wymiarowo blach metalizowanych zanurzeniowo kształtowało się następująco:

• blacha stalowa cynkowana - 491 £/t,

• blacha stalowa aluminiowana (kapiel typu 1) - 559 £/t [17].

Należy zaznaczyć, że stal z powłoką aluminiową posiada kombinację własności, jakich nie posiadają stale z dowolną inną powłoką metalową. Z tego powodu blachy aluminiowane stosowane są do produkcji układów wydechowych w silnikach spalinowych. Drugim ważnym odbiorcą blach aluminiowanych jest budownictwo, gdzie wykorzystywane są one jako elementy osłonowe [18-20]. Mniejsze zainteresowanie blachami aluminiowanymi ma po części swoje źródło w tradycji myśli technicznej, a także w nieco wyższych kosztach produkcji. Ponadto aluminiowanie zachodzi w kapielach o wyższej temperaturze i jest od strony technologicznej bardziej skomplikowane niż cynkowanie, a zatem uruchomienie produkcji powłok aluminiowych wymaga na wstępie znacznie wyższego kapitału niż produkcji powłok cynkowych, przy podobnej opłacalności produkcji.

Powłoki cynkowe otrzymywane w tradycyjnych kąpielach wykazują w niektórych środowiskach zbyt niską odporność korozyjną. W znacznym stopniu przyczynia się do tego stały wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego spowodowany rozwojem przemysłu. Dotyczy to głównie powietrza atmosferycznego, w którym obserwuje się systematyczny wzrost stężenia związków siarki, tlenku węgla i tlenków azotu, które emitowane są do atmosfery przez konwencjonalną energetykę i motoryzację [21]. Problem ten częściowo rozwiązano zastępując kąpiele cynkowe kąpielami cynkowo-aluminiowymi. W latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych opracowano dwa rodzaje nowych kąpieli metalizujących na bazie cynku i aluminium, które znalazły zastosowanie przy wytwarzaniu powłok metodą ciągłą na blachach, taśmach i drutach [1,16-20,27-34].

1.2. Technologia metalizacji zanurzeniowej metodą ciągłą

Technologia metalizacji sposobem ciągłym wdrażana jest w różnych wariantach, które różnią się sposobem wstępnego przygotowania powierzchni przed zasadniczym procesem nanoszenia metalicznej warstwy ochronnej [1-6,18-20,22,24-25]. Przygotowanie powierzchni może być przeprowadzone następującymi metodami:

- obróbka cieplna w atmosferach gazowych metodą Sendzimira,
- obróbka chemiczna połączona z zastosowaniem topników w postaci roztworów wodnych lub stopionych soli,
- obróbka łączona:
 - odtłuszczanie chemiczne, utlenianie i redukcja w atmosferach gazowych;
 - odtłuszczanie poprzez wyżarzanie, trawienie w roztworach kwasów.

Schemat linii technologicznej z obróbką powierzchni wg metody Sendzimira do metalizacji stalowych blach walcowanych na zimno przedstawiony został na rys.1.1 [24-25]. Typowy proces metalizacji zanurzeniowej metodą ciągłą przebiega w następujący sposób [25]. Dostarczana w kręgach zimno walcowana taśma stalowa rozwijana jest na rozwijarkach. Podczas rozwijania jednego kręgu przygotowywany jest kolejny. Po opuszczeniu rozwijarki poczatek nowego kregu podawany jest do nożyc, gdzie następuje jego przycinanie w celu przygotowania do zgrzewania. Poczatek każdego kolejnego pasma blachy łączony jest na zgrzewarce z końcem pasma z poprzedniego kręgu. W tym czasie zapas taśmy uzyskany dzieki tzw. wózkom petlowym jest niwelowany i trwająca kilkadziesiąt sekund operacja zgrzewania nie powoduje zatrzymania linii. Blacha stalowa w postaci ciągłej taśmy wprowadzana jest przez podajniki do pieca o regulowanej atmosferze. W pierwszej części pieca, gdzie temperatura zmienia się od 150-500°C (423-773K), następuje wypalenie zanieczyszczeń organicznych oraz pokrywanie powierzchni stali cienką warstwą tlenku żelaza. W drugiej części pieca, w obszarze temperatur 800-950°C (1073-1223K), gdzie panuje atmosfera redukujaca (zdysocjowany amoniak lub mieszanina azotowo-wodorowa), następuje zredukowanie uprzednio wytworzonego tlenku żelaza do metalu. Po schłodzeniu taśmy stalowej do temperatury, przy jakiej prowadzony jest proces metalizacji, zostaje ona przez tzw. "rekaw" wprowadzona do kapieli metalizującej. Jedna z powszechnie stosowanych modyfikacji metody Sendzimira polega na wprowadzeniu trawienia w kapieli alkalicznej w miejsce wstepnego utleniania. Kolejna z często stosowanych modyfikacji składa się z: odtłuszczania stali przez wyżarzanie, wytrawienia w roztworze kwasu solnego, suszenia i wyżarzania w redukującej atmosferze w postaci par zdysocjowanego termicznie amoniaku. Należy podkreślić, że 85% światowej produkcji blach ocynkowanych wytwarzanych jest na liniach produkcyjnych wykorzystujących różne warianty metody Sendzimira do przygotowywania powierzchni stali przed ich metalizacją.



- Rys. 1.1. Schemat linii do metalizacji blach metodą zanurzeniową [25]: 1-rozwijarka, 2-nożyce, 3-zgrzewarka, 4-wóżek pętlowy, 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, 17-wózek pętlowy, 18-nożyce gilotynowe, 19-zwijarki, 20-rozwijarka, 21-nożyce, 22urządzenie pakujące
- Fig.1.1. Scheme of line for the hot-dip metallization of the sheet [25]:

1-pay-off reel, 2-shear, 3-welder, 4-looper car, 5-rolls, 6-chemical decreasing with brushing, 7-furnace for reduction, 8-furnace for annealing, 9-pot, 10-air knife, 11-galvannealing furnace, 12-minimizing zinc spangle equipment, 13-cooler, 14-skin-pass mill, 15-tension leveller, 16-chemical treatment section, 17-looper car, 18-shear, 19-coiler, 20-decoiler, 21-shear, 22-packing equipment

Druga grupa metod przygotowania powierzchni opiera się na trawieniu chemicznym. W metodach tych wymaganą zwilżalność podłoża uzyskuje się dzięki zastosowaniu topników. Każda z metod wykorzystujących trawienie chemiczne do przygotowywania powierzchni stali ma wiele modyfikacji w zależności od rozwiązań konstrukcyjnych i budowanych linii technologicznych. Decyduje o tym głównie ekonomika prowadzenia procesu [1,3,18-20,25]. W tej metodzie przygotowywania powierzchni do metalizacji taśma przechodzi przez zespół wstępnego oczyszczania chemicznego, który obejmuje: oczyszczanie szczotkami

obrotowymi, odtłuszczanie, trawienie elektrolitycznie, płukanie i suszenie. Opisywana operacja realizowana jest tylko wówczas, gdy stan powierzchni taśmy tego wymaga (występują naloty rdzy).

Następnie taśma jest podgrzewana w piecu z atmosferą utleniającą do temp. ok. 920°C (1193K) i przechodzi do jego dalszej części w celu wyżarzania. Piec ten składa się z kilku stref i umożliwia on prowadzenie procesów obróbki cieplnej stali, takich jak: wyżarzanie rekrystalizujące w 840°C (1113K) lub wyżarzanie normalizujące w 950°C (1223K). W warunkach intensywnego chłodzenia do temperatury ok. 540°C (813K) strumieniem gazu ochronnego otrzymuje się taśmę utwardzoną (ang. full-hard). Proces wyżarzania prowadzony jest w atmosferze zdysocjowanego amoniaku lub mieszaninie $N_2(10-15\%)+H_2(85-90\%)$. W końcowej strefie pieca następuje zmniejszenie temperatury taśmy do wartości nieco wyższej niż temperatura metalizacji (ok. 10K), po czym przez szczelną śluzę wprowadzana jest ona do kąpieli metalizującej.

Piec do przetrzymywania kąpieli metalizującej wyposażony jest w wannę stalową, która może być dodatkowo zabezpieczona wymurówką ceramiczną. Zastosowanie wymurówki ceramicznej wymusza stosowanie bardziej skomplikowanych systemów ogrzewania wanny, lecz zapobiega stratom metalu wynikającym z tworzenia się faz międzymetalicznych Fe-Zn. Ponadto wymurówka ceramiczna zmniejsza w sposób zasadniczy niebezpieczeństwo awarij powstałej w wyniku perforacji wanny stalowej. Po zakończeniu procesu metalizacji taśma wyprowadzana jest za pomoca tzw. rolki dennej na zewnatrz wanny w kierunku pionowym w stosunku do lustra ciekłego metalu, gdzie następnie realizowany jest proces obróbki wykańczającej. Nad kapielą znajduje się urządzenie, zwane powszechnie "nożem powietrznym", w którym strumień powietrza lub gazu obojetnego za pomocą dysz kierowany jest na taśmę w celu usunięcia resztek ciekłej kapieli. Linia technologiczna w dalszej części wyposażona bywa zazwyczaj w dodatkowe urządzenia do wyżarzania. Wyżarzanie przeprowadza się w celu wytworzenia związków międzymetalicznych Fe-Me (np. metoda Galvanealing) oraz przyspieszonej krystalizacji materiału powłokowego. W przypadku powłok cynkowych w procesach tych dokonuje się zmniejszenia tzw. "kwiatu" na powierzchni blachy, co wpływa korzystnie na jej walory dekoracyjne.

W dalszej części linii technologicznej znajdują się chłodnie, w których poprzez silny nadmuch powietrza następuje chłodzenie taśmy do temperatury otoczenia. Taśmę można poddać wygładzaniu na walcarce typu "duo" ze gniotem wynoszącym ok. 0,5%. Wygładzanie blach jest czynnością konieczną w przypadku nakładania powłok malarskich lub ochronnych warstw z tworzyw sztucznych. Końcowa część linii produkcyjnej wyposażona bywa zwykle w urządzenia do prostowania taśmy metodą naciągania, pasywacji w kąpieli chromianowej oraz w urządzenia do zwijania lub cięcia w arkusze.

Należy zaznaczyć, że w procesie metalizacji zanurzeniowej taśm stalowych metodą ciągłą po niewielkich modyfikacjach procesu technologicznego i zastosowaniu odpowiedniego składu kąpieli metalizującej można uzyskiwać różne rodzaje powłok, np. aluminiowe, cynkowe, cynkowo-aluminiowe. Dlatego też dość często linie produkcyjne do metalizacji projektowane są pod kątem wykorzystania ich do cynkowania oraz aluminiowania [1,18-20, 25].

Blachy ocynkowane wytwarzane są najczęściej na liniach ciągłych wg metody Sendzimira lub jej modyfikacjach. O odporności korozyjnej blach ocynkowanych decyduje grubość pokrycia. Obecnie stosuje się pokrycia o grubości odpowiadającej masie od 100 do 600 g/m² cynku na obie strony blachy. Linie ciągłe do ocynkowania odznaczają się dużą wydajnością, co wynika z dużych prędkości metalizacji taśmy sięgających 240 m/min. Firmy produkujące blachę ocynkowaną wytwarzają ją w wielu wariantach, np.:

• blachy z tzw. "kwiatem",

• blachy o różnych grubościach powłoki po obu stronach,

blachy z powierzchnią gładzoną metodą przeróbki plastycznej,

blachy typu "galvannealing" pokryte warstwą związków międzymetalicznych Fe-Zn,
blachy ocynkowane jednostronnie.

Obróbka wykańczająca powłoki cynkowe może obejmować:

• gładzenie powierzchni,

• pasywowanie lub oliwienie,

• nanoszenie warstw lakierniczych lub laminowanie tworzywami sztucznymi.

Blachy ocynkowane, a zwłaszcza dodatkowo zabezpieczone powłokami lakierniczymi lub tworzywami sztucznymi, znalazły duże zastosowanie: w budownictwie, przy wytwarzaniu lekkich konstrukcji stalowych, w produkcji sprzętu gospodarstwa domowego i w wielu innych dziedzinach techniki. Od kilkunastu lat blachy ocynkowane stosowane są także do produkcji karoserii samochodowych [1].

Wzrost odporności korozyjnej blach ocynkowanych można osiągnąć poprzez zwiększenie grubości powłok. Wziąwszy pod uwagę, że w przypadku powłok cynkowych czas ochrony jest proporcjonalny do grubości powłoki, dla dwukrotnego zwiększenia trwałości wymagana jest dwukrotnie większa grubość powłoki, co oczywiście zwiększa zużycie cynku. Jeśli jednak w środowisku pracy obecne będą związki siarki, to proces korozji powłoki cynkowej zostaje w znacznym stopniu przyspieszony i nawet zastosowanie grubszych warstw cynku nie daje właściwej ochrony.

Wynika stąd wniosek, że ze względów technicznych, a także ekonomicznych należy poszukiwać innych dróg zwiększenia odporności korozyjnej omawianych powłok. Prace badawcze nad poprawą własności użytkowych powłok cynkowych wykazały [1-6,20,27-33], że wprowadzenie dodatków stopowych do kapieli cynkowej poprawia ich odporność korozyjną. Kierunek ten zapoczątkował amerykański koncern Bethlehem Steel Corporation w latach 60, który opracował blachę z powłoką ochronną o składzie 55% Al, 1,6% Si i 43,4% Zn o handlowej nazwie Galvalume. Blacha ta wytwarzana jest zgodnie z normą ASTM, a 792 w dwu rodzajach o symbolach: AZ 50 i AZ 55 [19,20,27,31,59,76]. BSC uruchomiła produkcję blach od roku 1972, natomiast sprzedaż licencji rozpoczęła w 1976 r. Według informacji podawanych przez Europejskich Producentów Blach Stalowych [27] do roku 1989 na produkcję wspomnianej powłoki 55% Al-Zn udzielono 22 licencji dla wytwórców z 17 krajów świata. W Europie uruchomiono produkcję blach z powłokami omawianego typu w 6 firmach. Blachy z powłoką 55% Al-Zn wytwarzane są o grubościach od 0,25 do 2,0 mm i szerokościach od 600 do 1650 mm. Istnieje możliwość zamawiania blach o grubości większej niż 2 mm [1,27,28].

Odporność korozyjna blach z powłoką 55% Al-Zn badana jest przez blisko dwie dekady lat. Wyniki porównawczych badań korozji atmosferycznej w środowisku morskim, morskim ostrym, przemysłowym i wiejskim dla blachy z powłoką otrzymaną w kąpieli cynkowej Z 275 oraz w kąpieli Alucynk AZ 150 przedstawiono na rys.1.2. Jak widać, odporność na korozję powłoki 55%Al-Zn jest znacząco wyższa niż powłoki z "czystego" cynku. Z innych danych wynika, że po 13 latach ekspozycji najlepszą odporność na działanie środowiska atmosferycznego wykazują blachy aluminiowane zanurzeniowo, odporność pośrednią – blachy metalizowane w kąpielach 55% Al-Zn, natomiast odporność najniższą - blachy z powłoką cynkową. Powłoka Galvalume wykazuje w atmosferze przemysłowej 5 razy większą odporność korozyjną niż powłoka cynkowa, natomiast w atmosferze wiejskiej -3 razy większą, z tym że stopień degradacji korozyjnej obu rodzajów powłok w środowisku wiejskim był niższy niż w przemysłowym. Oznacza to, że ze wzrostem agresywności korozyjnej środowiska powłoki zawierające glin zwiększają swoją przewagę nad powłokami na bazie cynku.

W początkowym okresie procesu korozji powłok 55% Al-Zn obserwuje się relatywnie duże ubytki masy, które w dalszym przebiegu tego procesu ulegają znacznemu zmniejszeniu [28,29,31]. Zachowanie takie ma związek z budową tych powłok. W warunkach procesu ciągłego otrzymuje się powłoki, których warstwa zewnętrzna bogata w cynk stanowi ok. 95% grubości całej powłoki.



Rys.1.2. Przebieg korozji atmosferycznej w różnych środowiskach [28]: 1 – agresywne morskie, 2 – morskie, 3 – przemysłowe, 4 – wiejskie Fig.1.2. Atmospheric corrosion in different environments [28]: 1 – agressive marine, 2 – marine, 3 – industrial, 4 – village

Taka budowa warstwy zewnętrznej sprawia, że w początkowym okresie korozji atmosferycznej korodują głównie obszary bogate w cynk. Powstający produkt korozji, z racji większej objętości molowej od fazy metalicznej, utrudnia do niej dostęp utleniacza i stopniowo wyhamowuje tempo konsumpcji powłoki. Dzięki korozji obszarów powierzchniowych powłoki możliwe jest protektorowanie podłoża odsłoniętego, np. w wyniku cięcia blachy. W dalszych etapach procesu korozji następuje oddziaływanie środowiska z obszarami bogatymi w aluminium. Warstwa dyfuzyjna znajdująca się na granicy z podłożem wykazuje bardzo wysoką odporność na korozję i stanowi ona barierę hamującą proces korozji po wyczerpaniu własności ochronnych warstwy zewnętrznej. Liczne prace badawcze [42-57,63,64], w toku których przeprowadzono badania korozyjne w różnych środowiskach, wykazały, że odporność korozyjna blach z powłoką 55% Al-Zn jest 2-4 razy wyższa niż blach z powłoką cynkową o tej samej grubości. Ponadto omawiane powłoki charakteryzują się:

• wysoką podatnością do przeróbki plastycznej,

- wysokim współczynnikiem odbicia promieniowania elektromagnetycznego w obszarze podczerwieni,
- możliwością zgrzewania i spawania,
- odpornością korozyjną w podwyższonych temperaturach,
- możliwością pokrywania lakierami i tworzywami sztucznymi.

W materiałach informacyjnych producentów blach z powłokami 55% Al-Zn [1,41,45,58,63,64] podano wiele przykładów zastosowań tych wyrobów, z których najbardziej interesujące to:

• pokrycia dachowe w budownictwie,

• elementy pojazdów samochodowych (kabiny samochodów ciężarowych, tłumiki wydechowe, obudowy filtrów),

obudowy urządzeń dla przemysłu spożywczego,
elementy sprzetu gospodarstwa domowego.

Inna modyfikacia procesu cynkowania zanurzeniowego blach stałowych metoda ciagła iest proces metalizacii w kapielach Zn-Al o handlowei nazwie "Galfan". Technologia ta zakłada 5-procentowy udział aluminium w kapieli cynkowej i niewielkich ilości dodatków metali ziem rzadkich (Ce, La). Skład chemiczny kapieli metalizujacej opracowano w roku 1979 w laboratorium CRM w Liege na zlecenie ILZRO. Podstawowym problemem zastosowania kapieli cynkowej z 5% dodatkiem aluminium było zapewnienie jej odpowiednich własności technologicznych, umożliwiających dokładne pokrywanie powierzchni blach. Spośród badanych 13 stopów tróiskładnikowych na bazie Zn+5% Al jedynie dodatki metali ziem rzadkich w postaci "miszmetalu" dawały pozytywne wyniki. Skład stopu metalizującego został opatentowany w wielu krajach, między innymi w Polsce (zgłoszenie w 1982), a skład optymalny objęty został normą ASTM B 750-85. Według patentu dodatek Al mieści sie w granicach 4,7-6,2%. Stop zawiera także Ce+La 0,03-0,1%. Budowa otrzymanej powłoki jest dwuwarstwowa, tzn. składa się ona z warstwy zewnetrznej o składzie eutektycznym i ciagłej lub nieciagłej warstwy dyfuzyjnej zbudowanej z faz Al-Fe-Zn. Budowa i skład fazowy powłoki sa skomplikowane i zależa silnie od temperatury, czasu zanurzania oraz warunków chłodzenia otrzymanej powłoki [46]. Przy krótkich czasach zanurzania rzędu od 2 do 8 sekund obserwuje sie nieregularności warstwy dyfuzyjnej w postaci "fal". Strefa warstwy dyfuzyinej przylegająca do podłoża stalowego zawiera 20-35% at. Zn. 45-52% at. Al i 18-20% at. Fe [46]. Wydłużenie czasu zanurzania powoduje, że warstwa zyskuje charakterystyczną słupkowo-włóknistą mikrostrukture, a jej skład odpowiada fazie miedzymetalicznej typu Fe(Al_{0.85}Zn_{0.15})₃ [46-51].

Dzięki szybkiemu schłodzeniu blachy ze stali niskowęglowej od temperatury 850°C (1123K) do temperatury 450°C (723K) można otrzymać wysokotłoczną blachę uzyskaną wg technologii Galfan o plastyczności powłoki dotychczas niespotykanej w powłokach zanurzeniowych (rys.1.3.).



Rys. 1.3. Budowa powłoki uzyskanej w kapieli cynkowej z dodatkiem 5 % aluminium [46] Fig. 1.3. Structure of the coating obtained in zinc bath with 5 % aluminium addition [46]

Prowadzone od roku 1979 badania odporności korozyjnej blach z powłoką Galfan dowodzą, że odznacza się ona od 2 do 3 razy większą odpornością niż tradycyjna powłoka cynkowa. Wykazuje ona ponadto własności protektorowania podłoża stalowego dużo większe niż powłoki aluminiowe i powłoki otrzymane w kąpielach 55% Al-Zn, a porównywalne z powłokami cynkowymi. Podwyższoną odporność korozyjną blach z powłoką Galfan tłumaczy się ich strukturą. Jest ona dwufazowa. W trakcie wytwarzania powłoki w wyniku jej szybkiego chłodzenia powstaje drobnoziarnista struktura eutektyczna. Powstałe fazy mają podobne własności elektrochemiczne, co sprawia, że powłoka ta koroduje równomiernie .z szybkością mniejszą niż konwencjonalne powłoki cynkowe. Powłoki typu Galfan są łatwe do malowania, a wytworzona na ich powierzchni powłoka malarska jest trwalsza niż na powierzchni blach otrzymanych metodą Galvalume i ocynkowanych. Plastyczność powłoki Galfan jest wyjątkowo wysoka.

1.3. Technologia metalizacji metodą indywidualnego zanurzania

Powłoki ochronne na elementach o złożonych kształtach, jak: wyroby hutnicze po przeróbce plastycznej, odlewy, konstrukcje budowlane itp., wytwarza się metodą indywidualnego zanurzania. Metoda ta stosowana jest w technologii wytwarzania powłok cynkowych, aluminiowych, cynowych oraz ołowiowych. Poszczególne etapy procesu metalizacji metodą indywidualnego zanurzania przedstawione zostały na rys. 1.4.



Rys.1.4. Proces technologiczny metalizacji zanurzeniowej pojedynczych elementów Fig.1.4. Technological process of batch hot-dip metallization

Proces wytwarzania metalicznej warstwy według tej technologii poprzedza wstępna obróbka powierzchni, która w znacznej mierze stanowi o powodzeniu procesu wytwarzania powłoki metodą zanurzeniową. Obróbka powierzchni obejmuje:

- obróbkę mechaniczną (ubytkowo strumieniowo ścierną lub szlifowanie),
- obróbkę chemiczną (odtłuszczanie, trawienie i topnikowanie).

Z reguły łączy się strumieniowo-ścierną obróbkę ubytkową z obróbką chemiczną. Taki wariant, choć najdroższy, daje w przypadku stali gwarancję poprawnego przygotowania powierzchni. Podczas metalizacji wyrobów żeliwnych obróbka chemiczna nie jest zalecana [1,20,22]. Topnikowanie jest zazwyczaj ostatnią operacją stosowaną przed właściwą metalizacją i ma ono na celu:

- zabezpieczenie powierzchni oczyszczonego wyrobu przed wtórnym utlenieniem,
- usunięcie resztek soli powstających w wyniku trawienia,
- usunięcie ewentualnych pozostałości tlenkowych,
- ułatwienie zwilżania ciekłym metalem powierzchni metalizowanego wyrobu.

Dzięki operacji topnikowania możliwe jest otrzymywanie ciągłych powłok przy krótkich czasach zanurzania. Jako topników używa się związków chemicznych, które charakteryzują się bardzo małym napięciem powierzchniowym. Jeśli topnik nanosi się na powierzchni wyrobu w postaci roztworu wodnego, a następnie w procesie suszenia odparowuje się z roztworu wodę, to proces metalizacji nazywa się "suchy". W sytuacji gdy topnik jest w postaci stopionej na powierzchni powlekanego elementu, proces metalizacji określa się jako "mokry".

Po obróbce wstępnej wyroby zanurzane są do kąpieli stopionego metalu na okres czasu konieczny dla wytworzenia powłoki o żądanej grubości. Czas metalizacji w procesie

indywidualnego zanurzania jest dłuższy niż dla procesu ciągłego, ale zazwyczaj nie przekracza kilkunastu minut. Temperatura kąpieli jest o 30-50 K wyższa niż temperatura topnienia fazy metalicznej. Po procesie metalizacji wyroby mogą być chłodzone z różną intensywnością; z większą poprzez wprowadzenie do wody i mniejszą poprzez odmuchiwanie powietrzem [20,36].

Proces metalizacji wyrobów metodą indywidualną wymaga odpowiedniej konstrukcji elementu powlekanego, która zagwarantuje swobodny wypływ ciekłego metalu z profili wewnętrznych. Wymaga to częstokroć zaprojektowania specjalnych otworów odpływowych.

Z analizy dostępnej literatury [1,2,23,31,35,46,51,54,63] wynika, że główne kierunki rozwoju technologii metalizacji metodą indywidualnego zanurzania są następujące:

- zastosowanie kapieli cynkowych z dodatkami (Al, Ti, Sn, Bi, Mn) [161,162],
- stosowanie kąpieli cynkowych o wyższej temperaturze [45,46,50,61-64],
- zastosowanie kąpieli z ciekłego aluminium.

Wymienione powyżej zagadnienia dotyczą głównie składu kąpieli i nie wyczerpują wszystkich tematów, które stanowią o postępie w dziedzinie metalizacji zanurzeniowej. W aspekcie poznawczym prace badawcze koncentrują się nad poznaniem mechanizmu wzrostu głównych warstw w powłokach metalicznych.

1.4. Perspektywy rozwoju powłok aluminiowych

Powłoki otrzymane w kapieli w postaci ciekłego aluminium mają jasny kolor i gładką powierzchnię, natomiast powłoki wytwarzane w kapieli aluminiowej z dodatkiem krzemu są szare i matowe, jednak wykazują wyższą odporność na działanie środowisk korozyjnych. Aluminiowanie zanurzeniowe zwiększa odporność stali na korozję 3-8 razy w porównaniu z cynkowaniem. Powyższe porównanie odnosi się do większości środowisk korozyjnych, a mianowicie: atmosfery w środowiskach miejskich i przemysłowych, środowiska morskiego, roztworów niektórych kwasów, solanki, ropy naftowej i produktów jej rafinacji, a także gazów spalinowych i atmosfer zawierających związki siarki. Istotną zaletą powłok aluminiowych jest brak toksyczności w zetknięciu z większością artykułów spożywczych oraz możliwość zwiększenia estetyki wyrobów przez ich trwałe barwienie [33].

Analiza szybkości korozji różnych rodzajów powłok, a zwłaszcza porównanie ubytków korozyjnych powłok aluminiowych i cynkowych w różnych środowiskach agresywnych dowodzi, że wyjaśnienia szczególnie małych ubytków korozyjnych powłok aluminiowych szukać należy w ich mechanizmie korozji [33]. Powłoki Al oraz Zn posiadają charakter anodowy w stosunku do podłoża stopów żelaza. Należy więc spodziewać się, że zarówno powłoki aluminiowe, jak i cynkowe rozpuszczając się protektorują podłoże. Stwierdzono jednak, że powłoki te zmieniają wartość potencjału elektrochemicznego w kierunku prostopadłym do pokrywanej powierzchni, przy zachowaniu anodowego charakteru powłoki jako całości w odniesieniu do podłoża Fe.

W przypadku powłok otrzymanych w kapieli aluminiowej potencjał ten maleje, a w przypadku powłok cynkowych – rośnie w miarę przesuwania się od powierzchni powłoki do podłoża. Wskazuje to na bardziej równomierne rozpuszczanie się powłok Al od strony powierzchni oraz na wżerowe rozpuszczanie się powłok Zn z uwagi na rosnącą w kierunku podłoża anodowość poszczególnych warstw.

Autorzy prac [26,33,34] twierdzą, że powłoki aluminiowe wykazują w pewnych środowiskach gorszą ochronę katodową podłoża. W przypadku uszkodzenia powłoki Al, wobec istnienia trwałej i szczelnej warstewki Al₂O₃, ochrona katodowa podłoża jest niewystarczająca. W środowisku morskim następuje niszczenie tlenku aluminium przez chlorki, co ułatwia ochronę elektrochemiczną.

Powłoki aluminiowe, jako jedyne z wyżej omawianych, wykazują dobre własności ochronne w podwyższonych temperaturach. Odporność korozyjna elementów z powłokami aluminiowymi związana jest z tworzeniem się na ich powierzchni zwartej warstwy tlenku glinu Al₂O₃, która odcina fazę metaliczną od dostępu tlenu i innych gazowych utleniaczy. Nawet przy długotrwałym użytkowaniu tych elementów w obszarze temperatur rzędu 500°C (773K) nie są obserwowane żadne niekorzystne zmiany w budowie powłoki poza matowieniem jej powierzchni. Matowienie to nie jest jednak oznaka zmian w strukturze materiału powłokowego. Wynika ono ze zmian grubości ochronnej warstwy tlenku glinu i wiążąca się z nią zmianą stopnia odbicia światła widzialnego. Powyżej 600°C (873K) następuje stopniowa przebudowa struktury powłoki. Zwiększona odporność na korozje elementów z powłokami aluminiowymi zaznacza się wyraźnie przy podwyższeniu temperatury. Dla przykładu, przy temperaturze 700°C (973K) trwałość elementów ze stali węglowej po aluminiowaniu jest 20-krotnie wyższa. Dla dalszego zwiększenia żaroodporności aluminiowych powłok zanurzeniowych stosuje się obróbkę cieplna. Aluminium zawarte w powłoce reaguje podczas obróbki cieplnej z żelazem tworząc wiele faz miedzymetalicznych o malejacej zawartości Al aż do roztworu stałego Al w ferrycje (aFe) włącznie. Powłoki o stabilizowanej strukturze na drodze obróbki cieplnej mogą pracować w zakresie temperatur 750 do 900°C (1023-1173K). Warto dodać, że blachy stalowe aluminiowane metoda zanurzeniowa sa czterokrotnie tańsze od blach aluminiowanych natryskowo.

Analizując problem rozwoju techniki metalizacji zanurzeniowej w dłuższej perspektywie czasowej, należy przypuszczać, że rola powłok aluminiowych w ochronie stali przed korozją będzie stopniowo wzrastać, aż po jakimś czasie aluminiowane wyroby stalowe zdominują rynek materiałów zabezpieczanych antykorozyjnie. Wymaga to jednak pokonania wielu barier. Jedną z nich jest dopracowanie i upowszechnienie materiałów na wanny, które nie rozpuszczają aluminium i potanienie kosztów wytwarzania.

Fakt, że glin zajmuje czwarte miejsce pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej (7,45% wag.), a zawartość cynku szacowana jest na $7x10^{-3}$ % wag., musi z upływem czasu spowodować, że gospodarki krajów o wysokim poziomie industrializacji skierują odpowiednie środki finansowe na dalszy rozwój i upowszechnienie technologii aluminiowania zanurzeniowego.

2. BUDOWA, MIKROSTRUKTURA I MECHANIZM WZROSTU POWŁOK ALUMINIOWYCH NA ŻELAZIE – AKTUALNY STAN BADAŃ

2.1. Analiza układu równowagi fazowej Fe-Al

Dla przeprowadzenia rozważań dotyczących budowy i mechanizmu powstawania powłok aluminiowych niezbędna jest analiza diagramu fazowego układu Fe-Al. Układ równowagi fazowej Fe-Al był wielokrotnie poprawiany, w miarę jak doskonaliły się możliwości badawcze z tego zakresu, i należy sądzić, że nie został on jeszcze definitywnie ukształtowany [68-75]. Większość autorów powołuje się na układ równowagi Fe-Al opracowany przez Hansena i Anderko [68]. Jednak w wielu pracach za podstawę analizy równowag fazowych przyjmuje się układ opracowany przez Woła (rys.2.1) [71] lub Kubaschewskiego (rys.2.2) [69].



Rys.2.1. Układ równowagi Fe-Al wg Wola [7] Fig.2.1. Phase diagram of Fe-Al according to Wol [71]

W stanie ciekłym Al i Fe rozpuszczają się wzajemnie. W stanie stałym największa rozpuszczalność Al w Fe wynosi 34,5% wag. przy temperaturze 1232°C (1505K). Rozpuszczalność ta maleje w miarę obniżania się temperatury i w temperaturze pokojowej wynosi ok. 30% Al. Układ równowagi Fe-Al charakteryzuje się zamkniętym polem fazy γ z szerokim zakresem roztworu stałego α . Roztwór stały Al w żelazie γ występuje jedynie w stopach zawierających glin poniżej 1,1% w temperaturze 1150°C (1423K) [68-75].





W obszarze ferrytu przy powolnym studzeniu powstają nadstruktury odpowiadające fazie AlFe₃ i AlFe. Ten fragment układu równowagi Fe-Al był w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań, a najnowsze wyniki eksperymentalne odbiegają znacznie od danych dotychczasowych. Taki stan wiedzy jest wynikiem trudności towarzyszących otrzymywaniu czystych, jednorodnych stopów Fe-Al oraz niedoskonałości metod badawczych w odniesieniu do identyfikacji nadstruktur.

Charakterystyczną cechą układu równowagi Al-Fe jest występowanie szerokiego pola roztworu stałego (α -Fe) i pięciu stałych faz w zakresie homogenicznym. Zakres fazy β (AlFe) rozdzielony jest na dwa dodatkowe pola, na obszar wysokotemperaturowy $\beta'(h)$ oraz na obszar niskotemperaturowy $\beta'(l)$. Przemiana pomiędzy tymi fazami jest całkowicie odwracalna [76].

W powłokach otrzymywanych w wyniku procesu metalizacji można oczekiwać tworzenia się wielu faz międzymetalicznych obecnych w układzie Fe-Al.

Pearson [74,75] wykazał istnienie następujących faz:

 θ -Al₃Fe - o strukturze jednoskośnej,

 η -Al₅Fe₂ - o strukturze romboedrycznej,

 β_1 -AlFe₃ - o strukturze bcc (DO₃) typu BiF₃,

 β_3 -AlFe - o strukturze bcc (B2) typu CsCl,

Al₆Fe - z rombową strukturą typu Al₆Mn.

Ta ostatnia faza, jako faza metastabilna, nie jest na ogół wyszczególniana na wykresie fazowym.

Hansen [68] wymienia istnienie dodatkowych faz:

ζ-Al₂Fe - o strukturze romboedrycznej.

 ε -Al₃Fe₂ - o strukturze bcc (heksagonalnej z parametrami bardzo podobnymi do ζ -Al₂Fe). W tablicy 2.1 przedstawiono zebrane dane literaturowe dotyczące tych faz [68-75].

Fazy układu Fe-Al [68-76]							
Faza	Zakres homogeniczności	Struktura krystaliczna	Zawartość Al % wag.	Zawartość Fe % wag.			
α	Fe-Al	bcc	-	-			
B	Al Fe ₃	sześcienna typu BiF3	13,87	86,13Fe			
Ba	AlFe	nieuporządkowana, bcc	-	-			
Ba	AlFe	uporządkowana, bcc	32,57	67,43			
Ľ	Al ₂ Fe 47-50wt%	jednoskośna romboedryczna	49,13	50,87			
n	Als Fe252-54wt%	rombowa	54,71	45,29			
θ	Al ₃ Fe 57-62wt%	jednoskośna	59,18	40,80			
	Al ₇ Fe ₂	jednoskośna	62,93	37,07			
	Al Fe metastabilna	rombowa typu Mn ₆ Fe	74,35	25,65			

Ponadto wymienić należy:

- roztwór Fe w Al dla 700°C (973K) ~2,5%wag, a w 600°C (873K) <0,1%wag,
- ε-Al₃Fe₂ (układ sześcienny, z rodzaju bcc),
- Al₆Fe (układ jednoskośny) faza metastabilna,
- Al₇Fe₂ (układ rombowy) faza, co do której istnieją kontrowersje odnośnie do jej obecności w układzie Fe-Al.

Powstawanie faz i ich przemiany w układzie Fe-Al badane były od początku ubiegłego wieku [74,75,78,79]. Już 1933 r. w pracy Osawy [77] przedstawiono wiele danych krystalograficznych dotyczących fazy ζ -Al₂Fe. Wraz z postępem nauki ewoluowały również poglądy badaczy. I tak w pracach Pearsona [74,75] faza ta jest określana jako jednoskośna, natomiast inni badacze poddają ten fakt pod wątpliwość, lecz przyczyn tego nie wyjaśniają zadowalająco.

Według Sinielnikowej [73] faza η -Al₅Fe₂ krystalizuje bezpośrednio z kapieli w temperaturze 1165°C (*1458K*). Faza ta opisywana przez Osawę [77] i innych [68,78] posiada budowę rombową, która charakteryzuje się dużym, sięgającym 30% stopniem zdefektowania w osi "c". Oś ta obsadzona jest wyłącznie przez atomy Al i otoczona jest pierścieniowo przez usytuowane wewnątrz sieci oraz na jej bocznych ścianach atomy Fe i pozostałe atomy Al. Powoduje to uprzywilejowanie kierunku dyfuzji wg mechanizmu wakansowego wzdłuż osi "c". Jak się powszechnie sądzi [78,79], taka budowa powoduje, że faza ta rośnie na żelazie w kapieli aluminiowej w określonym kierunku z dużą szybkością. Fazie Al₅Fe₂ przypisuje się inhibitującą rolę podczas tworzenia faz z układu Fe-Zn w procesie cynkowania zanurzeniowego [80].

Faza η -Al₃Fe wg Woła [71] powstaje w temperaturze 1160°C (1433K) jako rezultat reakcji perytektycznej pomiędzy Al₅Fe₂ a kąpielą bogatą w Al:

$Al+Al_5Fe_2 \rightarrow 2Al_3Fe$

Analizując pozostałe fazy układu Fe-Al, należy stwierdzić, że faza Al₆Fe może tworzyć się w miejsce fazy Al₃Fe. Mondolfo stwierdził [72], że faza Al₆Fe, określana jako metastabilna, powstaje przy dużym stopniu przechłodzenia (powyżej 10K) stopów Al-Fe, natomiast przy nieznacznym stopniu przechłodzenia (do 8K) powstaje faza FeAl₃.

Faza Al₇Fe₂ jest przedmiotem rozbieżności w interpretacji układu Fe-Al. Według Woła [71] faza ta powstaje w temperaturze 560°C (833K) w stopach zawierających do 43% Fe w wyniku reakcji perytektoidalnej pomiędzy stałym roztworem Fe a Al i związkiem międzymetalicznym Al₃Fe. Odmiennego zdania jest Hansen [68], który zaprzecza rozpadowi fazy Al₃Fe przypuszczając, że jest to wciąż ta sama faza, na co wskazuje podobieństwo rentgenogramów i jednostkowa sieć elementarna.

Tablica 2.1

Faza ε -Al₂Fe powstaje wskutek przemiany perytektoidalnej w stanie stałym w temperaturze 1158°C (1431K) z mieszaniny faz (η + Θ).

W stanie stałym otrzymuje się stabilną do temperatury 700°C (973K) nadstrukturę FeAl oraz nadstrukturę Fe₃Al przechodzącą w stan uporządkowania w temperaturze 560°C (833K) [68-75].

W części układu Fe-Al po stronie aluminium istnieje punkt eutektyczny przy 652°C (925K) między Θ -Al₃Fe i bardzo rozcieńczonym pierwotnym roztworem stałym Fe w Al. Przy składzie eutektycznym ciekłego roztworu aluminium zawiera prawdopodobnie 1,7–2,2 %wag. Fe. Rozpuszczalność żelaza w aluminium w stanie stałym jest bardzo mała, mniejsza niż 0,1 %wag. Fe przy (600°C) (873K) [68-75].

2.2. Skład fazowy i struktura powłok aluminiowych na żelazie

2.2.1. Budowa powłok aluminiowych

W dostępnej literaturze brak jest opracowań porównujących budowę powłok aluminiowych na czystym żelazie z powłokami na stalach o różnym składzie chemicznym. Ten sam problem dotyczy wpływu czynników technologicznych na morfologię powłok, jedne prace odnoszą się do powłok otrzymywanych metodą ciągłą, natomiast inne do powłok otrzymywanych metodą indywidualnego zanurzania. Także poglądy dotyczące składu fazowego powłok nie są jednolite. Przyczyną kontrowersji wokół budowy fazowej powłoki są trudności w uzyskaniu dostatecznie dokładnych analiz składu chemicznego i fazowego na przekrojach poprzecznych powłok.

W literaturze panuje zgodny pogląd co do tego, że powłoki aluminiowe są dwuwarstwowe. Warstwa leżąca wewnątrz, mająca kontakt z podłożem, nazywana bywa także warstwą dyfuzyjną, stopową lub przejściową.

Na podstawie układu równowagi Fe-Al (tablica 2.1 i rys. 2.1-2.2) można sądzić, że przy typowej dla aluminiowania temperaturze w strukturze warstwy wewnętrznej powinien pojawić się roztwór stały Al w ferrycie oraz fazy międzymetaliczne: Fe₃Al, FeAl₂, η -Fe₂Al₅, i θ -FeAl₃. Ten sposób rozumowania przedstawiony na rys.2.3 przyjmuje Gębalski [81] oraz wielu innych autorów [5,6,16,100,110].



Rys.2.3. Schemat powloki aluminiowej [81] Fig.2.3.Scheme of Al coating [81] W praktyce zaś tylko dwie fazy udaje się bez trudu zidentyfikować metodami mikroskopowymi, wśród nich zdecydowanie dominuje faza η -Al₅Fe₂ [5,6,11,88,91,93,95, 102,105,106].

Wcześniejsze prace [107-110] podają różne informacje dotyczące składu fazowego warstwy stopowej powłok aluminiowych. W pracach [107,108] stwierdza się, że zasadniczym składnikiem powłoki jest faza θ -Al₃Fe oraz roztwór stały Fe-Al. W innych pracach [109] stwierdza się istnienie dwóch faz międzymetalicznych θ -Al₃Fe i ζ -Al₂Fe i warstwę roztworu stałego Fe-Al. W jeszcze innych [111] stwierdzono jedynie obecność warstwy θ -Al₃Fe.

Według prac [5,6,11,76,83-105] warstwa wewnętrzna powłoki aluminiowej utworzonej w kapieli czystego aluminium na stali niskowęglowej zbudowana jest z fazy η -Al₅Fe₂ Autor pracy [76] podkreśla, że dzieje się tak, pomimo że fazą bardziej stabilną termodynamicznie jest faza θ -Al₃Fe.

Faza η -Al₅Fe₂ widoczna jest na przekroju poprzecznym żelaza "Armco" z powłoką aluminiową w postaci wnikających w podłoże prostopadle ukierunkowanych języków. Wyjaśnienie roli tej fazy w kinetyce wzrostu omawianych powłok znaleźć można w pracach [5,6,11,88,90,95,111-113]. Przebiegający z dużą szybkością anizotropowy wzrost tej warstwy tłumaczony jest jej szczególną budową krystalograficzną. Rysunek 2.4 przedstawia sieć typu rombowego dla omawianej fazy. Faza ta charakteryzuje się wyjątkowo dużym, dochodzącym do 30%, zdefektowaniem węzłów prostopadłej do pokrywanej powierzchni osi "c", która obsadzona jest wyłącznie przez atomy Al i otoczonej pierścieniowo przez usytuowane wewnątrz sieci oraz na jej bocznych ścianach atomy Fe. Taka budowa sieci krystalograficznej wskazuje na istnienie uprzywilejowanego kierunku wakansowego dyfundowania atomów (jonów) aluminium wzdłuż osi "c".



Rys.2.4. Komórka elementarna Al₅Fe₂ [78] Fig.2.4. Elementary cell of Al₅Fe₂ [78]

Dominacja fazy η w powłoce tłumaczona jest więc czynnikami kinetycznymi wynikającymi ze zdefektowania fazy Al₅Fe₂. Duże stężenie wakansów wzdłuż osi "c" podsieci aluminium romboedrycznej komórki fazy η zapewnia większą szybkość dyfuzji reagentów, niż to ma miejsce w fazach ζ i θ , co przekłada się na większą szybkość wzrostu tej fazy [5,6,11,88,90,95,96,111-113].

W chwili obecnej upowszechnia się pogląd, że warstwa przejściowa powłoki aluminiowej składa się z dwóch faz η -Al₃Fe₂ i θ -Al₃Fe. Obecność w powłokach aluminiowych fazy θ -Al₃Fe budzi wiele dyskusji. Zdaniem Ryabova, Eggelera, Gierka i Bajki [5,6,16,88,96,102] faza ta znajduje się na powierzchni fazy η -Al₃Fe₂ pod warstwą zewnętrzną powłoki aluminiowej. Eggeler – dla stali niskowęglowej, a Gierek i Bajka dla żeliwa podeutektycznego [16,88,96] udowodnili bezspornie jej obecność za pomocą mikroanalizy RTG w mikroobszarach [96]. Pojawiły się jednak wątpliwości co do momentu powstawania tej fazy oraz roli, jaką ona odgrywa w procesie aluminiowania. Gierek i Bajka [16] twierdzą, że faza Al₃Fe powstaje jako wynik reakcji w stanie stałym podczas wzrostu powłoki w kąpieli. Eggeler twierdzi natomiast, że faza ta krystalizuje z przesyconej w żelazo cieczy podczas krzepnięcia powłoki [88]. Jako dowód przytacza on wyniki swoich badań metalograficznych dla próbek aluminiowanych i chłodzonych z różnymi szybkościami. Eggeler wykazał, że w próbce szybko schłodzonej w wodzie warstwa zewnętrzna nie zawierała słupkowych krystalitów fazy θ -Al₃Fe, natomiast w próbce chłodzonej z małą prędkością można było tę fazę zaobserwować.

Reasumując, należy stwierdzić, że źródła literaturowe oraz doświadczenia własne wskazują, że dyfuzyjna warstwa przejściowa, otrzymana w kąpieli aluminiowej na stopach żelaza zbudowana jest z dwóch stref: cienkiej warstewki fazy Al₃Fe oraz grubej warstwy złożonej ze słupkowych kryształów fazy Al₅Fe₂. Faza Al₅Fe₂ oddzielona jest od podłoża cienką warstewką roztworu stałego Al w Fe α . Dominująca w warstwie przejściowej jest faza Al₅Fe₂ widoczna na przekrojach poprzecznych powłoki, zwłaszcza na stali niskowęglowej w postaci charakterystycznych "języków" wchodzących w podłoże.

Warstwa zewnętrzna powłoki składa się z roztworu stałego żelaza w aluminium w postaci mieszaniny eutektycznej Al+Al₃Fe, która praktycznie zawsze zawiera izolowane wtrącenia fazy międzymetalicznej. Jej pochodzenie budzi kontrowersje wśród badaczy procesów aluminiowania zanurzeniowego. Langenscheid i Klein [113] oraz Denner i Jones [91] sugerują, że obecność tych faz w warstwie zewnętrznej spowodowana jest naprężeniami, które powstają podczas narastania warstwy dyfuzyjnej. Naprężenia te wywołują odpryskiwanie (ang. spalling) warstwy wewnętrznej, gdy osiąga ona pewną grubość. Pogląd ten podzielają także autorzy innych opracowań [102,119]. Skład fazowy warstwy zewnętrznej ma niewątpliwie decydujący wpływ na własności antykorozyjne powłoki jako całości [5,6, 11-14,20,81,105, 110,120-123].

Budowa zanurzeniowych powłok aluminiowych na stopach żelaza zależy od parametrów technologicznych procesu aluminiowania. Oczywiste jest, iż wraz z podwyższeniem temperatury kapieli zwiększa się szybkość dyfuzji Al. Podwyższenie temperatury o 100K zwiększa grubość dyfuzyjnej warstwy przejściowej dwukrotnie. Osiągnięty tą drogą wzrost grubości warstwy wpływa na jej jakość i budowę fazową, a co za tym idzie – na trwałość powłoki w warunkach pracy. Przyrost grubości warstwy aluminiowej na stali obserwuje się w zakresie temperatur 660-900°C (933-1173K), czyli powyżej temperatury przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$ [5,6].

Podczas aluminiowania sposobem jednostkowym przyrost grubości warstwy zewnętrznej powłoki na żeliwie zachodzi parabolicznie w funkcji czasu zanurzania, natomiast przyrost warstwy przejściowej, po ustabilizowaniu się warunków procesu, zbliżony jest do liniowego. Z kolei przyrost aluminiowej warstwy przejściowej na stali o strukturze ferrytycznej, perlitycznej i ferrytyczno-perlitycznej opisany jest zależnością paraboliczną względem czasu zanurzania [5,6,92,110].

Na podstawie przedstawionej analizy literaturowej należy stwierdzić, że zarówno czas aluminiowania, jak i temperatura kąpieli metalizującej wpływają na grubość oraz budowę powłoki. Niemniej jednak rozpatrywanie wpływu poszczególnych czynników oddzielnie jest niecelowe, bowiem zarówno przy minimalnym, jak i maksymalnym czasie aluminiowania, budowa dyfuzyjnej warstwy przejściowej jest podobna. Dla krótkiego czasu aluminiowania grubość warstwy zewnętrznej powłoki zależy głównie od szybkości wynurzania elementów z kąpieli. Najbardziej racjonalny wydaje się dobór parametrów technologicznych aluminiowania zanurzeniowego w zależności od założonych własności użytkowych powłoki, a także od składu chemicznego i struktury materiału metalizowanego. Można stwierdzić, że wartości najczęściej dobieranych parametrów dla procesu aluminiowania zawierają się w granicach:

- dla procesu ciągłego temperatura 665-720°C (938-993K) i możliwie najkrótszy czas, tj. rzędu kilku sekund,
- dla procesu jednostkowego temperatura 720-880°C (963-1053K) i czas od 30 sekund do kilku minut, w zależności od grubości ścian elementów aluminiowanych.

Obok składu chemicznego kąpieli do aluminiowania zanurzeniowego duży wpływ na grubość i strukture powłoki ma skład chemiczny oraz struktura metalizowanego podłoża. Znaczny wpływ na strukturę powłok wywiera zawartość węgla w stopach żelaza, zwłaszcza gdy przekracza ona 0,8%. Stwierdzono [5,6,92,110], że aluminiując podłoża o zróżnicowanej strukturze determinowanej zawartością wegla (tzn. ferrytycznej, ferrytyczno-perlitycznej, perlitycznej) uzyskuje się różną grubość powłoki, różny obraz mikrostruktury i różny udział poszczególnych stref w powłoce. Na przykład, podczas aluminiowania żeliwa o jednakowym składzie chemicznym, lecz różnej mikrostrukturze stwierdzono, że grubość powłoki uzyskanej na ferrycie jest nieco większa niż na żeliwach z osnową perlityczną. W przypadku aluminiowania żeliwa ze strukturą ferrytyczno-perlityczną zaobserwować można zróżnicowany wzrost w obszarach ferrytu i perlitu. Dodatki stopowe w stali do aluminiowania zanurzeniowego znacznie zmniejszają szybkość dyfuzji Al do podłoża, a w konsekwencji i grubość warstwy przejściowej. W pracy [102,105] analizowano wpływ dodatku krzemu do kapieli aluminiowej na rodzaj powstających faz międzymetalicznych. Stwierdzono, na podstawie wnikliwych badań metalograficznych, że w kąpieli zawierającej 2%wag. krzemu skład fazowy powłok niewiele różni się od składu fazowego powłok otrzymanych w "czystej" kapieli [5,6,105]. Składniki struktury tych powłok wzbogacone są w krzem. Faza Al₃Fe₂ zawiera go w ilości około 1,6%wag., a Al₃Fe około 4%wag., natomiast osnowa metaliczna warstwy zewnetrznej bogata w aluminium zawiera około 1%wag. Si. Powłoka aluminiowokrzemowa otrzymana w kapieli aluminium z dodatkiem krzemu w zakresie 6-11% wag. posiada budowę dwuwarstwową o zmienionym składzie fazowym. Dyfuzyjna warstwa przejściowa omawianych powłok składa się z przylegającej bezpośrednio do podłoża cienkiej warstewki fazy Al₅Fe₂, która zawiera około 2,5%wag. Si oraz warstwy fazy Al₈Fe₂Si zawierającej 8% wag. Si. W warstwie zewnetrznej powłoki znajdują się wyrastające z warstwy krystality fazy Al₈Fe₂Si oraz otaczająca je mieszanina przejściowej Al-Fe-Si, która zawiera około 1%wag. Si, 0,3%wag. Fe, zaś resztę stanowi aluminium z wtraceniami fazy Al₅FeSi [105].

2.2.2. Oddziaływanie dodatków stopowych w kąpieli aluminiowej

Negatywny wpływ grubej warstwy stopowej na własności mechaniczne i kruchość stali aluminiowanej zanurzeniowo jest przedstawiony w pracach [5,6,94,105,124]. Zmniejszenie grubości warstwy stopowej i poprawa podatności na przeróbkę plastyczną jest osiągana przez dodatki do kąpieli aluminiowej około 11% wag. krzemu. Kąpieli takiej używa się głównie do wytwarzania powłok aluminiowych typu 1.

W literaturze istnieje wiele prac dotyczących oddziaływania krzemu w kąpieli do aluminiowania zanurzeniowego [5,6,94,105,124]. Patentu na przemysłowe zastosowanie kąpieli z krzemem udzielono Oganowskiemu i współpracownikom [125].

Coburn [94] sugeruje, mając na względzie podatność do przeróbki plastycznej, metaliczną barwę, połysk i zmniejszenie grubości warstwy stopowej, że optimum dodatku krzemu wynosi 8,5-9,5% wag. Redukuje on o około 80% grubość warstwy stopowej. Dalszy wzrost zawartości krzemu w kapieli nie powoduje dalszego zmniejszenia grubości warstwy stopowej.

Mechanizm powodujący zmniejszenie grubości warstwy stopowej związany z udziałem krzemu w kapieli do aluminiowania budzi kontrowersje w literaturze. Istota sporu dotyczy roli krzemu w procesie: dyfuzyjnego wzrostu faz warstwy stopowej, jej rozpuszczalności i /lub osypywania się jej (spalling) podczas zanurzania. Heumann i Dittrich [126] postawili hipotezę, że krzem zajmuje dużą ilość wakancji wzdłuż osi "c" w podsieci aluminium rombowych komórek fazy η -Al₅Fe₂. To blokuje drogi łatwej dyfuzji aluminium w tej fazie. Także Ryabov [5,6], i Nicholls [83,87] przedstawili takie wyjaśnienie. Natomiast Lainer i Kurakin [127] twierdzili, że w obecności krzemu powstaje potrójna faza Fe-Al-Si, która zarodkuje i rośnie wolniej niż η -Al₅Fe₂. Dalej, autorzy ci popierali punkt widzenia Heumanna i Dittricha, którzy twierdzili, że podczas aluminiowania przeważa strumień dyfuzji aluminium do podłoża [126]. Później, Kurakin [128] twierdził, że w powłokach aluminiowych przeważającym strumieniem dyfuzji jest dyfuzja żelaza, podczas gdy w powłokach aluminiowych z krzemem jest aluminium. Pogląd ten wyjaśniano nieciągłością warstw powstałych na skutek nadmiernie szybkiej wędrówki aluminium w głąb podłoża, co nie zachodzi w powłokach aluminiowych z krzemem, który opóźnia wzrost omawianej fazy.

Podczas wyżarzania powłok aluminiowych z krzemem w stanie stałym obserwowany jest efekt hamowania dyfuzji pierwiastków warstwy w głąb podłoża [129]. Także podczas aluminiowania stali stopowych zawierających wysoki udział krzemu obserwuje się zmniejszenie szybkości wzrostu warstwy stopowej podczas zanurzania w kąpieli aluminiowej [5,6]. Istnieją także hipotezy [5,6,105], że zmniejszenie grubości warstwy stopowej jest skutkiem zdolności krzemu do zwiększania szybkości rozpuszczania podłoża. Ten pogląd nie jest wystarczająco udokumentowany.

Autorzy wspomnianych prac wskazywali, że w powłokach aluminiowo-krzemowych występuje intensywne łuszczenie się warstwy stopowej (spalling) w całym stosowanym zakresie czasów zanurzania [102].

Przeprowadzono również fenomenologiczne studia wpływu obecności w kapieli dodatków stopowych na wynik aluminiowania zanurzeniowego. Jak wiadomo, w praktyce stosuje się, tylko cynk w stopie Zn-Al i krzem [19,20,30,44,60,130-136]. Głównym celem tych studiów była skuteczna redukcja grubości warstwy stopowej. Badacze [5,6] użyli 19 różnych pierwiastków jako dodatków do kapieli aluminiowej (np.: miedź, mangan, magnez, antymon, cynę, nikiel, chrom, kobalt, wapń i beryl). Tylko cyna powodowała wzrost grubości warstwy stopowej, wszystkie inne pierwiastki w niewielkim stopniu redukowały grubości warstwy faz Al-Fe. Wyjątek stanowiły beryl, krzem, i miedź, które zmniejszały grubość warstwy stopowej o więcej niż 50%.

Dodatkiem 0,3-2,0% wag. berylu można zastąpić dodatek 8% wag. Si dla osiągnięcia takiej samej redukcji grubości warstwy stopowej (o 70%). Używanie berylu w przemyśle jest całkowicie wykluczone ze względu na jego niezwykle silną toksyczność. Ryabov [5,6] podsumowując wyniki badań nad wzrostem powłok w kąpielach stopowych wysnuł wniosek, że pierwiastki stabilizujące ferryt są mniej efektywnymi inhibitorami wzrostu warstwy przejściowej w powłokach aluminiowych niż pierwiastki stabilizujące austenit. W szerokim ujęciu jest to przypisywane bardzo niskiej rozpuszczalności aluminium w γ -Fe i niskiemu współczynnikowi samodyfuzji żelaza w γ -Fe.

Pomimo ogromnego znaczenia wpływ dodatków stopowych na kinetykę aluminiowania nie jest dostatecznie zbadany.

Liczne prace [5,6,11,12,84,92,96,97,100,103,105,110,114,115] dotyczą wpływu zawartości węgla w stopach żelaza na wzrost warstwy stopowej zanurzeniowych powłok aluminiowych. Prace Gierka i Bajki oraz Ryabova [5,6,96,100,103,105,110,114,115] dowodzą, że ze wzrostem zawartości węgla w podłożu zwiększa się rozpuszczalność warstwy

stopowej. Skutkuje to zmniejszeniem grubości warstwy przejściowej powłoki, a jednocześnie zwiększeniem grubości warstwy zewnętrznej.

2.2.3. Kinetyka aluminiowania zanurzeniowego

Dopracowanie technologii otrzymywania powłok aluminiowych na stopach żelaza nie jest możliwe bez posiadania dostatecznej wiedzy na temat kinetyki procesu aluminiowania zanurzeniowego. Z tego wzgledu badania kinetyki narastania powłok aluminiowych stanowia przedmiot ciągłego zainteresowania badaczy. Gebhardt i Obrowski [111] badali reakcje między żelazem i ciekłym aluminium o temperaturze 800°C (1073K) po upływie czasu reakcji 600-3600 s. Przy użyciu techniki dylatometrycznej określona została całkowita grubość warstwy, niemniej jednak nie została wyznaczona zależność opisująca szybkość wzrostu warstwy. Badania kinetyki procesu metalizacji stali weglowych w czystym ciekłym aluminium przy temperaturach 700, 750, i 800°C (973, 1023, 1073K) w czasach powyżej 120s ujawniły znaczne odchylenia od parabolicznego prawa wzrostu powłok w zależności od czasu metalizacji. Pierwsze szczegółowe badania kinetyki aluminiowania żelaza w kapieli z "czystego" aluminium przeprowadzili Heumann i Dittrich [126] dla temperatur 715, 846 i 944°C (988, 1119, 1217K) i czasów reakcji do 960 s. Otrzymane przez nich krzywe kinetyki miały przebieg zbliżony do parabolicznego. Określona wartość energii aktywacji wynosiła $E_4=55$ kJ mol⁻¹ i została ona przypisana procesowi dyfuzji reagentów w głównym składniku produktu reakcji, czyli fazie n-Al₅Fe₂. Coburn [94] przedstawił wyniki badań procesu aluminiowania stali niskoweglowej metoda ciągłą wykonaną w skali laboratoryjnej. Proces ten prowadzony był w aluminium w zakresie temperatur 680-740°C (953-1013K) przy zastosowaniu krótkich czasów zanurzania (poniżej 16 s). Przy tak krótkich czasach trwania procesu przy temperaturach poniżej 727°C (1000K) Coburn stwierdził, że krzywe kinetyki narastania warstw były zadowalająco opisane zależnością paraboliczną, co pozwoliło na wyznaczenie energii aktywacji reakcji (ok. 200kJ mol⁻¹). Richards w swojej pracy przeglądowej omawiając wyniki Owadano i Yusa uzyskane dla stali niskoweglowej i kapieli z czystym aluminium podkreślił, że w zakresie temperatur 700-1000°C (973-1273K) i dla czasów zanurzania 120 s autorzy ci stwierdzili liniowe prawo wzrostu powłoki [102].

Do wymienionych powyżej prac krytycznie odnieśli się Denner i Jones [91], którzy zarzucili ich autorom, że określając kinetykę narastania warstwy nie wzięli oni pod uwagę efektu rozpuszczania i efektu łuszczenia się warstwy stopowej (spalling effect) w trakcie zanurzania. Denner i Jones w oparciu o wyznaczone odchylenie od parabolicznego przebiegu kinetyki wzrostu powłoki oszacowali ekwiwalentną grubość rozpuszczanej warstwy stopowej.

Szybkość rozpuszczania warstwy podczas aluminiowania zanurzeniowego była badana przez Jeremenkę i wsp. [137], którzy stwierdzili, że zależność grubości rozpuszczanej warstwy stopowej od czasu trwania procesu jest liniowa. Zsumowanie wyznaczonych ubytków grubości warstwy oraz zmierzonych średnich grubości warstwy stopowej pozwoliło na określenie parabolicznej zależności grubości powłok od czasu zanurzania. Wyraźne odchylenie od parabolicznego prawa wzrostu notowano przy czasach zanurzania dłuższych niż 120 s, zwłaszcza przy wyższych temperaturach. Autorzy ci wiązali jednak powstawanie ubytków w powłoce ze złuszczaniem się warstwy w następstwie relaksacji naprężeń generujących się w jej objętości (spalling effect), a nie z efektem rozpuszczania. Obliczana wartość energii aktywacji E_A kształtowała się w zakresie 170-195 kJ mol⁻¹ i była skorelowana z zawartością węgla w podłożu. Zauważono ponadto, że szybkość narastania warstwy była w przypadku żelaza nieco wyższa niż dla stali niskowęglowej.

Odchylenie od parabolicznego prawa wzrostu powłok na stali niskowęglowej przy długich czasach zanurzania stwierdzili także Langenscheid i Klein [113]. Kąpiel użyta w badaniach zawierała żelazo, ale jego koncentracja utrzymywała się poniżej poziomu nasycenia. Warstwa stopowa o maksymalnej grubości uzyskana została dla temperatury kapieli wynoszącej 700°C (973K).

Żadna z omawianych powyżej prac nie wyjaśniała wpływu rozpuszczania na kinetykę wzrostu warstwy.

W późniejszych pracach Jeremienko i wsp. [138] podjęli próbę teoretycznego przewidywania grubości warstwy stopowej wytworzonej na żelazie w kąpieli aluminiowej. Przyjęli oni założenie, że proces aluminiowania przebiega wg parabolicznego prawa kinetyki wzrostu warstwy stopowej, a proces rozpuszczania wg wykładniczego prawa rozpuszczania się ciał stałych w cieczach (prawo Nernsta). Otrzymane wyniki obliczeń były zgodne z eksperymentem. Jeremienko i wsp. [138], a także Heumann i Dittrich [126] uważają jednak, że rozpuszczanie i złuszczenie nie będzie zachodzić, gdy kąpiel aluminiowa jest nasycona żelazem.

Wyniki Jeremienki i wsp. [138] są zbieżne z wynikami Eggelera i wsp.[88], którzy badali reakcje stali niskowęglowej z aluminium przy 688°C (971K). Eggeler prowadził proces aluminiowania próbki stali niskostopowej o objętości ok. 20 cm³ w kąpieli o masie 200 g i stwierdzili, że odchylenia od parabolicznego prawa wzrostu są obserwowane tylko w czystej kąpieli aluminiowej lub kąpielach nienasyconych rozpuszczonym żelazem. Wzbogacenie kąpieli w żelazo następuje w wyniku rozpuszczania i łuszczenia się narastającej warstwy. W swojej pracy Eggeler [88] zastanawiał się, dlaczego Denner i Jones zauważali odchylenia od parabolicznych przebiegów zależności grubości warstwy od czasu przy długich czasach zanurzania i doszedł do wniosku, że liniowy przebieg w tym zakresie czasowym wynika z niedoszacowania ubytków grubości na skutek rozpuszczania się warstw stopowych, które powstają przy długich czasach. Natomiast niezgodność wartości energii aktywacji E_A z podanymi przez Dennera i Jonesa oraz Heumanna i Dittricha są według Eggelera skutkiem stosowania kąpieli o różnej koncentracji żelaza.

Przedstawione powyżej dane literaturowe i wynikające z nich wnioski nasuwają wiele wątpliwości. W wielu przypadkach porównywane były bowiem wyniki badań kinetyki wzrostu powłok aluminiowych otrzymanych przy różnych warunkach eksperymentalnych. Autorzy nie zdawali sobie sprawy z potrzeby standaryzacji warunków wytwarzania powłok i stosowali stale o różnych składach, różne typy topników, przygotowywali próbki o różnych rozmiarach i kształtach, jak również nie zwracali uwagi na objętość kapieli do metalizacji. Wszystkie wymienione powyżej czynniki wpływają na kinetyke wzrostu powłok.

2.2.4. Dotychczasowe poglądy na mechanizm tworzenia zanurzeniowych powłok aluminiowych na stopach żelaza

Próby wyjaśnienia mechanizmu tworzenia zanurzeniowych powłok aluminiowych podejmowane były przez wielu autorów [5,6,96,98,93]. Powszechnie uważa się, że inicjacja procesu formowania powłoki ma miejsce w chwili, gdy powierzchnia żelaza zwilżona zostanie przez ciekłe aluminium. Wielu autorów przyjmuje [5,6,96], że procesem, jaki zachodzi po zwilżeniu żelaza przez aluminium, jest chemisorpcja atomów aluminium na powierzchni żelaza i rozpuszczanie się tego metalu w kapieli. Po rozpuszczeniu powierzchniowej warstwy żelaza przylegająca kapiel aluminiowa nasyca się w ten składnik, dzięki czemu tworzą się warunki do krystalizacji związków międzymetalicznych na powierzchni żelaza. Uważa się, że w początkowym etapie procesu aluminiowania najbardziej prawdopodobne jest wydzielenie się związku mającego najmniejsze ciepło tworzenia, czyli Al₃Fe. Powstająca warstwa fazy Al₃Fe oddziela podłoże żelaza od kapieli aluminiowej. Dalszy wzrost tej warstwy zachodzi bądź na skutek dyfuzji poprzez warstwę związku międzymetalicznego atomów Al, bądź też na drodze dyfuzji Fe w głąb związku międzymetalicznego Al₃Fe. Przyjmuje się, że oba rodzaje dyfuzji sa możliwe.

Bardziej złożony jest mechanizm wzrostu warstwy, ponieważ wraz z ruchem atomów Al i powstaniem Al₃Fe możliwe są reakcje, w wyniku których powstają inne związki układu Fe-Al mające ciepło tworzenia bliskie Al₃Fe, do których w pierwszej kolejności należy Al₅Fe₂.

Związek Fe₂Al₅ może także wzbogacać się w żelazo i tworzyć kolejne fazy Al₂Fe, AlFe, a także roztwory stałe aluminium w żelazie. Z drugiej strony, związek Al₃Fe znajdujący się w kontakcie z Al, może zmieniać swój skład w cienkiej zewnętrznej warstwie na skutek nasycania się w Al, w rezultacie czego zmienia się koncentracja Al na grubości warstwy przejściowej składającej się w początkowym momencie z czystego Al₃Fe. Prowadzi to do dyfuzji atomów aluminium poprzez warstwę w kierunku żelaza. Atomy Al dochodzą do stref ubogich w aluminium, wchodzą w reakcję z atomami Fe lub związkami międzymetalicznymi z mniejszymi zawartościami aluminium. Zwiększenie grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej odbywa się więc głównie dzięki dyfuzji atomów aluminium poprzez szereg związków międzymetalicznych. Przy długim wytrzymywaniu żelaza w kapieli Al dyfuzja atomów aluminium prowadzić może do powstania warstw o znacznej grubości. Przedstawiony mechanizm powstawania i wzrostu dyfuzyjnej warstwy przejściowej ma miejsce tylko przy kontakcie czystego ciekłego Al i Fe. Jak widać, nie ujmuje on zjawisk rozpuszczania się żelaza w kąpieli aluminiowej ani jego wpływu na proces powstawania i wzrostu powłoki aluminiowej.

3. ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY

Przeprowadzona wcześniej analiza stanu wiedzy na temat aluminiowania zanurzeniowego wykazała, że istnieje wiele niezgodności dotyczących opisu struktury powłok, mechanizmu ich powstawania i oceny wpływu poszczególnych czynników na przebieg procesu aluminiowania. Wieloletnie doświadczenia własne autora pozwalają traktować metalizację zanurzeniową, jako proces kontrolowanej "korozji" żelaza w ciekłym aluminium. Korozja materiału - to proces prowadzący do powstawania jego ubytku w wyniku tworzenia się na jego powierzchni produktu korozji. W przypadku aluminiowania materiałów na osnowie żelaza produktem reakcji pomiędzy stałym i ciekłym metalem są fazy międzymetaliczne z układu Fe-Al.

W literaturze dominuje pogląd, że o szybkości tworzenia się powłoki zanurzeniowej decyduje dyfuzyjny wzrost faz międzymetalicznych w fazie stałej. Zachodzące na granicy ciało stałe-ciecz oddziaływania są w rozważaniach większości autorów pomijane.

Z doświadczeń autora wynika, że na wybranych stopach żelaza po pewnym czasie od rozpoczęcia procesu nie obserwuje się już przyrostu grubości powłoki, natomiast pierwotna płaszczyzna rozdziału ciało stałe - ciecz tych powłok wciąż przesuwa się w głąb podłoża. Daje to podstawę do twierdzenia, że o wzroście powłok zanurzeniowych w równym stopniu jak dyfuzja reakcyjna decydują zjawiska przebiegające w kapieli do metalizacji. Opierając się na tych przesłankach, można sformułować następującą tezę pracy:

Na proces wzrostu zanurzeniowych powłok aluminiowych na żelazie, ich skład fazowy i grubość istotnie wpływają wzajemne zależności pomiędzy procesami dyfuzyjnego wzrostu i rozpuszczania powstającej fazy Al₃Fe w kąpieli.

Na podstawie analizy kinetyki procesów cząstkowych, przy zastosowaniu metody modelowania, można opisać przebieg wzrostu zanurzeniowych powłok aluminiowych na żelazie. Wymaga to szczególowej i doglębnej znajomości struktury i składu powstających faz.

Aby udowodnić tezę pracy, należy określić:

- kinetykę procesu narastania powłoki na podłożu technicznie czystego żelaza w kąpieli aluminiowej ze standardowym dodatkiem żelaza,
- szybkość transportu masy w fazie ciekłej, w układzie żelazo-kąpiel aluminiowa za pomocą kapilary, aby eliminować wpływ "mechanicznego" wyrównywania stężenia żelaza w kąpieli aluminiowej,
- szybkość procesu transportu żelaza na granicy ciało stałe-ciecz w warunkach konwekcyjnego mieszania,
- szybkość procesu rozpuszczania żelaza w warunkach kinetycznych metodą wirującego dysku, wówczas gdy szybkość rozpuszczania nie zależy od szybkości wirowania,
- hipotetyczny mechanizm i model wzrostu powłok.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Zakres badań

Celem pracy jest udowodnienie postawionej tezy, a także wyjaśnienie kontrowersji dotyczących występowania fazy Al₃Fe w strukturze powłok, możliwości łuszczenia się, odpryskiwania od podłoża faz układu żelazo-aluminium, tzw. *spalling efect.* Założono, że określona zostanie kinetyka i mechanizm powstawania oraz wzrostu powłok aluminiowych na stopach żelaza.

Zakres pracy obejmuje:

- badania kinetyki wzrostu oraz struktury powłok na podłożu technicznie czystego żelaza w kapieli aluminiowej zawierającej około 1,8% żelaza,
- badania zjawisk rozpuszczania i transportu masy w badanym układzie w warunkach stacionarnych.
- badania modelowe procesu transportu żelaza od granicy ciało stałe-ciecz w układzie technicznie czyste żelazo-kąpiel aluminiowa ze standardowym dodatkiem żelaza w kapilarze,
- badania procesu rozpuszczania żelaza metodą wirującego dysku w kąpieli aluminiowej z dodatkiem około 1,8% żelaza,
- określenia hipotetycznego mechanizmu i na tej podstawie modelu wzrostu powłok,
- opracowanie modelu wzrostu powłok aluminiowych na podłożu żelaza.

4.2. Otrzymywanie powłok aluminiowych

4.2.1. Kinetyka wzrostu powłok aluminiowych

Prace nad określeniem wpływu parametrów metalizacji (temperatury kąpieli oraz czasu metalizacji) na grubość i strukturę powłok aluminiowych w warunkach indywidualnego zanurzania przeprowadzono na stanowisku do metalizacji zanurzeniowej (rys.4.1) wyposażonym w:

• piec elektryczny z tyglem z azotowanego węglika krzemu o pojemności 0.7 dm³,

- zanurzarkę z regulowaną szybkością zanurzania w granicach 0-10 m/min,
- układ pomiaru regulacji temperatury kąpieli z dokładnością ±2 K.

Na podstawie dokonanej analizy prowadzenia procesu aluminiowania w warunkach przemysłowych przyjęto, że proces metalizacji zostanie przeprowadzony w kapieli zawierającej 1700 g stopu aluminium z dodatkiem 1,8% żelaza (nazywanym także w dalszej części pracy kapielą aluminiową) odpowiednio w temperaturze 690, 720, 750 i 780°C (963, 993, 1023, 1053K). Próbki wykonane z żelaza "Armco" o składzie: 0,04% C, 0,155% Mn, 0,03% Si, 0,01% P, reszta Fe, przed procesem metalizacji zanurzeniowej były obrabiane wstępnie metodą strumieniowo-ścierną na urządzeniu Mediblast przy użyciu elektrokorundu o granulacji F 0,8 w celu zwiększenia stopnia rozwinięcia powierzchni.







Rys.4.1. Schemat stanowiska badawczego:

1 – piec grzewczy PET 22/45,2 – tygiel ceramiczny wypełniony kąpielą metalizującą Fig.4.1. Scheme of research equipment;

1 - furnace PET 22/45,2 - ceramic melting-pot with metallic bath

Proces chemicznego przygotowania powierzchni przed metalizacją zanurzeniową obejmował następujące operacje:

- odtłuszczanie trójchloroetylenem w myjce ultradźwiękowej,
- płukanie w bieżącej wodzie,
- trawienie w 18 % roztworze HCl,
- płukanie w bieżącej wodzie,
- topnikowanie w roztworze (wg patentu 49151 Politechniki Śląskiej) [140] o składzie chemicznym: 25% kwasu mlekowego lub lodowatego kwasu octowego, 3% krystalicznego kwasu bornego, 2% chlorku potasu na 11 wodnego roztworu,
- suszenie w suszarce komorowej w temperaturze 140°C (413K).

Próbki po wyjęciu z suszarki zanurzano do kąpieli z prędkością 6 m/min. Czas zanurzenia wynosił 30, 60, 180, 300, 600 i 900 s. Przyjęto także, że wynurzanie próbek będzie odbywało się z prędkością ok. 0,8 m/min. Próbki po wyjęciu z kąpieli chłodzono na powietrzu. W celu określenia zależności grubości powłoki od parametrów technologicznych procesu zanurzania (temperatura kąpieli i czas metalizacji) przeprowadzono badania grubości otrzymanych powłok. Pomiar grubości powłok na mikroskopie świetlnym typu MeF-2 firmy Reichert był wykonany na przekrojach poprzecznych powłok przy użyciu okularu z podziałką mikrometryczną. Pomiaru grubości dokonano na dziesięciu losowo wybranych miejscach próbek, przy czym wielkością wynikową była średnia arytmetyczna. Przygotowanie powierzchni próbek do badań strukturalnych i grubości powłok przeprowadzono zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami. Wyniki badania grubości powłok otrzymanych w zmiennych warunkach technologicznych przedstawiono w tablicy 4.1.

Tablica 4.1

Wyniki badania grubości powłok na podłożu żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej w zmiennych warunkach temperatury i czasu zanurzania

~	Średnia grubość [µm]											
Czas		warstwa przejściowa							1	warstwa	calkowi	ta
[s]	963	3K	993	3K	102	3K	105.	3 <i>K</i>	963K	993K	1023K	1053K
	$\eta + \theta \theta \eta + \theta \theta \eta + \theta \theta \eta + \theta \theta \eta + \theta + roz$						tw.Fe w	Al				
30	30	1	40	1	57	2	69	3	34	49	67	80
60	40	3	66	3	85	5	111	5	48	76	99	132
180	75	4	126	5	155	7	187	8	91	142	179	223
300	111	4	165	5	206	7	246	9	125	190	243	283
600	178	4	238	5	286	7	345	9	202	272	336	399
900	220	4	282	5	348	7	417	9	256	325	411	494

Ich graficznym obrazem są rys. 4.2–4.5, na których przedstawiono zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej i całkowitej grubości powłoki od czasu zanurzania odpowiednio dla temperatury kąpieli aluminiowej 690, 720, 750 i 780°C (963, 993, 1023, 1053K).



- Rys.4.2. Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej i całkowitej grubości powłoki od czasu zamurzania dla temperatury kąpieli aluminiowej 690°C (963K)
- Fig.4.2. Relation of growth of diffusion layer and growth of total coating to time of aluminizing obtained at 690°C (963K) temperature



- Rys.4.3. Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej i całkowitej grubości powłoki od czasu zanurzania dla temperatury kąpieli aluminiowej 720°C (993K)
- Fig.4.3. Relation of growth of diffusion layer and growth of total coating to time of aluminizing obtained at 720°C (993K) temperature



Rys.4.4. Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej i całkowitej grubości powłoki od czasu zanurzania dla temperatury kapieli aluminiowej 750°C (1023K)



Fig.4.4. Relation of growth of diffusion layer and growth of total coating to time of aluminizing obtained at 750°C (1023K) temperature

- Rys.4.5. Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej i całkowitej grubości powłoki od czasu zanurzania dla temperatury kapieli aluminiowej 780°C (1053K)
- Fig.4.5. Relation of growth of diffusion layer and growth of total coating to time of aluminizing obtained at 780°C (1053K) temperature

Powłoki aluminiowe na podłożu żelaza "Armco" wykazują dużą grubość faz międzymetalicznych układu Fe-Al tworzących warstwę przejściową. Warstwa zewnętrzna powłoki na badanym materiale jest cienka. Grubość całkowita powłok zanurzeniowych otrzymywanych w kąpieli aluminiowej rośnie wraz ze wzrostem temperatury i czasu zanurzania. Początkowo wzrost całkowitej grubości jest szybki, a maleje wraz ze wzrostem czasu zanurzania. Prawidłowość ta jest charakterystyczna również w zróżnicowanej temperaturze kąpieli. Analizując dotychczasowy stan wiedzy dotyczący powłok zanurzeniowych, można stwierdzić, że grubość warstwy zewnętrznej nie podlega prawidłowościom wzrostu warstwy przejściowej. Wydaje się, że zależy ona głównie od lepkości otaczającej aluminiowany element warstwy ciekłej kąpieli nasyconej rozpuszczonym żelazem, nazywaną czasem warstwą Nernsta. W związku z tym istnieją trudności w praktycznym opisie zjawisk wpływających na jej wzrost. W dalszej części przedmiotem rozważań będzie wzrost dyfuzyjnej warstwy przejściowej.

Na rys. 4.6 przedstawiono zbiorczo przebieg zależności grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej od czasu zanurzania dla poszczególnych temperatur kapieli. Wynika z niego, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta grubość omawianej strefy powłoki. Należy dodać, że w tablicy 4.1 zamieszczono także zależność grubości fazy θ , która stanowi integralną część dyfuzyjnej warstwy przejściowej, od czasu zanurzania. Stanowi ona niewielką część omawianej warstwy, a jej grubość w niewielkim stopniu zależy od czasu i temperatury metalizacji. Zależność całej grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej (η + θ) od czasu zanurzania ma charakter zbliżony do parabolicznego, bowiem zasadniczy jej wzrost odbywa się dzięki dyfuzji reakcyjnej.



- Rys. 4.6. Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej powłoki aluminiowej od czasu zanurzania dla temperatury kapieli aluminiowej 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K)
- Fig.4.6. Relation of growth of diffusion layer to time of aluminizing obtained at 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K) temperature

Przeprowadzone obliczenia wskazują, że otrzymane krzywe można opisać zależnością

$$=k_{1}t^{n} \tag{4.1}$$

gdzie: X - grubość warstwy faz międzymetalicznych [µm],

X

 k_l - stała szybkości wzrostu [µm/sⁿ],

t - czas zanurzania [s],

n - wykładnik potęgowy funkcji czasu.

Potwierdzeniem przytoczonych powyżej zależności jest przebieg zależności grubości warstwy dyfuzyjnej powłok od pierwiastka z czasu zanurzania zaprezentowany na rys. 4.6. Współczynniki regresji równania (4.1) przedstawiono w tablicy 4.2.

Z otrzymanych wyników badań grubości powłok dla każdej wartości temperatury wyznaczono stałą szybkości wzrostu k_1 [µm/sⁿ] oraz wykładnik potęgowy funkcji czasu *n*.



Tablica 4.2

Współczynniki regresji równania $X = k_1 t^n$ dla danych zawartych w tablicy 4.1

Temp. [K]	Wykładnik potęgowy funkcji czasu n	Stala szybkości wzrostu k ₁ [µm/s ⁿ]	Współczynnik korelacji <i>r</i>
963	0,6042	3,5525	0,9939
993	0,5724	6,1052	0,9952
1023	0,5329	9,5342	0,9988
1053	0,5198	12,461	0,9967

W celu obliczenia energii aktywacji procesu wzrostu dyfuzyjnej warstwy przejściowej określono stałą parabolicznego wzrostu k_p . W tym celu średnią z pomiarów grubości w danej temperaturze przedstawiono w zależności od pierwiastka z czasu. Nachylenie prostej aproksymującej tę zależność jest bezpośrednią wartością stałej szybkości wzrostu k_p dla danej powłoki, w danej temperaturze. Energię aktywacji procesu wzrostu wyznaczano ze wzoru:

$$k_p = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4.2}$$

gdzie:

 k_p – stała parabolicznej szybkości wzrostu [µm/s^{0,5}],

 k_o – przedeksponencjalny mnożnik kinetycznego równania wzrostu [m/s^{0,5}],

E - energia aktywacji procesu wzrostu powłoki [J/mol],

R – stała gazowa [J/mol·K],

T-temperatura [K].

Na wykresie (rys. 4.7) przedstawiono zależność $\ln(k_p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ dla badanego procesu

wzrostu powłoki. Następnie wyznaczono prostą aproksymującą, która ma postać:

$$\ln(k_p) = a \left(\frac{1}{T}\right) + b \tag{4.3}$$

Z przekształcenia równania (4.2) otrzymujemy:

$$\ln(k_p) = \ln(k_0) - \frac{E}{RT}$$
(4.4)

Z porównania równań (4.3) i (4.4) wynika, że energia aktywacji procesu wzrostu badanych powłok wynosi: $E = -a \times R$

$$E = -(-6366,7102) \times 8314 = 52932,828 \ I/mol \tag{4.5}$$



Fig.4.7. Relation of $\ln(k_p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ to determine of process of coating growth

Porównując otrzymane wartości z danymi przedstawionymi w znaczących publikacjach [88,91,102,111,119] na ten temat, można stwierdzić, że Denner i Jones [91] określili wartość n w granicach 0,45 do 0,53 dla powłok otrzymanych w kapieli czystego aluminium o temperaturze od 673 do 771°C (946-1044K). Eggeler [88] wyznaczył wartości n jako 0,51-0,52 dla procesu aluminiowania w kapieli nasyconej żelazem o temperaturze 688-786°C (961-1059K). Także autorzy pracy [119] określili wykładnik n w granicach od 0,49 do 0,56 dla czystej kapieli aluminiowej w zakresie temperatury 690-780°C (963-1053K). Natomiast na podstawie przedstawianych powyżej badań stwierdzono, że wartości n zawierają się w granicach od 0.5198 do 0.6042 w identycznym zakresie temperatury. Jak widać z przedstawionego porównania, wartości wykładnika n otrzymanych podczas niniejszych badań nie odbiegają od wartości przedstawionych w pracach innych autorów. Dowodzi to, że wzrost warstwy przejściowej powłok aluminiowych, zwłaszcza fazy Al₃Fe₂ odbywa się na drodze procesów dyfuzji [78].

Większe rozbieżności wykazuje wartość energii aktywacji procesu wzrostu powłoki aluminiowej określana w pracach poszczególnych autorów. Wartości energii aktywacji procesu aluminiowania wyznaczone przez różnych autorów przedstawiono w tablicy 4.3.

Tablica 4.3

Porównanie wartości e	nergii aktywaci	i wzrostu powłoki	aluminiowei	wg różnych autorów
-----------------------	-----------------	-------------------	-------------	--------------------

Nr	Energia aktywacji kJ/mol	Źródło
1	105,2	Owadano Yusa [102]
2	76,1 (dla średniej grubości)	Heumann Dittrich [126]
3	58,8 (dla max grubości)	Heumann Dittrich [126]
4	100,4	Kapoor [102]
5	212,7	Coburn [94]
6	104,14	Eggeler [88]
7	170,8	Denner i Jones [91]
8	138,46	Mahallawy [119]
9	52,93	badania własne

4.3. Struktura, skład fazowy i chemiczny powłoki aluminiowej na żelazie "Armco"

Otrzymane powłoki poddano standardowym badaniom metalograficznym. Charakterystyczne mikrostruktury przekroju poprzecznego powłok otrzymanych na żelazie "Armco" w kapieli aluminiowej wzbogaconej w żelazo, o temperaturze 720°C (993K), w czasie zanurzania równym 300 s przedstawiono na rys. 4.8-4.10. Powłoka składa się z dwóch warstw, dyfuzyjnej warstwy przejściowej oraz warstwy zewnętrznej. Proces aluminiowania żelaza "Armco" w kąpieli aluminium powoduje, że granica rozdziału pomiędzy podłożem a dyfuzyjną warstwą przejściową jest znacznie rozbudowana (rys.4.8). Struktura powłok otrzymanych zarówno w niższej, jak i w wyższej temperaturze nie wykazuje znaczących różnic. Powłoki otrzymane przy zastosowaniu innych niż przedstawione parametrów technologicznych różnią się głównie grubością poszczególnych stref powłoki, a zwłaszcza dyfuzyjnej warstwy przejściowej i krystalitów warstwy zewnętrznej. Rysunek 4.9 przedstawia fragment warstwy zewnętrznej struktury przekroju poprzecznego powłoki aluminiowej pokazanej na rys 4.8. Powiększony fragment tego obszaru pokazuje rys. 4.10. Na rysunku tym widać wyraźnie granice rozdziału pomiędzy dwoma fazami międzymetalicznymi η i θ .



- Rys.4.8. Mikrostruktura przekroju poprzecznego powłoki aluminiowej otrzymanej w kapieli aluminiowej o temperaturze 720°C (993K) i czasie zanurzania 300 s
- Fig.4.8. Cross section of coating obtained by hot-dip metallization in Al bath at 720°C (993K) temperature in 300 s



Rys.4.9. Fragment struktury zanurzeniowej powłoki aluminiowej przedstawionej na rys. 4.8 Fig.4.9. Fragment of structure of aluminium coating showed on fig.4.8



Rys.4.10. Fragment struktury zanurzeniowej powłoki aluminiowej przedstawionej na rys. 4.8 Fig.4.10. Fragment of structure of aluminium coating showed on fig.4.8

W celu opisania struktury wytworzonych powłok na przekrojach poprzecznych próbek przeprowadzono badania metalograficzne. Niemożliwe jest przeprowadzenie bezpośredniej analizy składu fazowego i chemicznego powłoki. W celu określenia składu fazowego wytworzonych próbek z powłokami poddano je rentgenowskiej analizie fazowej przy użyciu dyfraktometru Philips. Dyfraktometr był wyposażony w monochromator grafitowy. Zastosowano promieniowanie lampy miedzianej zasilanej stałym napięciem 40 kV przy prądzie anodowym 20 mA. Stałą czasową (1 s) i zakres (2×10^3) dobrano tak, aby uzyskać maksymalne wyodrębnienie linii dyfrakcyjnych z tła. Badania dyfraktometryczne przeprowadzono z powierzchni próbek oraz na zgładach ukośnych. Identyfikację faz wykonano przy wspomaganiu programem komputerowym Fazan 1,0 wykorzystującym bazę danych ICPDS [140]. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej przedstawiono na rys. 4.11-4.12 oraz w tablicach 4.4-4.5.



Rys.4.11. Dyfraktogram z powierzchni powłoki uzyskanej na żelazie "Armco" w kapieli Al o temperaturze 720°C (993K) przy czasie zanurzania 300 s

Fig.4.11. XRD diagram from the surface of Al coating on "Armco" steel obtained by hot dip metallization at 720°C (993K) temperature in 300 s



Rys.4.12. Dyfraktogram z powierzchni próbki po zeszlifowaniu powłoki do warstwy powstającej przy podłożu żelaza "Armco"

Fig.4.12. XRD diagram from the surface of the sample after removing of outer layer on "Armco" steel

Tablica 4.4

Wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej próbki z powierzchni powłoki uzyskanej na żelazie "Armco" w kapieli Al o temperaturze 720°C (993K)

Wartość			Wartości	tablicow	e	
pomiarowa	A	1	Al ₃	Fe	Al ₅	Fe ₂
d [Å]	d [Å]	I/I.	d [Å]	I/I _o	d [Å]	I/I.
4,05			4,05	40		
3,53			3,54	60		
3,33			3,34	60		
3,26			3,26	20		
3,19					3,20	40
2,40					2,39	10
2,33			2,36	10		_
2,25			2,23	40		
2,11			2,12	40	2,11	100
2,08			2,09	100		
2,02	2,02	47	2,02	100		
1,94			1,98	40	1,94	10
1.76		-			1,76	2
1.47	1,43	22			1,48	16
1.35					1,35	2
1.22	1,22	24				
1.21					1,21	16
1.16	1.16	7				

The second second second in the second second

Tablica 4.5

Wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej powłoki uzyskanej na żelazie "Armco" w kapieli Al o temperaturze 720°C (993K) przy czasie zanurzania

Wartość			Wartości	tablicow	e		
pomiarowa	Al		Al ₃	Fe	Al ₅ Fe ₂		
d [Å]	d [Å]	I/I _o	d [Å]	I/I _o	d [Å]	I/L	
3,54			3,54	60			
3,21					3,20	40	
2,34	2,33	100	2,36	10			
2,26			2,23	40			
2,12			2,12	40	2,11	100	
2,08			2,09	100			
2,02	2,02	47	2,02	100			
1,94			1,98	40	1,94	10	
1,43			1,43	śr	1,43	22	
1,22	1,22	24					
1,16	1,16	7					
1,06					1,07	10	
1,03		-			1.03	4	
1,01	1,01	2					

Natomiast w celu określenia składu chemicznego wykonanych powłok przeprowadzono rentgenowską analizę widmową EDX. Ilościowe badania składu chemicznego prowadzono na wybranych przekrojach poprzecznych, uznanych za reprezentatywne dla próbek z powłokami, na elektronowym mikroskopie skaningowym Hitachi typ S-4200 z mikroanalizatorem, przy wykorzystaniu programu Voyager 3100 firmy Noram Instruments. Stosowano napięcie przyspieszające 15 kV.

Ponadto określono liniowy rozkład pierwiastków na przekroju poprzecznym powłoki. Wykonano analizę wzdłuż linii na przekroju poprzecznym powłoki oraz analizę ilościową w wybranych, charakterystycznych mikroobszarach dla aluminium i żelaza. Na podstawie badań rentgenograficznych, określenia składu chemicznego oraz w oparciu o analizę literaturową dotyczącą zakresu homogeniczności faz w układzie żelazo–aluminium przypisano położenie ujawnionym fazom.

Na rysunkach mikrostruktur powłoki otrzymanej na żelazie "Armco" zaznaczono wybrane obszary analizy składu chemicznego. Wyniki rentgenowskiej analizy widmowej EDX przedstawiono na rys. 4.13-4.14.



Rys.4.13. Widmowa analiza rentgenowska EDX w punkcie 1 powłoki uzyskanej na żelazie "Armco" w kapieli Al o temperaturze 720°C (993K) dla czasu zanurzania 300 s

Fig.4.13. EDX analysis (point 1) of Al coating on "Armco" steel obtained at 720°C (993K) temperature in 300 s



Rys.4.14. Widmowa analiza rentgenowska EDX w punkcie 3 powłoki uzyskanej na żelazie "Armco" w kapieli Al o temperaturze 720°C (993K) dla czasu zanurzania 300 s

Fig.4.14. EDX analysis (point 3) of Al coating on "Armco" steel obtained at 720°C (993K) temperature in 300 s

Natomiast zawartości procentowe analizowanych pierwiastków w wybranych obszarach przedstawiono w tablicy 4.6.

Tablica 4.6

Wyniki mikroanalizy ilościowej powłoki uzyskanej na żelazie "Armco" w kąpieli Al o temperaturze 720°C (993K) i czasie zanurzania 300 s (punkty analizy wg

				r	ys. 4.13	5-4.14)					
		Pun	Punkt 1a		Punkt 2		kt 3	Punkt 4		Pun	kt 5
	Pierwiastek	%At	%Wag	%At	%Wag	%At	%Wag	%At	%Wag	%At	%Wag
	Al	71,90	55,28	72,13	55,57	78,18	63,39	76,30	60,86	99,8	99,66
1	Fe	28,10	44,72	27,87	44,43	21,82	36,61	23,70	39,14	0,20	0,34

Na podstawie przeprowadzonych badań można jednoznacznie stwierdzić, że powłoka aluminiowa na żelazie "Armco" składa się z dwóch warstw. Warstwa bliższa podłożu składa się z fazy Al₅Fe₂. Charakteryzuje się ona rozwiniętą granicą, której kształt jest najczęściej charakteryzowany jako językowy. Każdy językopodobny krystalit jest monokryształem, którego oś pokrywa się z osią "c" komórki elementarnej. Maksymalna wartość wzrostu krystalitów Al₅Fe₂ obserwowana jest w kierunku osi "c", co wynika ze specyfiki sieci Al₅Fe₂. Oznacza to, że maksimum wartości wskaźnika wzrostu obserwujemy wówczas, gdy kat między osią "c" a płaszczyzną reakcji międzyfazowej wynosi 90°. Jeśli ten wzrost nie zachodzi pod kątem 90° do powierzchni, to sąsiednie krystality mogą wzajemnie hamować ten wzrost (wzrost konkurencyjny). W początkowej fazie wzrostu istnieje duża ilość spontanicznie zorientowanych zarodków. Jeśli sąsiednie krystality nie zarodkują jednocześnie lub ich narastanie nie przebiega równolegle, to mogą one wzajemnie blokować swój wzrost. Jest to przyczyną miejscowego spadku grubości omawianej fazy poniżej maksymalnej jej wartości. Na powierzchni warstwy fazy η znajduje się cienka warstwa fazy Al₃Fe (patrz tabl. 4.1 i rys. 4.10). Jej grubość praktycznie nie zmienia się wraz z czasem metalizacji w kapieli o stałej temperaturze. Z warstwy tej wyrastają do warstwy zewnętrznej krystality słupkowe zbudowane z fazy Al₃Fe. Narastają one na powierzchni fazy Al₃Fe będącej częścią warstwy przejściowej, a także luźno zalegają w warstwie zewnetrznej. Te właśnie krystality [88,91,102,119] odpowiadają za tzw. spalling efect, czyli odpryskiwanie lub osypywanie się części warstwy przejściowej na skutek naprężeń w tej warstwie. W pracy [96] w wyniku głębokiego trawienia powłoki wykazano, że opisywane krystality "wyrastają" z warstwy przejściowej (patrz rys. 4.15).

Rys.4.15. Wygląd powierzchni warstwy przejściowej powłoki aluminiowej na białym żeliwie podeutektycznym otrzymanej w kapieli o temperaturze 750°C (1023K) i czasie 300 s po głębokim trawieniu [96] Fig.4.15. View of surface of diffusion layer of dipped aluminium coating on white cast iron obtained at 750°C (1023K) temperature in 300 s; deep etching [96]

Wtrącenia fazy Al₃Fe znajdujące się w warstwie zewnętrznej, a nie związane z warstwą przejściową pochodzą:

- ze złamanych krystalitów, patrz rys. 4.9. (prawdopodobnie podczas wynurzania powłoki i związanych z tym naprężeń powodowanych przez ciężar otaczającej cieczy),
- z położenia krystalitu względem dokonanej losowo płaszczyzny szlifu,
- •w wyniku wtórnej krystalizacji fazy Al₃Fe z roztworu będącego warstwą zewnętrzną powłoki nasyconej żelazem (warstwa Nernsta).

Faza Al₃Fe stanowi podczas aluminiowania niektórych materiałów (żeliw) szkielet warstwy zewnętrznej powłoki aluminiowej. Ilość, kształt i wymiary krystalitów fazy Al₃Fe zależą od temperatury i czasu metalizacji, a także od typu materiału podłoża. Im większa jest skłonność podłoża do rozpuszczania się oraz im więcej jest żelaza rozpuszczonego w kapieli aluminiowej, tym większe i grubsze są krystality fazy Al₃Fe w warstwie zewnętrznej. W tej warstwie powłoki osnową jest roztwór stały żelaza w aluminium, zawierający około 0,34%Fe.

5. ANALIZA ZJAWISK ZACHODZĄCYCH PODCZAS KSZTAŁTOWANIA POWŁOK ZANURZENIOWYCH W KĄPIELI METALOWEJ

5.1. Rola zjawisk powierzchniowych w procesie formowania powłok zanurzeniowych

Ciecz na powierzchni ciała stałego w obecności fazy gazowej tworzy układ równowagowy, który charakteryzowany jest przez tzw. skrajny, krawędziowy kąt zwilżania θ (rys.5.1). Wyróżniane są dwa podstawowe rodzaje zwilżania: kontaktowe i immersyjne. Zwilżanie kontaktowe ma miejsce wtedy, gdy w zjawisku tym uczestniczą trzy fazy: stała, ciekła i gazowa. Zwilżanie immersyjne zachodzi bez udziału fazy gazowej, gdy ciało stałe jest zanurzone w cieczy.





Stan równowagi, opisany kątem θ , ustala się w momencie zakończenia rozpływania się cieczy po powierzchni ciała stałego. Procesowi rozpływania mogą towarzyszyć dodatkowe procesy, takie jak: rozpuszczanie się podłoża w cieczy oraz tworzenie nowych faz [141].Omawiane poniżej [141] zjawiska zwilżania dotyczą jedynie procesów fizycznych, a przytoczone zależności odpowiadają stanom równowagowym. Tworzenie się stanu równowagowego w układzie: ciało stałe-ciecz-gaz wiąże się z uwalnianiem energii powierzchniowej stykających się faz. Stan równowagi opisywany równaniem Younga ma postać:

$$\sigma_{sr} = \sigma_{sc} + \sigma_{cr} \cos\Theta \tag{5.1}$$

Z kolei równanie Duprego wyprowadzone na podstawie rozważań energetycznych [141] ma postać :

$$\cos\Theta = \frac{\omega_{ne} + \omega_{ne}}{\omega}$$
(5.2)

Porównując równania (5.1) i (5.2) otrzymuje się zależność:

$$\cos\Theta = \frac{\omega_{sg} + \omega_{sc}}{\omega_{cg}} = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sc}}{\sigma_{cg}}$$
(5.3)

gdzie:

 ω - energia powierzchniowa granicy faz,

 σ - napięcie powierzchniowe,

indeksy sg,sc,cg dotyczą odpowiednio granicy ciało stałe-gaz, ciało stałe-ciecz i cieczgaz.

48

Oddziaływanie cieczy ze stałym podłożem opisywane jest pracą adhezji W_a , która równa jest pracy potrzebnej na oddzielenie cieczy od ciała stałego odniesionej do jednostkowej powierzchni. Dla powierzchni kontaktu S_{sc} praca adhezji równa się różnicy swobodnych energii powierzchniowych stanu końcowego i początkowego:

$$W_a = \omega_{sg} + \omega_{cg} + \omega_{sc} \tag{5.4}$$

Dla cieczy jednofazowych w wyniku równości energii powierzchniowych i napięć powierzchniowych otrzymuje się relację:

$$W_a = \omega_{sg} + \omega_{cg} - \omega_{sc} \tag{5.5}$$

Po uwzględnieniu zależności (5.1) równanie (5.5) przyjmuje postać:

$$W_a = \sigma_{cg} (1 + \cos \Theta) \tag{5.6}$$

Oddziaływanie cząstek tej samej fazy (ciekłej lub stałej) charakteryzuje praca kohezji W_k . Jest ona równa pracy potrzebnej do rozdzielenia cząstek jednorodnych ciał stałych lub ciekłych, czemu towarzyszy powstanie dwóch dodatkowych powierzchni swobodnych. Przyjmując to założenie, praca kohezji dla fazy ciekłej winna spełniać relację $W_k = 2\sigma_{cg}$. Zatem, im silniejsze jest oddziaływanie stykających się powierzchni, tym większa jest praca adhezji. Równanie Younga przyjmuje postać:

$$\cos\theta = \frac{2W_{\star}}{W_{k}} - 1 \tag{5.7}$$

W zależności od wartości skrajnego kąta zwilżania θ wyróżnia się trzy podstawowe przypadki:

1. Pełne zwilżanie - gdy kąt zwilżania przyjmuje wartości bliskie zera. Przypadek ten charakteryzuje tzw. współczynnik rozpływania S_p definiowany zależnością:

$$S_p = \sigma_{sg} - \sigma_{sc} - \sigma_{cg} < 0 \tag{5.8}$$

Wykorzystując równanie (5.5) zależność (5.8) można zapisać w postaci:

$$S_p = W_a - 2\sigma_{cg} \tag{5.9}$$

Wynika stąd, że dla pełnego zwilżenia ciała stałego przez ciecz konieczne jest, aby praca adhezji była dwa razy większa od napięcia powierzchniowego cieczy.

2. Ograniczone zwilżanie występuje przy wartości kąta θ w przedziale 0°+90°. Dla tego przypadku słuszna jest relacja $W_a > 0.5 \times W_k$

Aby ciecz zwilżała ciało stałe, musi być spełniony warunek: $\cos \theta > 0$ (wówczas $\sigma_{sg} > \sigma_{sc}$). Dla $\theta = 0$ oraz $D_f > \sigma_{cg}$ ciecz spontanicznie zwilża powierzchnię ciała stałego (przypadek pełnego zwilżania).

3. Brak zwilżania występuje wówczas, gdy $\pi/2 < \theta < \pi$. Dla tego przypadku $W_a < 0.5 \times W_k$.

Warunek powyższy (θ <180°) eliminuje możliwość powstawania powłoki ochronnej w kąpieli metalowej.

Najdicz, autor prac [142,143], scharakteryzował współczesne poglądy na procesy powierzchniowe, a zwłaszcza na zagadnia dotyczące zjawisk adhezji i zwilżania materiałów w stanie stałym przez ciekłe metale i stopy. Dobra zwilżalność ciała stałego przez ciekły metal, w świetle tych poglądów, oznacza oddziaływanie chemiczne w obszarze międzyfazowym. Brak reakcji powierzchniowych oznacza zarazem brak zwilżania ciała stałego przez ciecz. Poniżej przedstawiono główne tezy tej teorii, bowiem wydaje się ona bardziej adekwatna do prowadzonych w niniejszej pracy rozważań niż tradycyjne rozumienie zagadnienia rozpływania się cieczy metalicznej po powierzchni metalu. Według teorii chemicznej układy kontaktujących się faz są klasyfikowane jako:

• równowagowe,

• nierównowagowe.

Fazy stała i ciekła znajdują się w warunkach równowagi termodynamicznej, wówczas gdy potencjały chemiczne składników przy stałej temperaturze i ciśnieniu są jednakowe:

 $\mu_i^L = \mu_i^S$

gdzie: μ_i^L – potencjał chemiczny i-tego składnika w stanie ciekłym, μ_i^S – potencjał chemiczny j-tego składnika w stanie stałym.

W tych warunkach na granicy rozdziału ciało stałe-ciecz powstanie powierzchnia rozdziału o określonej powierzchniowej energii międzyfazowej. Do układów równowagowych zalicza się wiele układów niskotemperaturowych, w których fazą ciekłą są substancje o niskiej energii powierzchniowej - woda, rozpuszczalniki organiczne oraz niektóre inne ciecze.

Do układów nierównowagowych należą układy, dla których potencjał chemiczny składników w stanie ciekłym i stałym jest różny, co można zapisać:

 $\mu_i^L \neq \mu_i^S \tag{5.10}$

W takim układzie przy kontakcie fazy stałej i ciekłej będą zachodzić przemiany obniżające energię międzyfazową, np.: rozpuszczanie się, dyfuzja, powstawanie związków chemicznych lub międzymetalicznych.

Prace adhezji pomiędzy dwoma fazami 1 i 2 można przedstawić równaniem:

$$W_{A} = W_{A(równ_{A})} + W_{A(n)erówn_{A})}$$
(5.11)

wtedy napięcie międzyfazowe:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 W_{A(rown.)} + W_{A(nierown.)}$$

(5.12)

jeżeli $\sigma_{równ.=} \sigma_1 + \sigma_2 W_{A(równ.)}$ a $\Delta \sigma_{nierówn} = W_{A_{(nierówn.)}}$ to $\sigma_{12} = \sigma_{równ} - \Delta \sigma_{nierówn}$ gdzie:

 $\sigma_{rown.}$ - funkcja różnicy, natury i właściwości kontaktujących się faz; $\sigma_{rown.} = P_1 - P_2$, $\Delta \sigma_{nierówn.}$ - funkcja odchylenia układu od stanu równowagowego - różnicy chemicznych potencjałów komponentów $\Delta \sigma_{nierów.} = f(\mu_i^1 - \mu_i^2)$.

Różnice właściwości faz stanowią prawdopodobnie przyczynę powstawania dodatniego napięcia międzyfazowego. Napięcie międzyfazowe $\sigma_{I,2}$ jest równe $\sigma_{równ}$, w takim przypadku, gdy fazy I i 2, będące ze sobą w kontakcie, znajdują się w warunkach równowagi termodynamicznej, tj. kiedy potencjały chemiczne ich komponentów w tych fazach są jednakowe: $\mu_i^1 = \mu_i^2$, wtedy wielkość $\Delta \sigma_{nierów.}(W_{A(nierówn.)})$ zależna od różnicy $(\mu_i^1 - \mu_i^2)$ będzie równa zeru.

Jeżeli maleje różnica właściwości faz, $P_1 \rightarrow P_2$, to napięcie $\sigma_{równ} \rightarrow 0$, a w skrajnym przypadku, kiedy fazy stają się identyczne, zanika napięcie międzyfazowe i W_A staje się równe pracy kohezji w każdej z faz.

Kiedy $\mu_i^L \neq \mu_i^s$, napięcie międzyfazowe zmniejsza się w porównaniu z wielkością $\sigma_{równ.}$ o wielkość energii reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy fazami $\Delta \sigma_{nierówn.} = (W_{A(nierówn.)})$. Podczas dalszej analizy zjawisk zwilżania autor [142] dzieli materiały według rodzaju wiązań międzyatomowych. Stwierdza, że materiały metaliczne (metale stałe) [142,143] są dobrze zwilżane przez metale ciekłe ze względu na podobieństwo właściwości, a brak zwilżalności w takich układach, występujący niekiedy podczas badań doświadczalnych, jest związany jedynie z zanieczyszczeniem kontaktujących się powierzchni. Jest rzeczą charakterystyczną, że w warunkach oddziaływania chemicznego, po początkowym intensywnym przebiegu reakcji podczas kontaktu fazy ciekłej i stałej, następuje gwałtowne hamowanie tego procesu ze względu na trudności doprowadzenia reagujących ze sobą substancji do strefy reakcji.

W pracach [5,6,96,98,102] określono proces zwilżania jako inicjujący reakcje na granicy międzyfazowej pomiędzy żelazem a ciekłą kąpielą aluminiową. W świetle danych pracy [143] należy stwierdzić, że rozpatrywany układ jest nierównowagowy, a występujące w układzie napięcie międzyfazowe będzie zmniejszać się o wielkość energii wyzwalającej się w wyniku egzotermicznej reakcji pomiędzy żelazem a aluminium. Należy przyjąć, że ta reakcja i proces zwilżania następują równocześnie, a szybkość procesu zwilżania jest w przybliżeniu równa szybkości reakcji aluminium z żelazem. Dane literaturowe dotyczące tworzenia się aluminidków niklu [163], a więc faz wykazujących pewne podobieństwo do faz Al-Fe wskazują, że reakcja ta przebiega z ogromną szybkością. Należy sądzić, że omawiana reakcja będzie biegła z podobną szybkością.

Podczas procesu metalizacji możliwe jest wtórne utlenienie powierzchni żelaza po wstępnej obróbce powierzchniowej. Aby temu zapobiec, stosuje się substancje zabezpieczające, zwane topnikami. Zgodnie z założeniami topnik winien chronić powierzchnię żelaza przed utlenianiem do momentu całkowitego zanurzenia wyrobu do kąpieli, a następnie powinien zostać usunięty z powierzchni żelaza przez sublimację, topienie się, rozpuszczanie itp.

W celu scharakteryzowania zjawisk powierzchniowych zachodzących w obszarze granicznym dla układu: żelazo "Armco"-ciekła kapiel metalizująca przygotowane zostały próbki, których powierzchnie były odtłuszczone w rozpuszczalniku organicznym, trawione w 10% roztworze HCl, płukane w wodzie i na koniec poddane topnikowaniu w topniku do wytwarzania powłok Al. Próbki stopu o składzie Al+1,8%Fe (nazywanym także w dalszej części pracy kąpielą aluminiową) wykonywywano w identyczny sposób jak próbki z żelaza "Armco".

Przygotowane próbki umieszczano w piecu grzewczym (rys. 5.2). Komorę grzewczą wraz z próbkami podgrzewano z szybkością 10K/min, przedmuchując ją przez cały czas procesu trwania oczyszczonym argonem z uwagi na konieczność zapobieżenia ich utlenianiu. Badania nad zjawiskami zachodzącymi na granicy rozdziału faz ciało stałe-ciecz przeprowadzono w temperaturach: 690, 720, 750, 780°C (*963, 993, 1023, 1053K*). W trakcie trwania badań kontrolowano temperaturę procesu i jednocześnie dokonywano rejestracji fotograficznej próbek.



Rys. 5.2. Schemat stanowiska badawczego do pomiaru napięcia powierzchniowego oraz granicznego kąta zwilżania metodą leżącej kropli:

1 - oświetlacz, 2 - termoelement, 3 - próbka wraz z podkładką, 4 – obudowa, 5 - rejestracja fotograficzna

Fig. 5.2. Scheme of stand for surface tension and limiting wetting angle measurements by lying drop method: 1 - light, 2 - termocouple, 3 - sample with washer, 4 - casing, 5 - recording camera

Kropla ciekłego aluminium leżąca na powierzchni żelaza w temperaturze 750°C (1023K) przedstawiona została na rys. 5.3. Obliczenia granicznego kąta zwilżania θ dokonano za pomocą wzoru aproksymującego [141]

$$(1,4\theta) = 2,8\frac{Z_o}{X_o} \tag{5.13}$$

gdzie: θ- kąt zwilżania, [stopnie], Z₀- wysokość kropli, [mm], X₀- szerokość kropli, [mm].



. Seminalpala dia furtua in trasta di serie ere

Rys. 5.3. Widok leżącej kropli układu Fe "Armco" – kapiel aluminiowa w temp. 1023K (750°C) Fig. 5.3. View of lying drop in Fe "Armco" – aluminium bath system at 1023K (750°C) temperature

Pracę adhezji W_A obliczono wykorzystując do obliczeń zależność:

sin

$$W_{A} = \omega \left(1 + \cos \Theta \right)$$

gdzie: ω- energia powierzchniowa na granicy ciecz-gaz, [N/m].

W obliczeniach korzystano z danych zaprezentowanych w pracy [145]. Zbiorcze zestawienie wyników badań i obliczeń przedstawia tablica 5.1.

Tablica 5.1 Zależność granicznego kąta zwilżania od temperatury w układzie żelazo "Armco" – Al

Lp.	Układ	T [K]		X ₀	θ [stopnie]	1,40	sin (1.40)	cos O	W _A [N/m]
1		963	0,7(7)	8,4(4)	10,71	15,00	0,2588	0,9826	[]
2	Al	993	0,7(7)	9,5(5)	9,44	13,21	0,2285	0,9865	1689,8
3		1023	0,7(2)	9,7(2)	8,55	11,97	0,2074	0,9889	

Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że w układzie: żelazo "Armco" pokrytym warstwą topnika-kąpiel stopu aluminiowego zawierająca 1,8%Fe, graniczny kąt zwilżania nie odbiega od wartości, przy których zachodzi samorzutne zwilżanie stopów żelaza. Jednocześnie na podstawie obserwacji przebiegu tego procesu można stwierdzić, że procesy zwilżania i wzrostu warstw Al-Fe następują jednocześnie.

5.2. Analiza wpływu zjawisk rozpuszczania żelaza w ciekłej kąpieli aluminiowej

na proces wzrostu powłok

Proces metalizacji zanurzeniowej należy traktować jako proces kontrolowanej korozji metalu stałego w metalu ciekłym, ze znaczącym udziałem rozpuszczania na granicy faz: faza stała-faza ciekła [5,6,96,105]. Granica ta jest jednocześnie płaszczyzną wymiany masy między fazą stałą a ciekłą kapielą. W temperaturze procesu szybko osiągnięte zostaje stężenie równowagowe (stan nasycenia) rozpuszczonych atomów. Stężenie rozpuszczonych atomów w objętości cieczy "w dużej odległości" od granicy rozdziału ciało stałe-ciecz nie będzie odbiegało od składu początkowego kąpieli. Przyjąć należy, że siłą napędową powodującą przemieszczanie się rozpuszczonych atomów (atomów, klastrów) od granicy rozdziału do obszarów cieczy odległych od tej granicy jest gradient ich stężenia. Gęstość strumienia dyfuzyjnego tych atomów (liczba atomów przepływających w jednym kierunku w jednostce czasu przez jednostkowy przekrój równoległy do granicy rozdziału przy x=0) określona jest zależnością:

$$j_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{x=0}$$
(5.15)

gdzie:

D_i - współczynnik dyfuzji rozpuszczonych *i-tych* atomów (jonów, cząsteczek) w cieczy,

$$\frac{\partial c_i}{\partial x}$$
 - ich gradient stężenia.

Stężenie to zmienia się tylko w warstwie cieczy o określonej grubości (warstwa Nernsta) δ . Wobec tego można napisać:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{x=0} \approx -\frac{c_{x=x}-c}{\delta}$$
(5.16)

$$b_i \approx D_i \frac{c_{nas} - c}{\delta} \tag{5.17}$$

Jeśli δ zbliża się do wymiarów liniowych układu, to dyfuzja rozpuszczonych atomów (cząsteczek) zwiększa ich stężenie c w obszarach cieczy położonych daleko od granicy

rozdziału ciało stałe-ciecz, dlatego dla powierzchni granicy rozdziału S i objętości cieczy V_c spełniona jest zależność:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{SD_i}{V_c \delta} (c_{nas} - c)$$
(5.18)

Całkowanie równania (5.18) przy warunkach początkowych t = 0, c = 0, daje

 $c = c_{nas} \left[1 - \exp\left(\frac{SD_i}{V_c \delta}\right) \right]$ (5.19)

Równanie (5.19) ma postać identyczną z formalnym równaniem kinetycznym reakcji pierwszego rzędu. Należy więc rozważyć kinetykę reakcji pierwszego rzędu (gdzie: A - substrat, B - produkt), którą można opisać za pomocą równania różniczkowego:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{tr}c_A \tag{5.20}$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu przy warunkach początkowych t=0, $c_A=c_{A0}$ otrzymuje się postać:

$$c_{A} = c_{A0} \exp(-k_{\mu}t) \tag{5.21}$$

W rozpatrywanym przypadku z 1 mola substratu A otrzymuje się 1 mol produktu B i w związku z tym można napisać równość:

$$c_A + c_B = c_{A,0} + c_{B,0} \tag{5.22}$$

Połączenie zależności (5.21) i (5.22) daje w rezultacie ostateczną postać zależności:

$$c_B = c_{A,0} [1 - \exp(-k_{\mu}t)]$$
(5.23)

Ponieważ c_B można utożsamić z c, a $c_{A,0}$, z c_{nas} , dlatego też porównanie równań (5.22) i (5.23) prowadzi do wniosku, że stała szybkości procesu rozpuszczania fazy stałej w cieczy dana jest przez wyrażenie:

 $k_{\mu} = \frac{D_i}{V_c \delta}$ (5.24)

Jak wynika z równania (5.24), zależność temperaturowa teoretycznej stałej szybkości rozpuszczania ustalana jest głównie przez zależność temperaturową współczynnika dyfuzji rozpuszczonych atomów w cieczy.

Procesom rozpuszczania w układach rzeczywistych towarzyszą z reguły zjawiska konwekcji. Wiry w stopionych częściach układu mogą być wywołane przez wymuszoną konwekcję wskutek mieszania, a także konwekcję spowodowaną różnicą gęstości w różnych miejscach układu różniących się temperaturą oraz przez konwekcję wzdłuż powierzchni rozdziału w punktach styku trzech faz, w tym faz różniących się stanem skupienia. Fazy te mieszają się ze sobą częściowo. Zjawisku temu towarzyszy przemieszczanie się fazy ciekłej, co zwiększa gradient stężenia rozpuszczonej substancji w cieczy i tym samym zawęża grubość warstwy dyfuzyjnej δ . Zgodnie z równaniem (5.15) zwiększa się szybkość rozpuszczania fazy stałej. Wpływ konwekcji na profil stężenia i szybkość rozpuszczania jest

stosunkowo mały w przypadku cieczy o dużej lepkości, lecz dość znaczny w przypadku cieczy o małej lepkości [146].

Metalizacja stanowi proces kontrolowanego rozpuszczania. Założono, że proces powstawania i narastania warstw faz międzymetalicznych przebiega z tak dużą szybkością, że rozpuszczaniu podlega faza Fe-Al granicząca z kąpielą (Al₃Fe), a nie czyste żelazo. Jak wiadomo, proces ten jest procesem powolnym. Jego przyśpieszanie może odbywać się dzięki ruchom konwekcyjnym kąpieli, a także mechanicznemu mieszaniu cieczy. Chcąc ustalić wpływ opisanych zjawisk na przebieg procesów na granicy faza stała-ciecz, należy prowadzić rozpuszczanie w warunkach pozwalających wyeliminować zarówno możliwość mechanicznego mieszania kąpieli, jak i jej ruchy konwekcyjne.

Opracowana metodyka badania rozpuszczania w oparciu o powyższe założenia pozwoli na określenie parametrów procesu i ich wpływ na budowę powłok aluminiowych na żelazie "Armco".

5.3. Badania zjawisk rozpuszczania i transportu masy w układzie żelazo

"Armco" -kąpiel aluminiowa w warunkach stacjonarnych

W celu określenia wpływu zjawisk rozpuszczania na kinetykę wzrostu warstw w kąpieli aluminiowej zaprojektowano eksperyment, w którym możliwe jest zamrożenie procesu po założonym czasie metalizacji. W czasie procesu metalizacji wyeliminowany został całkowicie ruch próbki. Eksperyment pozwalał na wymianę masy na drodze dyfuzji w fazie ciekłej, a także ruchów konwekcyjnych kapieli.

- Stanowisko do badań zapewniało:
- stałą temperaturę kąpieli aluminiowej,
- ustalone położenie próbki w trakcie rozpuszczania oraz w okresie chłodzenia,
- zamrożenie kąpieli po określonym czasie prowadzenia procesu rozpuszczania, tak aby na powierzchni żelaza zamroziła się warstwa cieczy o wystarczającej grubości, spełniająca warunek układu nieograniczonego.

Stanowisko składało się z:

- pieca grzewczego oporowego PSK-1,
- układu mocującego próbkę,
- zespołu dostarczającego sprężone powietrze w celu zamrożenia kąpieli aluminiowej wokół próbki po procesie rozpuszczania.

Układ ogrzewania zbudowany na bazie pieca grzewczego PSK-1 wyposażono w:

- tygiel z azotowanego węglika krzemu o pojemności około 3,2 dm³,
- pokrywę izolacyjną eliminującą straty cieplne i zapewniającą stałość temperatury w piecu,
- układ pomiaru i regulacji temperatury w komorze pieca.

Układ mocujący próbkę składał się z podstawy umieszczonej na powierzchni górnej pieca wraz ze stojakiem. Stojak wyposażono w ruchome ramię umożliwiające zanurzanie i wynurzanie próbki z kapieli metalowej. Próbka mocowana była w specjalnej głowicy. Została ona zaprojektowana tak, aby jej konstrukcja umożliwiała zamocowanie próbki w sposób eliminujący mechaniczne drgania, które powstają podczas zanurzenia i wytrzymania próbki w cieczy metalicznej oraz podczas procesu "zamrażania kapieli". Regulację osiowego położenia próbki realizowano trzema śrubami mocującymi. Pozwoliła ona na pionowe ustawienie próbki w osi tygla, a tym samym na uzyskanie optymalnych warunków wymiany ciepła i masy. W górnej powierzchni głowicy mocującej zaprojektowano otwory odprowadzające czynnik chłodzący wprowadzany do wnętrza próbki. Zaprojektowano również otwory do wprowadzenia termopary do pomiaru temperatury rozpuszczania. Termopara ta połączona z miernikiem pozwalała na określenie temperatury powierzchni wewnętrznej próbki oraz na regulację temperatury kąpieli z dokładnością $\pm 2K$. Można przyjąć, że mierzona wartość odpowiadała temperaturze procesu rozpuszczania.



- Rys. 5.4. Schemat stanowiska do badania procesu rozpuszczania żelaza "Armco" w ciekłym aluminium: 1 - piec oporowy, 2 - tygiel z kąpielą metalową, 3 - elementy grzejne (sility), 4 - pokrywa azbestowa, 5 regulacja automatyczna temperatury, 6 - źródło zasilania, 7 - pomiar temperatury w piecu, 8 - miernik temperatury próbki, 9 - sprężarka, 10 - zawór regulacji czynnika chłodzącego, 11 - wąż doprowadzający sprężone powietrze, 12 - termopara, 13 - próbka, 14 - uchwyt próbki
- Fig. 5.4. Scheme of stand for dissolve process investigation of "Armco" steel in liquid aluminium:
 I resistance furnace, 2 crucible with metallic bath, 3 heating elements (silites), 4 asbestos cover,
 5 automatic control of temperature, 6 power supply, 7 temperature control in furnace, 8 measure instrument of sample temperature, 9 compressor, 10 control valve of cooling medium, 11 compressed air hose, 12 termocouple, 13 sample, 14 holder of the sample

Sprężone powietrze dostarczane było do wnętrza próbki ze sprężarki tłokowej wężem elastycznym połączonym z rurką miedziową. Rurkę tę wprowadzono do próbki poprzez tulejkę będącą częścią składową uchwytu próbki. Sterowanie położeniem rurki pozwalało na dodatkową regulację przepływem czynnika chłodzącego wnętrze próbki. Próbka z żelaza "Armco" wykonana była w kształcie wydrążonego walca, w którym otwór wzdłuż osi wywiercono w taki sposób, aby grubość pobocznicy i podstawy wynosiła 2 mm. Schemat stanowiska przedstawia rys.5.4.

Do badań procesów rozpuszczania metodą statyczną użyto kąpieli z aluminium rafinowanego ARO o czystości 99.995% Al. Aluminium roztapiano w tyglu z azotowanego weglika krzemu o pojemności 1,2 dm³. Kąpiel po każdym etapie badawczym, tj. dla każdej

badanej próbki, była zmieniana na nowo w celu zachowania stałego składu wyjściowego. Jako materiału rozpuszczanego używano żelaza "Armco" o składzie: 0,04% wag, C, 0,155% wag. Mn, 0,03% wag. Si, 0,01% wag. P, 0,024% wag. S, reszta Fe, w postaci próbek o średnicy ϕ 12 mm i długości 150 mm oraz średnicy otworu wewnętrznego ϕ 8 mm i jego długość około 148 mm z tolerancją ±2 mm. Przed badaniami próbki z żelaza poddawano chemicznemu przygotowaniu powierzchni. Po opłukaniu próbki woda osuszono ją w suszarce komorowej, a następnie topnikowano i mocowano w uchwycie tak, aby rozpuszczaniu ulegała dolna część próbki na wysokość 100 mm. Przed zanurzeniem do kapieli aluminiowej do wnetrza próbki poprzez uchwyt wprowadzono rurkę miedzianą doprowadzającą czynnik chłodzący (spreżone powietrze) oraz termopare typu Ni-CrNi, określającą temperaturę podstawy próbki w czasie procesu rozpuszczania i zamrażania kąpieli wokół próbki. Tak zamocowaną próbkę następnie zanurzono poprzez otwór w pokrywie izolacyjnej do kapieli metalowej. Badania rozpuszczalności prowadzone były przy czterech wartościach temperatury: 690, 720, 750 i 780°C (963, 993, 1023 i 1053K) i odpowiednio po upływie 2, 5, 10, 15, 30 i 60 minut. Temperatura procesu rozpuszczania regulowana była z dokładnością $\pm 2K$. Po określonym czasie wyłaczano grzanie pieca oraz doprowadzono czynnik chłodzacy do wnetrza próbki.

"Zamrażanie" kapieli wokół próbki prowadzono do momentu, gdy temperatura próbki wynosiła około 630°C (903K). Następnie próbkę z "zamrożoną" warstwą aluminium wyjmowano z kapieli i studzono w wodzie. Otrzymaną próbkę poddano badaniom metalograficznym w celu określenia grubości, rozmieszenia wydzieleń faz Fe-Al w aluminium i w żelazie w zależności od odległości od płaszczyzny rozdziału, a także udziału procentowego żelaza. Przeprowadzono także badania makroskopowe. Próbkę wraz z "zamrożoną" warstwą aluminium przecinano wzdłuż osi. Otrzymaną powierzchnię przekroju prostopadłą do osi próbki szlifowano, a następnie polerowano. Wykonane zgłady poddano obserwacji makroskopowej w celu określenia charakteru połączenia między żelazem "Armco" a aluminium oraz rozkładu składników strukturalnych. Przykład charakterystycznego wyglądu przekroju powierzchni próbki przedstawia rys. 5.5.



- Rys. 5.5. Próbka z żelaza "Armco" z "namrożoną" warstwą aluminium po badaniach rozpuszczania w temp. 993K i czasie 30 min
- Fig. 5.5. "Armco" steel with "frozen" aluminium layer after dissolution investigation at 993K temperature in 30 min

Wyniki badania grubości warstwy faz FeAl na podłożu żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej powstałych w trakcie procesu rozpuszczania w warunkach statycznych

Tablica 5.2

	Srednia grubość warstwy przejściowej [µm]										
Czas	963K		99:	3K	1023K		1053K				
zanurzania [s]	$n+\theta$	θ	$\eta + \theta$	θ	$\eta + \theta$	θ	$\eta + \theta$	θ			
120	40	5	67	6	83	8	100	10			
300	60	6	118	6	146	9	160	11			
600	109	6	144	7	191	10	223	12			
900	127	7	180	9	232	11	263	12			
1800	165	10	262	11	307	12	347	13			
3600	240	12	328	13	399	14	458	15			

Na podstawie obrazu makrostruktury można stwierdzić, że wokół płaszczyzny rozdziału wykazuje ona strukturę faz międzymetalicznych, typową dla powłok aluminiowych. Natomiast w części wlewka od strony aluminium występują ukierunkowane prostopadle do omawianej płaszczyzny iglaste wydzielenia fazy FeAl, których skupiska uwidaczniają się w niewielkiej odległości od powierzchni żelaza "Armco". W dalszej części wlewka wydzielenia te sa przypadkowo rozłożone, głównie na granicach ziaren aluminium.

Obserwacje mikroskopowe i pomiary grubości przeprowadzono w pobliżu płaszczyzny rozdziału. W pierwszym etapie dotyczyły one warstwy zbudowanej z faz układu Fe-Al na powierzchni żelaza. Zgłady trawiono roztworem 5ml HF, 1ml HNO₃ w 100 ml H₂O. Wyniki pomiaru grubości powłok przedstawiono w tablicy 5.2 oraz na rys.5.6.



Rys. 5.6. Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej powłoki aluminiowej od czasu rozpuszczania statycznego dla temperatury kąpieli aluminiowej 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K)

Fig. 5.6. Relation of diffusion layer growth of aluminium coating to static dissolution time for Al bath temperature 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K)

Z zależności przedstawionych na rys. 5.6 wynika, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta grubość omawianej warstwy. Podobnie, jak to wykazano dla powłok aluminiowych



Przeprowadzone obliczenia wskazują, że otrzymane krzywe można opisać zależnością:

 $X = k_1 t^n$

(5.25)

gdzie: X - grubość warstwy faz międzymetalicznych,

 k_l - stała szybkości wzrostu [µm/sⁿ],

t - czas zanurzania [s],

n - wykładnik potęgowy funkcji czasu.

Współczynniki regresji równania (5.25) przedstawiono w tablicy 5.3.

Tablica 5.3

Temp.	Wykładnik potęgowy	Stała szybkości	Współczynnik	Błąd stand.	Błąd
[K]	funkcji czasu n	wzrostu k ₁ [µm/s ⁿ]	korelacji <i>r</i>	estymacji	stand.
963	0,5341	3,146	0,9843	0,092	0,0337
993	0,4647	7,6416	0,9899	0,064	0,0234
1023	0,4537	10,23	0,99	0,062	0,0229
1053	0,4449	12,428	0,996	0,038	0,0142

Współczynniki regresji równania $X = k_t t^n$ dla danych zawartych w tablicy 5.1

Z pomiarów grubości warstw otrzymanych w wyniku rozpuszczania obliczono, korzystając z zależności 4.2–4.5, wartość energii aktywacji procesu wzrostu warstw faz międzymetalicznych podczas rozpuszczania stacjonarnego żelaza "Armco" w kąpieli aluminiowej, która wynosiła:

$$E = 53511,16 \ J/mol$$
 (5.26)

Wartość wykładnika *n* określonego dla warstwy faz międzymetalicznych otrzymanych w wyniku rozpuszczania żelaza wynosiła 0,5341 i 0,4449 odpowiednio dla temperatury 690 i 780°C (*963 i 1053K*). Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej powłok od pierwiastka z czasu zanurzania przedstawia rys. 5.7.

Porównując otrzymane wartości n z danymi zamieszczonymi w punkcie 4 tabl. 4.2, należy stwierdzić, że wartości wykładnika n określonego dla warstwy faz międzymetalicznych otrzymanych w wyniku rozpuszczania są niższe. Powyższe rozbieżności wskazują na odstępstwa badanego procesu od dyfuzyjnego mechanizmu wzrostu warstw faz międzymetalicznych. Wartości najniższe otrzymano dla najwyższych temperatur procesu rozpuszczania. Wydaje się, że w wyższej temperaturze intensyfikuje się proces rozpuszczania i zaczyna znacząco wpływać na przebieg wzrostu warstwy faz układu Fe-Al. Odbywa się to kosztem rozpuszczania fazy Al₃Fe, której ubytek zmniejsza całkowita grubość warstwy. Porównując grubości warstw otrzymanych podczas procesu zanurzania żelaza "Armco" do kapieli aluminiowej z uzyskanymi podczas opisywanego eksperymentu rozpuszczania stacjonarnego, stwierdzono różnice grubości faz międzymetalicznych otrzymywanych w porównywalnych warunkach temperatury i czasu aluminiowania. Otrzymane warstwy faz po eksperymencie zamrażania równowagi w procesie rozpuszczania są cieńsze niż uzyskane w porównywalnych warunkach aluminiowania zanurzeniowego. Wydaje się, że wynika to z intensywnego nasycania się kąpieli aluminiowej żelazem w warstwie granicznej. Nie bez znaczenia jest także sposób odprowadzania ciepła podczas chłodzenia próbek.



Rys. 5.7. Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy faz międzymetalicznych po badaniach rozpuszczania żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej o temperaturze 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K) od pierwiastka z czasu rozpuszczania statycznego

Fig. 5.7. Relation of diffusion layer intermetallics growth after static dissolution research of "Armco" steel in Al bath at 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K) temperature to square root of time

Wartość energii aktywacji procesu rozpuszczania wynosi 53,51 kJ/mol i jest bardzo zbliżona do wartości obliczonej dla procesu otrzymywania powłoki aluminiowej na żelazie "Armco" (52,58kJ/mol). Wyniki badań metalograficznych strefy warstwy faz międzymetalicznych w pobliżu granicy rozdziału faza stała-ciecz przedstawiono na rys. 5.8-5.11. Przeprowadzone badania składu chemicznego w wybranych mikroobszarach zaprezentowane poniżej pozwoliły na określenie składu fazowego analizowanego obszaru.



Rys.5.8. Przekrój poprzeczny warstwy faz międzymetalicznych po rozpuszczaniu żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej o temperaturze 750 °C (1053K) w czasie 600 s

Fig.5.8. Cross section of intermetallic layer of "Armco" steel after dissolution in aluminium bath at temperature (750 °C) 1053K in 600 s



Rys. 5.9. Fragment mikrostruktury przekroju poprzecznego warstwy faz międzymetalicznych układu Fe-Al przedstawionej na rys. 5.8

Fig. 5.9. Fragment of cross section of Fe-Al intermetallic layer microstructure showed on fig. 5.8



Rys. 5.10. Fragment mikrostruktury przekroju poprzecznego warstwy faz międzymetalicznych układu Fe-Al przedstawionej na rys. 5.8

Fig. 5.10. Fragment of cross section of Fe-Al intermetallic layer showed on fig. 5.8



61

 Rys. 5.11. Fragment mikrostruktury przekroju poprzecznego warstwy faz międzymetalicznych układu Fe-Al przedstawionej na rys. 5.8
 Fig. 5.11. Fragment of cross section of Fe-Al intermetallic layer showed on fig. 5.8

Na zdjęciach mikrostruktur powłoki otrzymanej na żelazie "Armco" zaznaczono wybrane obszary, w których wykonane zostały analizy składu chemicznego. Wyniki rentgenowskiej analizy widmowej EDX przedstawiono na rys. 5.12-5.13, natomiast zawartości procentowe analizowanych pierwiastków w wybranych obszarach zaprezentowano w tablicy 5.4.





- Rys.5.12. Widmowa analiza rentgenowska EDX w punkcie 1 warstwy faz układu Al-Fe uzyskanej w wyniku stacjonarnego rozpuszczania żelaza "Armco" w kąpieli Al o temp. 750 °C (1053K) dla czasu zanurzania 300 s
- Fig.5.12. EDX analysis in point 1 of Al-Fe intermetallic layer obtained in static dissolution of "Armco" steel in Al bath at temperature 750 °C (1053K) in 300 s

the second second



Rys.5.13. Widmowa analiza rentgenowska EDX w punkcie 4 warstwy faz układu Al-Fe uzyskanej w wyniku stacjonarnego rozpuszczania żelaza "Armco" w kapieli Al o temp. 750 °C (1053K) dla czasu zanurzania 300 s

Fig.5.13. EDX analysis in point 3 of Al-Fe intermetallic layer obtained in static dissolution of "Armco" steel in Al bath at temperature 750 °C (1053K) in 300 s

Tablica 5.4 Wyniki mikroanalizy ilościowej faz uzyskanych na żelazie "Armco" w kapieli Al o temp. 750°C (1053K) i po czasie zanurzania 300 s (punkty analizy wg rys. 5.12-5.13)

	1	**								,
Pierwiastek	Pur	nkt 1	Punkt 2		Punkt 3		Punkt 4		Punkt 5	
	%at.	%wag.	%at.	%wag.	%at.	%wag.	%at.	%wag.	%at.	%wag.
Al	72,10	55,53	72,21	55,66	77,52	62,49	75,79	60,20	99,85	99,69
Fe	27,90	44,47	27,79	44,34	22,48	37,51	24,21	39,80	0,15	0,31

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że strefa faz międzymetalicznych otrzymana na żelazie "Armco" w wyniku opisywanego procesu rozpuszczania składa się z dwóch warstw. Warstwa przylegająca do żelaza zbudowana jest z fazy Al₅Fe₂, której granica z podłożem przyjmuje charakterystyczną językową formę. Wygląd uzyskanej fazy nie odbiega od wyglądu analogicznej strefy powłoki aluminiowej. Uwagi sformułowane dla otrzymanej fazy Al₅Fe₂ w powłoce aluminiowej odnoszą się także do tej fazy otrzymanej w wyniku opisywanego procesu rozpuszczania. Jest to bowiem ta sama faza, a jej tworzenie odbywa się nieomal identycznie jak w procesie zanurzeniowym.

Rysunki 5.8-5.11 przedstawiają uzyskany za pomocą mikroskopu skaningowego obraz faz układu Fe-Al z wyraźnie zaznaczoną granicą rozdziału pomiędzy fazą n-AlsFe2 i fazą θ -Al₃Fe. Ta ostatnia faza rozdziela, stosunkowo cienką warstwa, fazę η od roztworu żelaza w aluminium. Faza θ charakteryzuje się bardzo nierówną granicą zarówno od strony Al₅Fe₂ jak i od roztworu żelaza w aluminium, który podczas tworzenia się i wzrostu fazy znajduje się w stanie ciekłym. Wygląd tej granicy wskazuje, że faza O-Al₃Fe rozpuszcza się w kapieli, tworząc eutektykę, czyli prawdopodobnie topi się. Ten pogląd wydają się potwierdzać prace [146,147], bowiem ich autorzy znaleźli w ciekłym roztworze Al-Fe klastry fazy 0-Al₃Fe. Na powiększonym obrazie omawianej granicy (rys.5.9-5.11) wyraźnie widać charakterystyczne nadtopione miejsca, prawdopodobnie na granicy ziaren fazy θ . W miejscach tych tworzy się eutektyka Al+Al₃Fe, a ponieważ jej temperatura topienia wynosi 655°C (928K), faza Al₃Fe przechodzi do roztworu. Należy dodać, że w przeprowadzonym eksperymencie chłodzenie odbywa się od wnętrza próbki, czyli z przeciwnej strony niż podczas metalizacji zanurzeniowej, co może wpływać na wygląd warstwy. Wzrost temperatury rozpuszczania powoduje wzrost grubości warstwy fazy Al₃Fe. Jej grubość przy ustalonej temperaturze jest praktycznie stała.

W celu opisania kinetyki procesu rozpuszczania stacjonarnego przeprowadzono badania procesów dyfuzji. Założono, że proces rozpuszczania realizowany w badaniach jest rozpuszczaniem dyfuzyjnym, tzn. żelazo dyfunduje w głąb kapieli, wyklucza się mechaniczne mieszanie oraz zaniedbuje ruchy konwekcyjne w ciekłej kapieli. Ponieważ brak jest możliwości określenia stężenia pierwiastków biorących udział w reakcji w sposób ciągły w stanie ciekłym, postanowiono "zamrażać" stan ustalający się po określonym czasie rozpuszczania. Uzyskane próbki z zamrożoną kąpielą poddawano obserwacjom metalograficznym. Założono, że żelazo rozpuszcza się całkowicie w kapieli, a rozkład jego steżenia odpowiada warunkom równowagowym. W wyniku zamrożenia tej równowagi w trakcie chłodzenia, wskutek obniżenia granicznej rozpuszczalności Fe w ciekłym Al nastepuje wydzielanie sie tego pierwiastka w postaci fazy Al₃Fe. Wynika stad, że pierwotna (równowagowa) zawartość żelaza jest sumą zawartości żelaza rozpuszczonego w osnowie aluminium i w fazie międzymetalicznej. Zawartość żelaza w stałym Al określono na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej w wybranych punktach, natomiast jego ilość w fazie Al₃Fe przyjęto na poziomie 40,82%. Zawartości żelaza w zakrzepniętym aluminium w wybranych punktach interpolowano na cały zakres pomiarowy. Badanie rozkładu liniowego wtrąceń żelaza w aluminium przeprowadzono na metalograficznym mikroskopie świetlnym firmy "Reichert" typu MeF-2. Pomiaru dokonywano na matówce. Udział liniowy wtrąceń żelaza w aluminium policzono na powierzchni równej powierzchni prostokata o wymiarach 100x1530x7mm, zliczając długość wtraceń faz zawierających żelazo co 5 µm począwszy od pierwotnej granicy rozdziału. Analizie rozkładu ilościowego faz Al3Fe w aluminium poddano próbki otrzymane podczas przeprowadzania procesu rozpuszczania w czasie 30 minut dla temperatur 690, 720, 750 i 780°C (963, 993, 1023 i 1053K).

Uzyskany w wyniku pomiarów liniowy udział fazy Al₃Fe przeliczono na zawartość Fe, zakładając, że udział objętościowy tej fazy odpowiada jej udziałowi liniowemu [148,149]. Następnie zsumowano zawartość żelaza w wykrystalizowanym stopie Al oraz jego zawartość w fazach układu Fe-Al, uzyskując w ten sposób rozkład zawartości Fe w ciekłej kapieli Al. Wyniki te poddano następnie aproksymacji wielomianem stopnia piątego w celu uniknięcia gwałtownych zmian wartości i znaku pierwszej pochodnej. Otrzymany, aproksymowany, przebieg zmian stężenia żelaza w funkcji odległości od płaszczyzny rozdziału ciało stałe-ciecz stanowił podstawe do obliczeń współczynnika dyfuzji żelaza w ciekłym Al.

Obliczenia współczynnika dyfuzji prowadzono metodą Boltzmanna-Matano [150,151], wykorzystując zależność:

$$D(\psi') = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{d\psi} \int_{\omega'}^{\psi'} x d\psi$$
(5.27)

gdzie:

t - czas dyfuzji [s],

 ψ - stężenie względne $\psi = (c - c_{min})/(c_{max} - c_{min}),$

$$\psi|_{\psi'}$$

W tym celu przeprowadzono normalizację stężenia (zakres $c_{min} - c_{max}$) na wartości

względne (zakres 0 - 1) oraz modyfikację odległości tak, aby $\int_{0} xd\psi = 0$ (tzn. wyznaczmy

położenie płaszczyzny Matano).

Uzyskane wyniki pozwolą na określenie zależności współczynnika dyfuzji Fe w ciekłym Al od jego stężenia.

W wyniku przeliczeń udziału liniowego żelaza w fazach i w osnowie aluminiowej po aproksymacji otrzymano jego udział objętościowy, który następnie przeliczono na udział procentowy. Średnie całkowite stężenie żelaza wagowo i objętościowo przedstawiono w funkcji odległości.

Następnie wyznaczano położenie płaszczyzny Matano. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie zależności współczynnika dyfuzji Fe w ciekłym Al od jego stężenia. Obliczone współczynniki dyfuzji dla wybranej temperatury badania pozwolą scharakteryzować proces rozpuszczania żelaza w ciekłej kąpieli aluminiowej.

5.4. Wyniki obliczeń zależności współczynników dyfuzji od stężenia żelaza

po procesie jego rozpuszczania stacjonarnego w kąpieli aluminiowej

W wyniku przeprowadzonych obliczeń według schematu przedstawionego w punkcie 5.3 otrzymano zależność współczynników dyfuzji od stężenia żelaza w fazach oraz rozpuszczonego w kąpieli aluminiowej w temperaturach badania i czasie 30 min. Wyniki te przedstawiono w postaci zbiorczego wykresu na rys. 5.14 - 5.18. Zależności stężenia żelaza od odległości od granicy rozdziału ciało stałe–ciecz przedstawiono na rys. 5.14.



 Rys. 5.14. Zależności stężenia żelaza od odległości od granicy rozdziału ciało stałe-ciecz podczas rozpuszczaniania stacjonarnego żelaza "Armco" w kapieli Al w zakresie temp. 690-780°C (963-1053K), czas 1800 s
 Fig. 5.14. Relation of relative concentration to distance of interface solid – liquid state during static dissolution of "Armco" steel in Al bath at 690-780°C (963-1053K) temperature in 1800 s

Na podstawie dokonanych przeliczeń określono zależność położenia płaszczyzny Matano od stężenia żelaza, które przedstawiono na rys. 5.15.

Powyższe wyniki stanowiły podstawę do obliczenia współczynników dyfuzji żelaza w kąpieli aluminiowej oraz w fazach powstających na płaszczyźnie rozdziału ciało stałeciecz. Zależność współczynników dyfuzji od stężenia żelaza w fazie Al₅Fe₂, Al₃Fe oraz w ciekłym roztworze żelaza w aluminium przedstawiono odpowiednio na rys. 5.16-5.18.



 Rys. 5.15. Zależność położenia płaszczyzny Matano od stężenia żelaza podczas rozpuszczania stacjonarnego żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej w zakresie temperatury 690-780°C (963-1053K), czas 1800 s
 Fig. 5.15. Relation of Matano plane location to Fe concentration during static dissolution of "Armco" steel in Al bath at 690-780°C (963-1053K) temperature in 1800 s



Rys. 5.16. Zależność wartości współczynnika dyfuzji od stężenia żelaza w zakresie homogeniczności fazy Al₃Fe₂, podczas rozpuszczania stacjonarnego żelaza "Armco" w kąpieli aluminiowej w zakresie temperatury 690-780°C (963-1053K) i po czasie 1800 s

Fig. 5.16. Relation of diffusion coefficient value to Fe concentration in homogenous range of Al₃Fe₂ phase during static dissolution of "Armco" steel in Al bath at 690-780°C (963-1053K) temperature in 1800 s



- Rys. 5.17. Zależność wartości współczynnika dyfuzji od stężenia żelaza w zakresie homogeniczności fazy Al₃Fe, podczas rozpuszczania stacjonarnego żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej w zakresie temperatury 690-780°C (963-1053K) i po czasie 1800 s
- Fig. 5.17. Relation of diffusion coefficient value to Fe concentration in homogenous range of Al₃Fe phase during static dissolution of "Armco" steel in Al bath at 690-780°C (963-1053K) temperature in 1800 s



- Rys. 5.18. Zależność wartości współczynnika dyfuzji od stężenia żelaza w zakresie występowania roztworu stałego Fe w Al na płaszczyźnie rozdziału, podczas rozpuszczania stacjonarnego żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej w zakresie temperatury 690-780°C (963-1053K) i po czasie 1800 s
- Fig. 5.18. Relation of diffusion coefficient value to Fe concentration in range of occuring Fe solid solution in Al on interface during static dissolution of "Armco" steel in Al bath at 690-780°C (963-1053K) temperature in 1800 s

5.5. Badania dyfuzji żelaza w ciekłej kąpieli aluminiowej w warunkach modelowych

Celem następnego etapu badań było określenie parametrów dyfuzji w układzie kapiel aluminiowa-żelazo "Armco" w warunkach modelowych. Zgodnie z teorią Nernsta, wokół metalu rozpuszczanego powstaje warstewka cieczy przesycona produktami procesu rozpuszczania, określana jako warstewka Nernsta. Żelazo dążąc do wyrównania stężenia w całej objętości dyfunduje w głąb kąpieli aluminiowej. Chcąc ocenić szybkość dyfuzji żelaza w kąpieli aluminiowej, należy tak przeprowadzić proces rozpuszczania, aby transport żelaza odbywał się tylko na drodze dyfuzji.

Należało zatem opracować taką metodykę badań, która spełniałaby określone wyżej założenia, tzn. z jednej strony pozwoliła spojrzeć na proces korozji również od strony ciekłego metalu, a z drugiej nie dopuścić do ruchów konwekcyjnych kąpieli ani do mechanicznego mieszania cieczy.

W tym celu postanowiono ograniczyć rozmiary próbek oraz ukierunkować zachodzące na ich powierzchni procesy. Rozpuszczany metal miał się stykać z metalem rozpuszczalnika wewnątrz rurki o niewielkiej średnicy. Stanowisko do badań procesu rozpuszczania składało się:

- z pieca grzewczego oporowego PET-22/45, wyposażonego w układ pomiaru i regulacji temperatury w komorze pieca (termopara Ni-CrNi),
- ze stojaka służącego do pionowego ustawienia próbki w komorze pieca,

• z zestawu próbek badanych metali.

Badania procesów rozpuszczania metalu stałego w metalu ciekłym przeprowadzono dla aluminium rafinowanego ARO o czystości 99,995% Al. Jako materiału rozpuszczanego używano żelaza "Armco" o składzie: 0,04% C; 0,155% Mn; 0,03% Si; 0,01% P; 0,024% S; reszta Fe. Z żelaza "Armco" i aluminium przygotowano walce o wymiarach ϕ 3 mm i wysokości odpowiednio 5 mm i 25 mm. Próbki te połączono ze sobą poprzez zgrzewanie tarciowe i umieszczono w rurkach ceramicznych, z których usuwano powietrze.

Badania procesów dyfuzji podczas rozpuszczania żelaza "Armco" na opisanym powyżej stanowisku w ciekłym aluminium prowadzono w temperaturze: 690, 720, 750 i 780°C (963, 993, 1023 i 1053K), w czasie do 3600 s. Próbki chłodzono w wodzie. Stwierdzono, że dzięki małej masie próbki nie następował spadek temperatury pieca podczas załadowywania, a zastosowana automatyczna regulacja pozwoliła utrzymywać temperaturę z założoną dokładnością ± 2 deg.

Przed przystąpieniem do badań powierzchnie próbek poddano chemicznemu przygotowaniu. Próbki po wygrzaniu i ostudzeniu poddawano badaniom metalograficznym. Sposób ich przygotowania był identyczny, jak to opisano w punkcie 5.4. Opracowywanie wyników badań wykonano w sposób opisany w punkcie 5.4. Wyniki badania grubości powłok otrzymanych podczas badania procesów dyfuzyjnego rozpuszczania żelaza "Armco" w ciekłym aluminium w warunkach modelowych przedstawiono w tablicy 5.5.

Graficznym obrazem przedstawionych w tablicy 5.5 danych jest rys. 5.19 pokazujący zależność grubości dyfuzyjnej warstwy faz żelazo-aluminium od czasu rozpuszczania odpowiednio dla temperatury kąpieli aluminiowej 690, 720, 750 i 780°C (963, 993, 1023 i 1053K).

Z przedstawionych na rys. 5.20 zależności wynika, że przebiegają one podobnie jak w przypadku rozpuszczania stacjonarnego oraz otrzymanych powłok aluminiowych. Także i w tym przypadku zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej od czasu zanurzania ma charakter zbliżony do parabolicznego.



 $X = k_1 t^n$

(5.28)

gdzie: X - grubość warstwy faz międzymetalicznych [µm],

 k_l - stała szybkości wzrostu [µm/sⁿ],

t - czas zanurzania [s],

n - wykładnik potęgowy funkcji czasu.

Tablica 5.5

Wyniki badania grubości warstwy faz FeAl na podłożu żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej powstałych w trakcie procesu rozpuszczania dyfuzyjnego

		Srednia grubość warstwy przejściowej [µ								
Czas [s]	96	963K		993K		23K	1053K			
	η	$\eta + \theta$	η	$\eta + \theta$	η	$\eta + \theta$	n	$\eta + \theta$		
120	55	3	90	4	111	6	140	8		
300	113	4	157	5	195	7	220	9		
600	146	4	193	5	255	7	298	9		
900	170	4	240	6	310	7	369	9		
1800	220	5	350	6	410	8	466	10		
3600	320	7	438	6	535	10	635	12		





Fig. 5.19. Relation of diffusion layer growth of Al coating to diffusion dissolution time for Al bath 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K) temperature

Potwierdzeniem przytoczonych powyżej zależności jest przebieg zależności grubości warstwy dyfuzyjnej powłok od pierwiastka z czasu zanurzania przedstawiona na rys. 5.20.



Rys. 5.20. Zależność grubości dyfuzyjnej warstwy przejściowej powłoki aluminiowej od pierwiastka z czasu rozpuszczania dyfuzyjnego dla temperatury kapieli Al 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K)
 Fig. 5.20. Relation of diffusion layer growth of Al coating to square root of time of diffusion dissolution for Al bath 690, 720, 750, 780°C (963, 993, 1023, 1053K) temperature

Współczynniki regresji równania (5.28) przedstawiono w tablicy 5.6.

Tablica 5.6

Współczynniki regresji równania $x = k_1 t^n$	dla danych zawartych w tablicy 5.5
-----------------------------------------------	------------------------------------

Temperatura [K]	Współczynnik korelacji <i>r</i>	Wykladnik potęgowy funkcji czasu <i>n</i>	Stała szybkości wzrostu k1 [µm/s ⁿ]
963	0,9746	0,4872	6,083
993	0,9948	0,4625	10,611
1023	0,9964	0,4543	13,626
1053	0,9967	0,4407	17,5421

Energię aktywacji procesu wzrostu warstw faz międzymetalicznych podczas rozpuszczania stacjonarnego żelaza "Armco" w kąpieli aluminiowej obliczono według zależności 4.2–4.5. Jej wartość wynosi:

$$E = 60274,55 \ J/mol$$
 (5.29)

Wartość wykładnika n określonego dla warstwy faz międzymetalicznych otrzymanych w wyniku rozpuszczania żelaza "Armco" kształtuje się w zakresie od 0,4872 do 0,4407 odpowiednio dla temperatur 690 i 780°C (963 i 1053K). Porównując otrzymane wartości n z danymi przedstawionymi w punkcie 4 tabl. 4.2 i 5.4 tabl. 5.3, można zauważyć dalsze obniżanie wartości wykładnika n określonego dla warstwy faz międzymetalicznych uzyskanych w wyniku rozpuszczania dyfuzyjnego. Świadczy to o niewielkich odstępstwach od założonego dyfuzyjnego mechanizmu wzrostu otrzymanych warstw. I w tym wypadku wartości najniższe uzyskano dla najwyższych temperatur procesu rozpuszczania, co skłania do wniosku, że w wyższych temperaturach intensyfikuje się proces rozpuszczania, który

znacząco wpływa na przebieg wzrostu warstwy faz układu Fe-Al. Otrzymane warstwy faz są grubsze niż otrzymane w porównywalnych warunkach po eksperymencie zamrażania równowagi w procesie rozpuszczania.

Wartość energii aktywacji procesu rozpuszczania dyfuzyjnego wynosi 60,27 kJ/mol i odbiega od obliczonej dla procesu rozpuszczania i otrzymywania powłoki aluminiowej na żelazie "Armco" (odpowiednio 53,51 i 52,93 kJ/mol). Wyniki badań metalograficznych strefy warstwy faz międzymetalicznych w pobliżu granicy rozdziału faza stała-ciecz przedstawiono na rys. 5.21–5.22.



Rys.5.21. Mikrostruktura przekroju poprzecznego warstwy faz międzymetalicznych otrzymanych w wyniku rozpuszczania dyfuzyjnego żelaza "Armco" w kapieli Al o temperaturze 720°C (993K) w czasie 120 s Fig.5.21. Cross section of intermetallic layer of "Armco" steel after diffusive dissolution in aluminium bath at temperature 720°C (993K) in 120 s



and a state of the state

Rys.5.22. Fragment mikrostruktury przekroju poprzecznego warstwy faz międzymetalicznych układu Fe-Al, przedstawionej na rys.5.21

Fig.5.22. Fragment of cross section of Fe-Al intermetallic layer showed on fig. 5.21

Wykonane badania składu chemicznego w wybranych mikroobszarach zamieszczone poniżej pozwoliły na określenie składu fazowego analizowanego obszaru w celu przeprowadzenia pełnej analizy mikrostruktury.

Wyniki rentgenowskiej analizy widmowej EDX przedstawiono na rys. 5.23-5.24, natomiast zawartości procentowe analizowanych pierwiastków w wybranych obszarach zamieszczonono w tablicy 5.7.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że i w tym przypadku warstwa faz międzymetalicznych na żelazie składa się z dwóch warstw. Warstwa przylegająca do żelaza składa się z fazy Al₅Fe₂. Jej granica z podłożem jest nierówna i przyjmuje charakterystyczną językową formę. Wygląd uzyskanej w opisanych warunkach fazy nie odbiega od wyglądu analogicznej strefy powłoki aluminiowej. Uwagi sformułowane dla fazy Al₅Fe₂ otrzymanej w powłoce aluminiowej odnoszą się także do tej fazy otrzymanej w wyniku rozpuszczania. Jest to bowiem ta sama faza, a jej otrzymywanie odbywa się nieomal identycznie jak w procesie zanurzeniowym.

Rysunek 5.22 przedstawia obraz uzyskany na mikroskopie skaningowym z granicą rozdziału η -Al₃Fe₂ i θ -Al₃Fe. Warstwa θ -Al₃Fe jest cienka. Potwierdza to także analiza przedstawiona w tablicy 5.5.



Rys.5.23. Widmowa analiza rentgenowska EDX w punkcie 1 warstwy faz układu Al-Fe, uzyskanej w wyniku rozpuszczania dyfuzyjnego żelaza "Armco" w kąpieli Al o temp. 720°C (993K), czas zanurzania 120 s Fig.5.23. EDX analysis in point 1 of Al-Fe intermetallic layer obtained in diffusive dissolution of "Armco" steel in Al bath at temperature 720°C (993K) in 120 s



Rys. 5.24. Widmowa analiza rentgenowska EDX w punkcie 3 warstwy faz układu Al-Fe, uzyskanej w wyniku rozpuszczania dyfuzyjnego żelaza "Armco" w kapieli Al o temp. 720°C (993K), czas zanurzania 120 s
 Fig. 5.24. EDX analysis in point 3 of Al-Fe intermetallic layer obtained in diffusive dissolution of "Armco" steel in Al bath at temperature 720°C (993K) in 120 s

Tablica 5.7

Wyniki mikroanalizy ilościowej faz uzyskanych na żelazie "Armco" w kąpieli Al

Pierwiastek	Pu	Punkt 1		Punkt 2		Punkt 3		nkt 4	4 Punkt 5	
	%at.	%wag.	%at.	%wag.	%at.	%wag.	%at.	%wag.	%at.	%wag.
Al	71,86	55,23	72,15	55,59	78,54	63,88	78,24	63,47	99,81	99,61
Fe	28,14	44,77	27,85	44,41	21,46	36,12	21,76	36,53	0,19	0,39

Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie zależności współczynnika dyfuzji Fe w ciekłym Al od jego stężenia. Przykład rzeczywistego rozkładu stężenia żelaza w próbce po rozpuszczaniu w warunkach stacjonarnych przedstawiono na rys. 5.25.



Rys.5.25. Zależność stężenia żelaza od odległości od płaszczyzny rozdziału faz kapiel aluminiowa - żelazo "Armco" dla temp. 720°C (993K)

Fig.5.25. Relation of Fe concentration to distance from phases distribution plate of Al bath - "Armco" steel at 720°C (993K) temperature



Rys.5.26. Struktura przekroju poprzecznego strefy rozdziału żelazo "Armco" - "namrożona" warstwa Al po procesie rozpuszczania w temp. 690°C (963K), czas 1800 s. (Pow.250x, trawiono w 1% HF)
 Fig.5.26. Cross section of distance from distribution zone between "Armco" steel and "frozen" Al layer after dissolution process at 690°C (963K) temperature in 1800 s, (magn.250x, etching in 1% HF)

W celu obliczenia współczynników dyfuzji przeprowadzono takie same czynności jak te, które opisano w punkcie 5.3.

5.6. Wyniki obliczeń zależności współczynników dyfuzji od stężenia żelaza po procesie rozpuszczania w warunkach stacjonarnych

W wyniku przeprowadzonych obliczeń według schematu przedstawionego w punkcie 5.3. otrzymano zależność współczynników dyfuzji od stężenia żelaza w fazach oraz rozpuszczonego w kapieli aluminiowej w temperaturach badania po upływie czasu 1800 s. Wyniki te przedstawiono w załączniku do pracy oraz w postaci graficznej na rys. 5.27-5.29. Na rys. 5.27 pokazano zależności stężenia względnego od odległości od granicy rozdziału ciało stałe-ciecz. Na podstawie dokonanych przeliczeń określono zależność położenia płaszczyzny Matano od stężenia żelaza, które przedstawiono na rys. 5.28.



Rys.5.27. Zależności stężenia żelaza od odległości od granicy rozdziału ciało stałe-ciecz rozpuszczania dyfuzyjnego żelaza "Armco" w kapieli Al w zakresie temp. 690-780°C (963-1053K) po czasie 1800 s
 Fig.5.27. Relations of concentration to distance from limit distribution solid – liquid state of diffusive dissolution of "Armco" steel in Al bath in 690-780°C (963-1053K) temperature after 1800 s

Powyższe wyniki stanowiły podstawę do obliczenia współczynników dyfuzji żelaza w kapieli aluminiowej oraz w fazach powstających na płaszczyźnie rozdziału ciało stałe-ciecz. Zależność współczynników dyfuzji od stężenia żelaza odpowiednio w fazie Al₃Fe₂, Al₃Fe oraz w ciekłym roztworze żelaza w aluminium przedstawiono na rys. 5.29-5.31.







- Rys.5.29. Zależność wartości współczynnika dyfuzji od stężenia żelaza w zakresie homogeniczności fazy Al₅Fe₂ podczas rozpuszczania dyfuzyjnego żelaza "Armco" w kapieli Al w zakresie temperatury 690-780°C (963-1053K) po upływie czasu 1800 s
- Fig.5.29. Relation of diffusion coefficient to Fe concentration in phase homogeneous range of Al₅Fe₂ during diffusive dissolution of "Armco" steel in Al bath at 690-780°C (963-1053K) temperature after 1800 s



- Rys.5.30. Zależność wartości współczynnika dyfuzji od stężenia żelaza w zakresie homogeniczności fazy Al₃Fe podczas rozpuszczania dyfuzyjnego żelaza "Armco" w kapieli aluminiowej w zakresie temperatury 690-780°C (963-1053K)po upływie 1800 s
- Fig.5.30. Relation of diffusion coefficient to Fe concentration in homogenous range of Al₃Fe phase during diffusive dissolution of "Armco" steel in Al bath at 690-780°C (963-1053K) temperature after 1800 s



- Rys.5.31. Zależność wartości współczynnika dyfuzji od stężenia żelaza w zakresie występowania roztworu stałego Fe w Al na płaszczyźnie rozdziału, podczas rozpuszczania dyfuzyjnego żelaza "Armco" w kąpieli aluminiowej w zakresie temperatury 690-780°C (963-1053K) po upływie 1800 s
- Fig. 5.31. Relation of of diffusion coefficient to Fe concentration in occuring range of Fe solid solution in Al on distribution plane, during diffusive dissolution of "Armco" steel in Al bath at 690-780°C (963-1053K) temperature after 1800 s

badań wymienieni autorzy doszli do wniosku, że rozpuszczanie żelaza w ciekłym aluminium jest procesem przebiegającym w obszarze dyfuzyjnym. M. Kosaka [154-156] badał szybkość rozpuszczania w ciekłym aluminium w temperaturze 750-900°C (1023-1173K) stali stopowej, zawierającej 1,8% wag. Cr. Badania przeprowadzone w warunkach rozpuszczania statycznego i dynamicznego - mieszanie ciekłego aluminium odbywało się strugą argonu przepływającego z określoną szybkością - wykazały również, że rozpuszczanie odbywa się w obszarze dyfuzyjnym. Otrzymane w wyniku badań małe wartości stałych szybkości rozpuszczania, zmieniające się w przedziale 0,4 - 2×10^{-5} cm/s, oraz wysoka wartość energii aktywacji, wynosząca 125,4 kJ/mol, wskazują na możliwość hamowania procesu rozpuszczania na granicy rozdziału faz.

Ten sam autor badał także w warunkach statycznych i dynamicznych rozpuszczalność stali w ciekłym aluminium o temperaturze 700-775°C (973-1048K). Jego zdaniem charakter obszaru, w którym przebiega rozpuszczanie, zależy od wartości liczby Reynoldsa; dla Re< 10^3 rozpuszczanie przebiega w obszarze dyfuzyjnym, a przy Re> 10^3 - w obszarze przejściowym (dyfuzyjno - kinetycznym). Wymienieni autorzy stosowali w swych badaniach próbki stali w kształcie cylindrów, których powierzchnie nie były jednakowo dostępne dla procesu rozpuszczania, dlatego otrzymane wyniki badania kinetyki rozpuszczania nie mogą być miarodajne.

Mechanizm rozpuszczania żelaza "Armco" w ciekłym aluminium badali W.N. Jeremienko i inni [157,137,138], posługując się metodą wirującego dysku. Badania przeprowadzono stosując temperaturę ciekłego aluminium w zakresie 700-800°C (973-1073K), przy szybkości wirowania 60-600 obr/min. Okazało się, że w zakresie temperatur 700-750°C (973-1023K) i czasie rozpuszczania nie przekraczającym 1800 s rozpuszczanie jest opóźniane tworzeniem się na granicy faz warstwy związku międzymetalicznego Al₃Fe i Al₅Fe₂. Autorzy [157,137,138] stwierdzili, że stała szybkości rozpuszczania zmniejsza się początkowo w miarę wydłużania czasu rozpuszczania, a następnie wzrasta. Taki przebieg zmian stałej szybkości rozpuszczania tłumaczony jest narastaniem - w wyniku dyfuzji warstwy ochronnej, złożonej ze związku międzymetalicznego oraz rozpuszczania żelaza w ciekłym aluminium budzi wątpliwości, zwłaszcza w części dotyczącej narastania warstwy ochronnej; nie określa bowiem zmian grubości warstwy przy różnych czasach rozpuszczania, jak również nie określa stężenia żelaza w warstwie [138].

W pracy A. Szyndlera [158] podano wyniki obszernych badań kinetyki rozpuszczania stopów żelaza w ciekłym stopie aluminium, zawierającym 12% wag. krzemu w warunkach statycznych w temperaturze 800°C (1073K) w ciągu 190 h. Mechanizm kinetyki rozpuszczania tego układu jest bardzo złożony i nie można go opisać równaniem W. Nernsta. Badania metalograficzne na mikroanalizatorze rentgenowskim wykazały istnienie na granicy faz warstwy przejściowej o zróżnicowanej budowie, zależnej od rodzaju stopu poddawanego rozpuszczaniu.

Jak powyżej stwierdzono, ruch kąpieli wpływa na kinetykę wzrostu powłok aluminiowych. W przedstawionym poniżej eksperymencie postanowiono sprawdzić powyższy fakt prowadząc proces opływu cieczy kąpieli wokół próbki z dużą intensywnością. W tym celu przygotowano stanowisko badawcze, którego schemat przedstawia rys. 5.32.

Próbki do badań w postaci walców o średnicy 11,3 mm (powierzchnia czołowa równa 1cm²) i wysokości ok. 6 mm wykonano z żelaza "Armco" o składzie: 0,04% C, 0,155% Mn, 0,03% Si, 0,01% P, reszta Fe. Do wytworzenia kapieli metalicznej użyto aluminium gatunku AR0, o czystości (99,99%Al). Przygotowanie kapieli przeprowadzono poprzez stopienie odważonej ilości aluminium w piecu tyglowym, następnie kapiel rafinowano. Po zakończeniu procesu rafinacji kapiel o temperaturze 720°C odstawiana była na 24 godziny. Próbki były

szlifowane na szlifierkach metalograficznych w celu uzyskania gładkiej powierzchni. Następnie były odtłuszczane w trójchloroetylenie i trawione w roztworze kwasu solnego. Tak przygotowane próbki po wysuszeniu ważono na wadze analitycznej. Następnie próbkę umieszczano w dopasowanej grafitowej osłonce tak, aby rozpuszczaniu ulegała jedynie czołowa, jednostkowa powierzchnia żelaza.



Rvs. 5.32. Schemat stanowiska badawczego dla metody wirującego dysku:

1 - układ wirowania i zanurzania próbki, 2 - układ grzewczy, 3 - warstwa topnika, 4 - komputer PC wraz z kartą przetwornikową PCL–818L i oprogramowaniem VisiDAQ, 5 - termopary NiCr – Ni, 6 próbka w osłonce grafitowej

Fig.5.32. Scheme of equipment for rotary disc method:

1 - rotary and dipping system, 2 - heating, 3 - flux, 4 - PC with PCL-818L multifunction DAS card with VisiDAQ software, 5 - NiCr - Ni termocouple, 6 - sample with graphite shiel

Kinetykę rozpuszczania żelaza "Armco" określano w temperaturze 690, 720, 750°C (963, 993, 1023K) po upływie czasu 600, 1800, 3600 s, przy prędkościach wirowania 200, 400, 600 obr/min.

Po upływie odpowiedniego czasu próbki były wyjmowane z kąpieli i studzone na powietrzu. Po ostygnięciu i wyjęciu z osłon grafitowych próbki trawiono w roztworze wodorotlenku sodowego oraz w końcowej fazie w 18% roztworze kwasu solnego z inhibitorem korozji żelaza. Po całkowitym wytrawieniu powstałej powłoki (faz żelazoaluminium), opłukaniu i wysuszeniu próbki ponownie ważono na wadze analitycznej. Z otrzymanych wyników badań grawimetrycznych wyznaczano średnie jednostkowe ubytki masy w temperaturze badania. Aby wyznaczyć stałą rozpuszczania k_r , wykreślano zależność średnich jednostkowych ubytków masy próbek od czasu badania. Nachylenie prostej





Rys.5.34. Zależność ubytku masy od prędkości obrotowej i czasu badania równego 1800 s Fig.5.34. Relation of weight loss to rotary velocity for 1800s of investigation



Rys. 5.35. Zależność ubytku masy od prędkości obrotowej i czasu badania równego 3600 s Fig. 5.35. Relation of weight loss to rotary velocity for 3600 s of investigation

Ponieważ prędkość obrotowa wirowania próbki nie ma wpływu na wielkość ubytków jednostkowych jej masy, można stwierdzić, że rozpuszczanie w zakresie badanych prędkości przebiega w sposób kinetyczny, to wyniki pomiarów można uśrednić. Uśrednione jednostkowe ubytki masy w zależności od czasu badania zamieszczono w tablicy 5.12 oraz przedstawiono na rys. 5.36.

				- 1	
1 I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	b 1 4	00	-		
1.21		- AL	- 1		1
	~		~		_

	Srednie jednostkowe ubytki masy [g/cm ²]						
Temperatura [K]	600s	1800s	3600s				
963	0,115733	0,385826	0,699322				
993	0,359043	1,156975	1,82523				
1023	0,733667	1,863945	3,464099				

80

aproksymującej tę zależność jest bezpośrednią wartością stałej rozpuszczania k_r dla danego materiału i w danej temperaturze.

Energię aktywacji rozpuszczania wyznacza się według procedury opisanej w punkcie 4.1 według zależności 4.1 – 4.5. Tablice 5.9-5.11 przedstawiają uzyskane wyniki badań.

Tablica 5.9

Jednostkowe ubytki masy [g/cm²] po 600 s badań rozpuszczania metodą wirującego dysku

Temperature [K]	Jednost	kowe ubytki masy	/ [g/cm ²]
Temperatura [K]	200 obr/min	400 obr/min	600 obr/min
963	0,1320	0,0926	0,1226
993	0,3808	0,3315	0,3648
1023	0,7342	0,7134	0,7534

Tablica 5.10

Jednostkowe ubytki masy [g/cm²] po 1800 s badań rozpuszczania metodą wirującego dysku

Tommonotumo fKI	Jednost	kowe ubytki masy	[g/cm ²]
Temperatura [K]	200 obr/min	400 obr/min	600 obr/min
963	0,3796	0,4014	0,3766
993	1,1465	1,1728	1,1516
1023	1,8750	1,8235	1,8933

Tablica 5.11

Jednostkowe ubytki masy [g/cm²] po 3600 s badań rozpuszczania metodą wirującego dysku

Townseture [V]	Jednost	kowe ubytki mas	$y [g/cm^2]$
Temperatura [K]	200 obr/min	400 obr/min	600 obr/min
963	0,6612	0,7544	0,6824
993	1,8147	1,8515	1,8096
1023	3.5021	3.3678	3.5225

Rysunki 5.33 – 5.35 przedstawiają zależność ubytków masy próbek od prędkości obrotowej przy danych czasach badań.







Rys.5.36. Šrednie jednostkowe ubytki masy żelaza "Armco" podczas rozpuszczania kinetycznego w kąpieli aluminiowej

Fig.5.36. Average weigth loss for "Armco" steel during kinetics dissolution in Al bath

Wartości stałej rozpuszczania k_{rk} wyznaczone na podstawie badań rozpuszczalności przedstawia tablica 5.13, a rys. 5.37 zależność stałej k_{rk} od temperatury.

Tablica 5 13

Wartoś	i stałej rozpuszczan	ia $k_{rk} [g/(m^2 - s)]$	1 401104 5.11
Temperatura [K]	963	993	1023
k_{rk} , [g/(m ² -s)]	1,929E-08	4,795E-08	9,085E-08



Rys. 5.37. Zależność stałej rozpuszczania w warunkach kinetycznych od temperatury Fig.5.37. Relation dissolution coefficient to temperature

Obliczone wartości lnk_{rk} przedstawia tablica 5.14.

Tablica 5.14

Wartości ln k _r	$k [mol/(m^2 \cdot s)] w da$	nych temperaturach	n
Temperatura [K]	963	993	1023
$ln k_{rk}$, [mol/(m ² -s)]	-21,78618	-20,87582	-20,2367



Rys. 5.38. Zależność lnk_{rk} od odwrotności temperatury Fig. 5.38. Relation of lnk_{rk} to inverse of temperature

Obliczone wartości współczynnika przedeksponencjalnego k_o i energii aktywacji rozpuszczania żelaza "Armco" zamieszczono w tablicy 5.15.

Tablica 5.15

bliczone eksperymentalnie wartości współczynnika przedeksponencjalni
go ko i energii aktywacji rozpuszczania EA żelaza "Armco" w warunkach
kinetycznych

IXA1	lietjelitjen
k_o , [mol/(m ² -s)]	Energia aktywacji <i>E</i> _A , [kJ/mol]
1,112E+02	211,890

5.9. Podsumowanie

Badania nad technologią, a zwłaszcza kinetyką wzrostu, powłok zanurzeniowych na stopach żelaza prowadzone są od wielu lat. Jak wykazano w części literaturowej, w wielu opracowaniach podkreślane są odstępstwa kinetyki wzrostu warstwy przejściowej powłoki aluminiowej od przebiegu parabolicznego. Oznacza to, że na proces dyfuzyjnego wzrostu warstwy przejściowej powłoki aluminiowej poza dyfuzją wpływ wywierają także inne procesy. Należy sądzić, że procesem odpowiedzialnym za te odstępstwa w opisywanym przypadku jest proces rozpuszczania się powstającej w kapieli aluminiowej, na powierzchni żelaza fazy θ , a w szczególności sposób przenoszenia masy w ciekłej kąpieli.

Analizując opisane powyżej procesy rozpuszczania metału stałego w ciekłej kąpieli metalicznej, należy stwierdzić, że na ich przebieg ma wpływ transport masy przebiegający w fazie ciekłej. Odbywa się on na drodze dyfuzji żelaza w fazie ciekłej (w ciekłym aluminium). Może być on intensyfikowany poprzez konwekcję w kąpieli lub ruch metalu stałego w kąpieli metalicznej. Im intensywniejszy jest ten proces, tym szybciej przebiegają zjawiska rozpuszczania. W pracy przeanalizowano trzy warianty procesu rozpuszczania się fazy θ w ciekłym aluminium:

- rozpuszczanie dyfuzyjne,
- z udziałem ruchu konwekcyjnego kąpieli oraz
- rozpuszczanie w warunkach maksymalnej szybkości rozpuszczania.

Określano współczynniki dyfuzji w powstających fazach układu Fe-Al oraz w ciekłej kapieli, a w przypadku badań metodą wirującego dysku (wówczas gdy szybkość rozpuszczania przestaje zależeć od szybkości wirowania) określano wartość stałej szybkości rozpuszczania. Porównanie tych wartości wskazuje, że proces rozpuszczania ma istotny wpływ na proces wzrostu warstw faz międzymetalicznych z układu równowagi stopów podwójnych żelazo - aluminium. W przypadku dyfuzyjnego transportu masy od powierzchni rozdziału ciało stałe-ciecz, w głąb aluminium, fazy międzymetaliczne są najgrubsze. Intensyfikowanie omawianego przepływu masy przez ruch konwekcyjny powoduje zwiększone rozpuszczanie warstwy fazy θ i zmniejszenie się grubości faz międzymetalicznych warstwy przejściowej powłoki oraz grubości całkowitej powłoki. Obserwowane jest także przesuwanie się granic faz międzymetalicznych w głąb podłoża. Rozpuszczanie w warunkach kinetycznych dowodzi, że istnieje taka szybkość wirowania, przy której szybkość rozpuszczania faz międzymetalicznych jest równa szybkości ich powstawania. Pozwala to sądzić, że wówczas powłoka ma minimalną grubość. Analizując warunki otrzymywania powłok w kapieli aluminiowej na podłożu stopów żelaza w świetle wykonanych badań zjawisk rozpuszczania, należy stwierdzić, że nie istnieją urządzenia, które umożliwiałyby prowadzenie procesu aluminiowania, tak by transport żelaza w kapieli metalizującej odbywał się jedynie dzięki procesowi dyfuzji. W każdym przypadku należy założyć istnienie ruchów konwekcyjnych oraz możliwość ruchów metalizowanych elementów względem kąpieli aluminiowej. Ponieważ procesy te, jak udowodniono powyżej, mają wpływ na rozpuszczanie żelaza i ,co wydaje się oczywiste, na wzrost powłok, to należy wnioskować, że grubość powłok otrzymanych w tej samej temperaturze i czasie zanurzania, w kapielach o jednakowym składzie, lecz na różnych urządzeniach może być różna. Powyższe rozważania pozwalają zrozumieć, dlaczego różni autorzy przytaczają różne wyniki kinetyki wzrostu powłok w "tych samych" warunkach technologicznych, tzn. w temperaturze i czasie.

6. MECHANIZM FORMOWANIA ZANURZENIOWYCH POWŁOK ALUMINIOWYCH NA ŻELAZIE

Przedstawiona powyżej analiza procesów cząstkowych zachodzących na żelazie "Armco" w kąpieli aluminiowej daje podstawę do stworzenia modelu formowania powłoki metodą zanurzeniową. Hipotezy dotyczące procesu formowania powłok aluminiowych przedstawione były przez wielu autorów [5,6,96,98,100,105], jednakże wszystkie z nich przywiązywały zbyt małą uwagę do roli procesów zachodzących na granicy fazy stałej z ciekłym aluminium, a w szczególności nie uwzględniały zjawisk rozpuszczania i wtórnej krystalizacji.

W przebiegu reakcji zachodzących pomiędzy żelazem a ciekłym aluminium można wyróżnić szereg etapów (rys. 6.1).

Okres τ_o . Okres ten rozpoczyna się w momencie kontaktu "zimnego" żelaza z ciekłym aluminium. W czasie wprowadzania elementu do kapieli jej temperatura lokalnie obniża się. Obniżenie to bywa tak duże, że powoduje nawet zakrzepnięcie aluminium na powierzchni zanurzonego elementu. To, w jakim stopniu i na jaki okres czasu w układzie powlekany element – kapiel utrzymują się różnice temperatury, zależy głównie od pojemności cieplnej elementu. Proces wymiany ciepła zachodzi do czasu osiągnięcia przez żelazo temperatury kapieli. W tym okresie zachodzą procesy, które są trudne do zbadania, gdyż przebiegają z bardzo dużą szybkością. Istotną rolę w przebiegu tych procesów odgrywają zjawiska powierzchniowe oraz procesy cieplne wynikające z przebiegu egzotermicznych reakcji pomiędzy żelazem a aluminium. W początkowym okresie procesy powierzchniowe mogą być przyspieszone ciepłem pochodzącym z reakcji tworzenia faz międzymetalicznych. Korzystnie jest, gdy na powierzchni materiału brak jest zaadsorbowanych gazów, co da się to łatwo osiągnąć rozprowadzając warstwę topika na powierzchni wyrobu przed wprowadzeniem do kapieli.

Trudno jest ustalić, która z faz układu Fe-Al: θ -Al₃Fe czy η -Al₅Fe₂ powstaje na powierzchni żelaza jako pierwsza. W literaturze [5,6,11,88,91,93,95,102,105,106] dominuje pogląd, że jest to faza θ -Al₃Fe. Okres τ_0 kończy się w chwili, gdy na powierzchni żelaza utworzy się ciągła warstwa produktu reakcji składającego się z dowolnej międzymetalicznej fazy Fe-Al, która odcina bezpośredni dostęp ciekłego aluminium do żelaza.

Okres τ_1 . W okresie tym następuje uformowanie struktury sekwencyjnej produktu w wyniku tzw. dyfuzji reakcyjnej. Charakterystyczną cechą dyfuzji reakcyjnej jest to, że o jej szybkości decydować mogą nie tylko współczynniki dyfuzji reagentów w poszczególnych fazach, ale również kinetyka reakcji międzyfazowych. W zjawisku dyfuzji reakcyjnej wyróżnić można trzy zasadnicze transportowe procesy cząstkowe:

- dyfuzja reagentów do międzyfazowych powierzchni granicznych,
- •dyfuzja reagentów przez granice fazowe, podczas której następuje zrywanie jednych wiązań atomowych i powstawanie kolejnych,
- dyfuzja reagentów wewnątrz powstałych faz.

Początkowe stadia procesu tworzenia produktu można wyobrazić sobie jako sekwencje stanów nieustalonych, wywołanych dyfuzją wzajemną aluminium w stronę podłoża i dyfuzją żelaza w kierunku przeciwnym. Z układu równowagi Fe-Al wynika, że w produkcie reakcji



mogą powstawać następujące fazy: roztwór stały Al w Fe, β_1 -AlFe₃, β_2 -AlFe, ζ -Al₂Fe, η -Al₅Fe₂, i θ -Al₃Fe). Okres τ_1 kończy się umownie w chwili, gdy ustabilizuje się sekwencyjna struktura fazowa produktu reakcji.

Okres τ_2 . Okres ten charakteryzuje się dalszym wzrostem grubości poszczególnych warstw w obrębie produktu w wyniku dyfuzji reakcyjnej. Równocześnie rozpoczyna się proces rozpuszczania fazy, będącej w kontakcie z kąpielą aluminiową. Badania wykazały, że reakcje na poszczególnych granicach fazach przebiegają z dużymi szybkościami, z tego względu procesem najwolniejszym, decydującym o szybkości wzrostu produktu, jest dyfuzja w fazie stałej. Do opisu kinetyki narastania warstwy produktu podczas metalizacji zanurzeniowej niezbędna jest analiza procesów dyfuzji. Tylko dwie fazy międzymetaliczne w strukturze powłoki posiadają grubość na tyle dużą, że można je łatwo badać metodami mikroskopowymi: faza η -Al₃Fe₂ oraz θ -Al₃Fe [5,6,11,88,91,93,95,102, 105,106]. Można zatem przyjąć, że pozostałe fazy, występujące w układzie równowagi Al-Fe, charakteryzują się tak niskimi współczynnikami dyfuzji, że nie dochodzi do ich wykształcenia w postaci ciągłych warstw o mierzalnej grubości bądź że tworzą się one na pewnym etapie procesu, lecz z upływem czasu ulegają rozkładowi, przekształcając się w fazę η -Al₃Fe₂.

Przebieg reakcji na poszczególnych granicach międzyfazowych zilustrowany został na rysunku 6.2.



 $2AI_{5}Fe_{2}+Fe \rightarrow 5AI_{2}Fe \quad 5AI_{3}Fe+Fe \rightarrow 3AI_{5}Fe_{2} \quad 3AI+Fe \rightarrow AI_{3}Fe$

Rys.6.2. Schemat reakcji na poszczególnych płaszczyznach międzyfazowych podczas procesu zanurzania żelaza w kąpieli aluminiowej

Fig.6.2. Scheme of reactions on interfaces during hot-dip process of Fe in Al bath

W celu wskazania kierunku przemieszczania się poszczególnych granic fazowych, czyli określenia dominującego procesu transportu masy w układzie, konieczne jest wyznaczanie stosunków strumieni dyfundujących reagentów, czyli aluminium i żelaza. W tym celu zastosowano metodę świadkowania. Na podstawie położenia markerów (rys.6.3) ustalone zostało, że wzrost powłoki odbywa się głównie dzięki dordzeniowej dyfuzji aluminium od fazy ciekłej do podłoża. Analizę kierunków dyfuzji pierwiastków tworzących powłokę dokonano w oparciu o pracę Mroweca i Werbera [165].



Rys.6.3. Mikrostruktura powłoki aluminiowej na przekroju poprzecznym otrzymanej w kąpieli Al o temperaturze 720°C (993K), czas 300 s na markerowanej za pomocą SiC powierzchni żelaza "Armco"
 Fig.6.3. Cross section of coating obtained in Al bath at 720°C (993K) temperature in 300 s on surface of "Armco" steel marked by SiC

Na granicach międzyfazowych aluminium wchodzi w reakcję z istniejącymi tam związkami międzymetalicznymi. Zakłada się, że wzrost fazy η -Al₅Fe₂ może być wynikiem reakcji:

$2Al_2Fe + Al \rightarrow Al_5Fe_2$

Wprawdzie obserwując mikrostrukturę powłok na przekrojach poprzecznych nie udało się, jak dotąd, stwierdzić obecności fazy ζ -Al₂Fe w postaci ciągłej, cienkiej warstwy, lecz patrząc od strony uwarunkowań termodynamicznych, jej istnienia nie należy wykluczyć. Natomiast stosując dostatecznie długi czas aluminiowania, fazę ζ -Al₂Fe udaje się zaobserwować (rys.6.4).



Rys.6.4. Struktura warstwy przejściowej powłoki otrzymanej w kapieli aluminiowej o temperaturze 750°C (1023K) po 3600 s

Fig.6.4. Structure of inner layer of coating obtained in Al bath at 750°C (1023K) temperature after 3600 s

Jak widać z rysunku 6.4, wzrostowi grubości warstwy dyfuzyjnej η -Al₅Fe₂ nie towarzyszy proporcjonalny wzrost grubości fazy ζ -Al₂Fe. Dynamiczny wzrost fazy η -Al₅Fe₂ przebiega bowiem dzięki drogom łatwej dyfuzji po licznych wakansach w podsieci aluminium [89]. Charakterystyczny językowaty kształt fazy η -Al₅Fe₂ wynika z faktu, że jej uprzywilejowany wzrost odbywa się wzdłuż osi "c". Spontaniczne zarodkowanie fazy η -Al₅Fe₂ nie zawsze odbywa się jednak tak, aby wektory kierunku wzrostu dla poszczególnych ziaren były równoległe do siebie. Wobec powyższego występuje czasami wzajemne blokowanie rozrostu sąsiadujących ze sobą komórek, co powoduje, że granica międzyfazowa ma charakterystyczny "językowaty" kształt.

Na granicy faz θ -Al₃Fe i η -Al₅Fe₂ przebiega reakcja, która powoduje wzrost fazy θ :

$$Al_5Fe_2 + Al \rightarrow 2 Al_3Fe$$

Im większa jest całkowita grubość warstw θ -Al₃Fe i η -Al₅Fe₂, tym mniejszy jest strumień dyfuzji Al w tych fazach, a co za tym idzie efekty procesu rozpuszczania są bardziej widoczne. Mechanizm rozpuszczania może być związany z powstawaniem niskotopliwej eutektyki Al+Al₃Fe. Z chwilą ustalenia się równowagi pomiędzy procesem dyfuzyjnego narastania warstwy θ -Al₃Fe a procesem jej rozpuszczania średnia grubość warstwy pozostaje praktycznie stała.

Rozpuszczanie się fazy θ -Al₃Fe odbywa się raczej przez przechodzenie do kąpieli klasterów tej fazy [162], a nie pojedynczych atomów. Na skutek procesów dyfuzji i ruchów w cieczy odbywa się transport żelaza w głąb kąpieli. Stwarza to warunki do nasycania dalszych obszarów kąpieli w żelazo. Z uwagi na niewielką szybkość transportu żelaza w głąb kąpieli i ograniczoną rozpuszczalność żelaza w aluminium istnieją warunki do ponownej krystalizacji fazy Al₃Fe na powierzchni warstwy zbudowanej z tej samej fazy. Faza θ -Al₃Fe tworząca się ponownie w wyniku krystalizacji z fazy ciekłej pojawia się w miejscach uprzywilejowanych krystalograficznie i przyjmuje uprzywilejowaną energetycznie formę słupkowych krystalitów. Na skutek miejscowego spadku koncentracji żelaza wokół miejsc wtórnej krystalizacji ponownie powstają warunki do wzbogacania się kąpieli aluminiowej w żelazo na drodze rozpuszczania.

Okres τ_3 – to czas wykształcania się struktury słupkowej, który trwa aż do momentu, gdy element zostanie wynurzony z kapieli. Jeśli chodzi o mechanizm powstawania słupkowych krystalitów θ -Al₃Fe, to w dotychczasowej literaturze naukowej najczęściej wymieniany model zaproponowany przez Eggelera i wsp. [88-90]. Autorzy ci twierdzą, że krystality te powstają dopiero po wynurzeniu elementu pokrytego ciekłym aluminium z kapieli metalizującej. Aby zweryfikować ten pogląd, przeprowadzony został specjalnie zaprojektowany eksperyment, w którym w warunkach *in situ* środowisko ciekłego aluminium zostało zastąpione przez środowisko ciekłego ołowiu. W tym celu zaprojektowano stanowisko badawcze z tyglem dwukomorowym (rys.6.5). W górnej części tygla przygotowana została kapiel składającą się z ciekłego aluminium, a w dolnej z ciekłego ołowiu. Do badań użyte zostało białe żeliwo podeutektyczne. Próbkom nadano kształt walca. Proces rozpoczęto od zanurzenia próbek w ciekłym aluminium o temperaturze 690°C (*963K*). Po upływie 180 s próbka przesunięta została do dolnej strefy z kapielą ołowiową. Temperatura kapieli ołowiowej była nieznacznie niższa niż temperatura kapieli aluminiowej. Po wytrzymaniu próbki przez 300 s wynurzano ją przez strefę zawierającą ołów.



Rys.6.5. Schemat stanowiska do utrzymywania kapieli dwuwarstwowej Pb - Al Fig.6.5. Scheme of equipment to hold of Pb - Al bath



Rys.6.6. Mikrostruktura powłoki ołowiowej wytworzonej na warstwie przejściowej otrzymanej w środowisku ciekłego aluminium

Fig.6.6. Structure of cross section of lead coating on aluminide base

Struktura otrzymanej powłoki była dwuwarstwowa (rys. 6.6). Za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej na dyfraktometrze JDX-7S oraz badań rozkładu powierzchniowego pierwiastków na mikroanalizatorze rentgenowskim JXA-50A stwierdzono, że warstwa przejściowa składa się z grubej warstwy zbudowanej z fazy η -Al₃Fe₂ i cienkiej warstwy θ -Al₃Fe, podobnie jak to jest w typowej powłoce aluminiowej. Warstwa zewnętrzna powłoki zbudowana jest natomiast ze słupkowych krystalitów fazy θ -Al₃Fe oraz mieszaniny bogatej w ołów (95,2-98,5%Pb) wypełniającej obszary między krystalitami. Stwierdzono ponadto, że grubość powłoki ołowiowej zależy od długości krystalitów fazy θ -Al₃Fe. Powierzchniowy rozkład pierwiastków w powłoce przedstawiony został na rys.6.7.

Wynik tego eksperymentu stoi zatem w sprzeczności z powszechnie akceptowanym poglądem, że krystality fazy θ -Al₃Fe powstają dopiero w trakcie procesu krystalizacji po wynurzeniu elementu z kąpieli. Dowiedzione zostało jednoznacznie, że słupkowe krystality

Al₃Fe tworzą się w późniejszych stadiach procesu tworzenia warstwy przejściowej jako wynik krystalizacji z fazy ciekłej. Patrząc od strony geometrii układu, słupkowe krystality stanowią składnik warstwy zewnętrznej, jednakże z punktu widzenia mechanizmu powstawania krystalitów należałoby je zaliczyć do warstwy przejściowej.



Rys.6.7. Rentgenowski rozkład powierzchniowy AI, Fe oraz Pb w mikroobszarze powłoki ołowiowej na podwarstwie faz Al-Fe Fig.6.7. X-ray analysis of AI, Fe and Pb in microarea of Pb coating with Al-Fe interlayer

Okres τ_4 . Okres ten rozpoczyna się po wynurzeniu elementu z kapieli. W wyniku wymiany ciepła z otoczeniem następuje spadek temperatury elementu. Na powierzchni żelaza w momencie wynurzania znajduje się ukształtowana warstwa przejściowa zbudowana z faz międzymetalicznych, w której dominuje strefa fazy η -Al₃Fe₂, a na jej powierzchni znajduje się cienka warstwa fazy θ -Al₃Fe z wyrastającymi krystalitami słupkowymi. Krystality słupkowe otoczone są wyciągniętą z kąpieli warstewką ciekłego aluminium z udziałem żelaza. Ilość wyciągniętej cieczy jest niewątpliwie zależna od lepkości kąpieli, ale także zależy ona od powierzchniowej gęstości słupkowych krystalitów i ich średniej długości.

7.MODELOWANIE KINETYKI WZROSTU ZANURZENIOWYCH POWŁOK ALUMINIOWYCH NA ŻELAZIE

Próby prognozowania grubości zanurzeniowych powłok aluminiowych po procesie metalizacji podejmowano od dawna. Dotyczą one warstwy faz międzymetalicznych tworzących warstwę przejściową, a także warstwy całkowitej powłoki - patrz rys. 2.3. Zakłada się, że proces wzrostu powłok przebiega na drodze dyfuzji. Na podstawie badań kinetyki wylicza się paraboliczną stałą szybkości wzrostu warstwy o wymiarze współczynnika dyfuzji, która służyć może do szacowania grubości powłoki:

$$X^2 = 2k_p t \tag{7.1}$$

Taki uproszczony sposób prognozowania kinetyki wzrostu faz stopowych powłoki aluminiowei:

- 1. powoduje liczne błędy w obliczeniach związane z przyjętymi uproszczeniami, zwłaszcza przy dłuższych czasach metalizacji:
- 2. całkowicie traci sens obliczanie kinetyki wzrostu całkowitej grubości powłoki, bowiem o ile można zakładać, że wzrost warstwy przejściowej odbywa się z przeważającym udziałem dyfuzyjnego transportu masy, to o powstawaniu warstwy zewnętrznej decydują również właściwości fizyczne ciekłego metalu, np. lepkość;
- 3. od dawna uważa się, że wpływ na grubość warstw powłoki aluminiowej otrzymanej w wyniku metalizacji zanurzeniowej ma proces rozpuszczania [138].

Grube warstwy faz międzymetalicznych tworzące się podczas reakcji metalu stałego i ciekłego, w trakcie procesów metalizacji zanurzeniowej, lutowania, spawania itp., powodują pogorszenie właściwości mechanicznych połączenia powłoki z podłożem. Wzrost rozpuszczania może spowodować nawet całkowity zanik warstwy faz międzymetalicznych. lecz dokładniejsza analiza wskazuje, że wniosek ten nie zawsze może być poprawny.

Rozpuszczanie stałego metalu w metalu ciekłym opisane zostało równaniami 5.15-5.24 (rozdz. 5). Równania te zaproponowane były przez Nernsta, który jest twórcą teorii rozpuszczania. Zgodnie z tą teorią o procesie rozpuszczania decyduje dyfuzja rozpuszczajacych się atomów w niewielkiej objętości w pobliżu granicy faz ciało stałe - ciecz. Zakłada się, że koncentracja pierwiastków w pozostałym obszarze cieczy, w każdym czasie nie ulega zmianie z wyjątkiem obszaru wokół granicy rozdziału, w którym koncentracja rośnie prawie liniowo z odległością w kierunku normalnym do granicy ciecz- ciało stałe. Strumień dyfuzji atomów ciała stałego do kapieli opisuje zależność (5.15). Obliczenie grubości granicznej warstwy dyfuzyjnej możliwe jest dzięki metodzie wirującego dysku. Grubość warstwy Nernsta dla elementu rozpuszczanego, którego powierzchnia jest równo udostępniona z punktu widzenia dyfuzji, wynosi:

gdzie:

v- lepkość kinematyczna [m²/s], ω - predkość kątowa dysku [rad/s]. Natomiast stała szybkości rozpuszczania: $h = 0.000^{\frac{2}{1}} - \frac{1}{4}$

$$k_r = 0.62D^3 V^{\circ} \omega^2$$

Powyższe równanie obowiązuje, gdy liczba Schmita (S_c) $\left(S_c = \frac{v}{D}\right)$ przewyższa 1000, ale w układzie ciekły metal-stały metal .jest zazwyczaj niższa (Sc<1000). Dlatego należy korzystać z zależności:

> $k_{\star} = 0.55I^{-1}D^{\frac{1}{3}}v^{-\frac{1}{6}}\varpi^{\frac{1}{2}}$ (7.4)

(7.3)

gdzie: $I = f(S_c)$ określa związek między lepkością a dyfuzyjnością.

Wykorzystanie równania (7.4) dla rozważanego układu jest także niemożliwe, ponieważ obowiązuje on dla $S_c > 4$, a w układzie żelazo - aluminium $S_c < 4$.

Autorzy pracy [138] przedstawili model zjawisk zachodzących w ciekłej kąpieli aluminiowej podczas zanurzania żelaza o wysokiej czystości. Rozpuszczanie metalu stałego w ciekłym, zgodnie z teorią Nernsta zapisali równaniem:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = k_r \frac{S}{V}(c_s - c) \tag{7.5}$$

po scałkowaniu przy warunkach początkowych dla t=0, c=0 otrzymano zależność:

$$c = c_s \left[1 - \exp\left(-\frac{k_r St}{V}\right) \right]$$
(7.6)

gdzie:

c- koncentracja rozpuszczonego metalu mierzona po czasie *t*,

 c_s - koncentracja nasycenia,

k-- stała rozpuszczania, S- powierzchnia próbki,

V- objętość cieczy.

als strength restricted by the

Równanie (7.6) może być zapisane:

$$\ln \frac{c_s}{c_s - c} = k_r \frac{St}{V} \tag{7.7}$$

Stałą rozpuszczania i współczynnik dyfuzji obliczono z wykorzystaniem zależności odpowiednio: (7.4) i (7.1).

Badania procesu narastania i jednoczesnego rozpuszczania się żelaza w ciekłym aluminium prowadzono techniką wirującego dysku. 24 g Al stopiono pod topnikiem w tygielku alundowym o wewnętrznej średnicy $\phi=26$ mm. Topnik zastosowano, by zabezpieczyć kąpiel Al przed utlenianiem i w celu podgrzania próbki Fe do temperatury badań. Po wyrównaniu temperatury próbka była zanurzana do kąpieli Al, tak by odległość miedzy dnem tygielka a powierzchnia próbki wynosiła 15,0±0,5 mm. Eksperyment prowadzono w temperaturze 700±5°C (973±5K) przez 50 do 300 s. Prędkość kątowa rotowania dysku (próbki) wynosiła 24,0±0,1 rad*s.¹. Po procesie tygielek z próbką i ciekłym

 $\delta = 1.61 D^{\frac{1}{3}} v^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}}$

(7.2)

Al był "wstrzeliwany" do wody, aby zatrzymać (po 2+3 s) reakcje na granicy fazy stałej i ciekłej. Próbka kręciła się aż do zakrystalizowania kąpieli.

Po eksperymencie próbkę bimetaliczną poddawano badaniom metalograficznym. Do obliczeń przyjęto następujące dane:

 $c_s = 60\pm 3 \text{ kgm}^{-3} \text{ S/V} = 10,0\pm 0,2 \text{ m}^{-1}, v = 4,79 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \omega = 24,0\pm 0,1 \text{ rad s}^{+1}$. Założono, że gęstość ciekłego stopu Fe-Al jest stała przy małym i dużym nasyceniu Fe i wynosi:

 $\rho_{Al} = 2,40 \times 10^3 \, \text{kgm}^{-3}$

Wartość stałej rozpuszczania k_r obliczono na podstawie danych eksperymentalnych otrzymanych za pomocą metody zmniejszania powierzchni (przedział ufności 0,95) wynosiła: $k_r = (3,8\pm0,1) \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$

Przybliżoną wartość współczynnika dyfuzji wyliczono z równania (7.3). Następnie znaleziono liczbę Schmidta i wartość *I*, co pozwoliło z równania (7.4) określić wartość *D* żelaza w ciekłej kąpieli, wynosi ona:

 $D = 1,24 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$

Błąd względny ±10%.

Autorzy pracy [138] twierdzą, że jest to wartość współczynnika dyfuzji atomów Fe przez warstwę graniczną. Tak więc ta wartość jest wartością efektywną (średnią) współczynnika dyfuzji atomów Fe przez nasyconą żelazem kapiel Al. Badania te wykazały, że D nie zależy od koncentracji lub że zmienia się wartość D i δ w taki sposób, że k_r pozostaje stały. W kąpieli Al nasyconej aluminium warstwa η -Al₅Fe₂ rośnie wg prawa parabolicznego. Taka kinetyka wzrostu wskazuje, iż jest on kontrolowany przez dyfuzję, a nie przez inne reakcje, np. powierzchniowe. Stwierdzono także, że jednofazowa warstwa przejściowa składa się ze związku międzymetalicznego η -Al₅Fe₂ i posiada bardzo zróżnicowaną, językową strukturę narastającą na granicy ciecz-faza stała od (dla T>700°C (973K)). Obserwowano, że w eksponowanej w kąpieli próbce po czasie 1 do 3 s na styku faz stałej i ciekłej występuje warstwa η -Al₅Fe₂ o grubości około 1µm. Po 50+300 s grubość tej warstwy wzrasta do 40+90 µm.

Na podstawie badań przeprowadzonych w pracy [138] można stwierdzić, że wzrost warstwy faz Fe-Al nie może być rozpatrywany niezależnie od jej rozpuszczania.

Analizując przedstawiony powyżej sposób modelowania zjawisk zachodzących podczas procesu metalizacji zanurzeniowej, nasuwa się wiele uwag. Autorzy [138] określili strukturę powłoki jako jednofazową, składającą się z fazy AlsFe2. Jak wynika z doświadczeń własnych potwierdzonych wynikami niniejszej pracy, faza ta dominuje w powłoce, ale bezsprzecznie stwierdzono obecność w strukturze fazy θ -Al₃Fe i to, że odgrywa ona zasadnicza role w przekazywaniu żelaza do kapieli aluminiowej. Wydaje się, że w przedstawionych w pracy [138] warunkach badania kinetyki wzrostu faz Al-Fe faza ta nie osiągała możliwych do obserwacji grubości, bowiem w wyniku prowadzenia badań metodą wirującego dysku szybkość jej narastania była równa szybkości jej rozpuszczania się w kapieli. Tak więc model opisujący proces aluminiowania zanurzeniowego metodą jednostkową winien być inny, bowiem przedstawiony powyżej opisuje warunki istniejące w przypadku intensywnych ruchów na granicy ciało stałe-ciecz, co wpływa na grubość poszczególnych faz. W modelu wzrostu zanurzeniowej powłoki aluminiowej należy uwzględnić wszystkie fazy międzymetaliczne przewidywane układem równowagi Al-Fe. Także jako "odrebna warstwe" (fazę) powłoki należy traktować roztwór żelaza w aluminium na granicy faza stała-ciecz. Jak to udowodniono w niniejszej pracy, posiada ona grubość, od której zależy wielkość strumienia aluminium w głąb podłoża. Rozważania przeprowadzone powyżej dowodza, że szybkość rozpuszczania żelaza zależy od dyfuzji żelaza w głąb kapieli. Możliwe jest jednak stosowanie do opisu jej wzrostu zależności używanych dla procesów dyfuzji w stanie stałym.

Przeprowadzone poniżej rozważania teoretyczne stanowią podstawę opisu procesów wzrostu warstwy faz międzymetalicznych i zostaną przystosowane dla opisu modelu wzrostu powłok na żelazie w kapieli aluminiowej.

7.1. Opis procesu wzrostu powłok

Przy rozpatrywaniu procesów dyfuzyjnych formowania powłok [165] można przyjąć, że dyfuzję w warunkach procesu w układzie można zadowalająco opisać równaniem Ficka:

 $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \tag{7.8}$

gdzie:

 $c_i(x,t)$ i D_i - koncentracja i efektywny współczynnik dyfuzji nasycającego pierwiastka w *i*- tej fazie i=1, 2, 3..., *n*,

n - ilość faz.

Współczynniki dyfuzji D_i określa się eksperymentalnie na drodze badania kinetyki dyfuzyjnej.

Warunki początkowe i graniczne. Rozmieszczenie pierwiastka w *i*-tej fazie w początkowym momencie opisuje się warunkiem początkowym

$$c_i(x,0) = c_i^0(x) \tag{7.9}$$

Wszystkie możliwe przypadki wzajemnego oddziaływania na granicach faz w trakcie procesu dyfuzji można wyrazić za pomocą warunku brzegowego pierwszego, drugiego bądź trzeciego rodzaju.

$$c_{i}(\Gamma_{i},t) = F_{i}(t);$$

$$j_{i} = -D_{i} \frac{\partial c_{i}}{\partial x}\Big|_{x=\Gamma_{i}} = F_{i}(t);$$

$$D_{i} \frac{\partial c_{i}}{\partial x}\Big|_{x=\Gamma_{i}} + H[c_{i}(\Gamma_{i},t) - c_{i+1}(\Gamma_{i},t)] = 0,$$
(7.10)

gdzie:

 Γ_i - współrzędna na granicy *i*-tej fazy,

H - współczynnik wymiany masy,

 $c_i(\Gamma_{\nu}t), c_{i+1}(\Gamma_{\nu}t)$ – koncentracja dyfundującego składnika na granicy faz *i* oraz *i*+1.

Układ równań 7.8-7.10 opisuje dyfuzję pierwiastka w tworzących się fazach międzymetalicznych oraz w osnowie metalicznej. Rozwiązaniem tego układu $C_i(x,t)=f(x,t,\Gamma_i,C_i(\Gamma_i,t),F_i,D_i)$ jest funkcja przedstawiająca rozkład pierwiastka nasycającego w *i*-tej fazie układu dwuskładnikowego. Wobec istnienia ruchomych granic międzyfazowych w rozpatrywanym układzie powyższe równania należy uzupełnić równaniem bilansu masy na tych granicach

$$-D_{i}\frac{\partial c_{i}}{\partial x}\Big|_{x=\Gamma_{i}} = -D_{i+1}\frac{\partial c_{i+1}}{\partial x}\Big|_{x=\Gamma_{i}} + \left(C_{i} - C_{i+1}\right)_{x=\Gamma_{i}}\frac{\partial \Gamma_{i}}{\partial t}$$
(7.11)

gdzie:

$$C_{i} = C(\Gamma_{i}, t), i = 1, 2, \dots, (n-1);$$

$$C_{i+1} = C(\Gamma_{i+0}, t), i = 1, 2, \dots, n.$$

Obliczenie dokładnego rozkładu pierwiastka dyfundującego w metalicznej osnowie ma duże znaczenie praktyczne. Jest to możliwe wówczas, gdy wszystkie procesy dyfuzyjne na granicach faz układu są dostatecznie dokładnie odwzorowane w zapisanymi warunkami brzegowymi (7.9-7.10). Poniżej przedstawiono analizę pozwalającą na dokładniejszy opis warunków procesu dyfuzyjnego.

7.2. Opis wzrostu warstw wielofazowych

Powłoki jednofazowe można traktować jako roztwór stały pierwiastka dyfundującego. Najczęściej uzyskuje się jednak warstwy (powłoki) wielofazowe. Ilość występujących faz odpowiada najczęściej ilości związków międzymetalicznych przewidywanych w układzie równowagi fazowej (dyfundujący pierwiastek – metal osnowy w temperaturze otrzymywania pokrycia) oraz dodatkowo występuje zazwyczaj roztwór stały. Nieobecność w strukturze powłoki którejś z faz obserwuje się sporadycznie [166]. Fakt ten wyjaśnia się występowaniem tzw. okresu inkubacji [167] (występuje tylko w początkowym okresie tworzenia pokrycia), w czasie którego procesem limitującym jest zarodkowanie centrów nowej fazy. Takie duże zróżnicowanie w szybkościach wzrostu sąsiadujących faz (szybkość wzrostu fazy zależy od zakresu homogeniczności fazy i współczynników dyfuzji) może powodować brak obecności jednej lub więcej faz. W większości przypadków podczas badania kinetyki otrzymywania pokryć w układach dwuskładnikowych zakłada się, że w początkowym okresie występują wszystkie fazy.



Rys.7.1. Schemat rozkładu stężenia jednego z pierwiastków w układzie wielofazowym Fig.7.1. Scheme of one of chemical elements concentration in a polyphase system

Obecność wielu faz i występowanie ruchomych granic międzyfazowych znacznie komplikuje matematyczny opis procesu wzrostu pokryć. Procesy dyfuzyjne w każdej z faz opisuje się równaniem (7.8). Wszystkie procesy w układzie wielofazowym są wzajemnie związane i na każdej ruchomej granicy powinien być spełniony warunek zachowania masy (7.11). Oprócz tego dla każdego konkretnego przypadku otrzymywania pokryć należy przypisać odpowiednie warunki początkowe i brzegowe (7.9-7.10). Winny one opisywać:

•specyfikę danego eksperymentu dyfuzyjnego,

początkowy rozkład pierwiastka dyfundującego w metalu osnowy,
warunki oddziaływania na granicy zewnetrznej.

•geometrie próbki.

Opis warunków brzegowych dla ogólnego przypadku określonego równaniami (7.8-7.11) może być uproszczony. Stwierdzono [166], iż koncentracje pierwiastka tworzącego powłokę na ruchomych granicach *i*-tej fazy pozostają stałe w trakcie całego procesu i są wielkościami odpowiadającymi stanowi lokalnej równowagi termodynamicznej. Odchylenie granicznych koncentracji od tego stanu spotyka się jedynie dla dużych szybkościach reakcji. Dyfuzję w układzie wielofazowym można rozdzielić na dwa procesy[166]:

•dyfuzję wewnatrzfazowa (w i-tej fazie),

•transport na granicach faz.

Na granicy *i*-tej fazy i *i*+1-ej fazy ustalą się stężenia równowagowe, co spowoduje transport przez powierzchnię międzyfazową, która w rezultacie doprowadzi do przesunięcia tej granicy międzyfazowej Γ_i . Proces transportu przez powierzchnię międzyfazową zachodzi znacznie szybciej niż dyfuzja objętościowa i dlatego jest ona procesem limitującym szybkość reakcji [166]. Powoduje to, że koncentracje c_i^{i-1} , c_i^{i+1} są stałe i równe stężeniom równowagowym wynikającym z układu równowagi.

Zadanie opisane zależnościami (7.8-7.11) ma rozwiązanie analityczne przy spełnieniu wielu warunków [166]:

- założenie obszaru półograniczonego,
- stałość warunków brzegowych i współczynników dyfuzji wewnątrz faz,
- natychmiastowe ustalenie się na powierzchni metalu osnowy stałej koncentracji pierwiastka nasycającego,
- prosty warunek początkowy $c(x, 0)=c_0=const$,
- występowanie wszystkich faz w trakcie trwania procesu.

Z tak postawionego zagadnienia wynika prawo parabolicznego przesunięcia granic międzyfazowych [166]

$$\Gamma_i = 2\beta_i \sqrt{t} \tag{7.12}$$

gdzie:

 β_i stała parabolicznego wzrostu *i*-tej fazy.

Bardziej złożone warunki brzegowe (skończoność dyfuzyjnego obszaru, skomplikowane warunki brzegowe na granicach obszaru, skomplikowane początkowe rozłożenia pierwiastków i inne) zakłócają prawo parabolicznego wzrostu faz. Rozwiązanie takich zagadnień jest z punktu widzenia matematyki (analitycznie) bardzo trudne. Stosuje się wówczas uproszczone modele opisujące procesy dyfuzyjne i przybliżone metody obliczeń [168]. Tylko dla długich czasów rozwiązania zbliżają się asymptotycznie do parabolicznego prawa wzrostu faz. Opisane w literaturze rozwiązania, w których uzyskano paraboliczny wzrost faz przy złożonych warunkach granicznych (brzegowych) na powierzchni metalu osnowy, nie wytrzymują krytyki. Ażeby się przekonać o tym, wystarczy sprawdzić warunkach brzegowych, dokładnie opisujących realne procesy w konkretnym przypadku, otrzymać można rozwiązania metodami obliczeniowymi z wykorzystaniem ETO.

Warstwy dwufazowe. Przy otrzymywaniu pokryć dyfuzyjnych na metalu osnowy w przypadku ograniczonej rozpuszczalności pierwiastka nasycającego następuje wytworzenie i wzrost nowej fazy. Kinetykę wzrostu przy otrzymaniu dyfuzyjnego pokrycia dwufazowego (roztwór stały, związek międzymetaliczny) można opisać następująco:

Dyfuzja pierwiastka nasycającego w obu fazach 1 i 2 opisywana jest układem równań (7.8). Zakładamy początkowy rozkład stężenia pierwiastka nasycającego w metalu osnowy:

$$c_2(x,0) = c_0 = const \tag{7.13}$$

ponieważ strefa dyfuzji jest znacznie mniejsza od grubości próbki (obszar półnieskończony), a koncentracja na powierzchni (x=0) natychmiast osiąga wielkość c_1^0 , warunki brzegowe maja postać:

$$c_{1}(0,t) = c_{1}^{0} = const c_{2}(\infty,t) = c_{2}^{1}$$
(7.14)

Na granicy rozdziału faz koncentracje $(c_1(\Gamma_i) i c_2(\Gamma_i))$ są stałe. Warunek zachowania masy (7.11) na granicy można zapisać w postaci:

$$-D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x}\Big|_{x=C_1} = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}\Big|_{x=C_1} + \left(c_1^2 - c_2^1\right)\frac{\partial \Gamma}{\partial t}$$
(7.15)

Rozwiązanie zadania [167], (7.8), (7.13-7.15) z założeniem (7.12) ma postać:

$$c_{1}(x,t) = c_{1}^{0} - (c_{1}^{0} - c_{1}^{2}) \frac{erf}{erf} \frac{1}{2\sqrt{D_{1}t}};$$
(7.16)

$$c_{2}(x,t) = c_{2}^{3} - \left(c_{2}^{1} - c_{2}^{3}\right) \frac{erfc \frac{x}{2\sqrt{D_{2}t}}}{erfc \frac{\Gamma}{2\sqrt{D_{2}t}}}$$
(7.17)

Nietrudno stwierdzić, że przy $\Gamma \rightarrow \infty$ (7.16) przechodzi w zależności opisujące dyfuzję w układzie jednofazowym.

Po podstawieniu (7.16) i (7.17) do (7.15) oraz do (7.12) otrzymujemy transcendentne równanie dla określenia stałej β parabolicznego wzrostu fazy 1:

$$(c_{1}^{2} - c_{2}^{1})\beta_{1}\sqrt{\pi} = \sqrt{D_{1}}(c_{1}^{0} - c_{1}^{2}) \frac{\exp\left[-\frac{\beta_{1}^{2}}{D_{1}}\right]}{erf\frac{\beta_{1}}{\sqrt{D_{1}}}} + \sqrt{D_{2}}(c_{2}^{3} - c_{2}^{1}) \frac{\exp\left[-\frac{\beta_{1}^{2}}{D_{2}}\right]}{erfc\frac{\beta_{1}}{\sqrt{D_{2}}}}$$
(7.18)

Znając c_1^0 , D_I , D_2 , a także znajdując z układu równowagi wielkości c_1^2 i c_2^1 , można dla dowolnego układu: pierwiastek nasycający – metal osnowy opisanego warunkami brzegowymi (7.13) – (7.14) z równań (7.16) i (7.17) obliczyć rozkład koncentracji pierwiastka w fazach, a z (7.17) grubość fazy 1 po wcześniejszym obliczeniu β_I z (7.12).

Warstwy wielofazowe. W ogólnym przypadku przy otrzymywaniu pokrycia wielofazowego powstaje *n* faz z *i-1* przesuwającymi się granicami, przy czym *i-ta* faza jest roztworem ciągłym pierwiastka nasycającego w metalu osnowy (jeśli pierwiastek nasycający nie tworzy roztworu ciągłego, to *i-ta* faza nie występuje). Początek współrzędnych umieszczamy na jednej z granic i ma współrzędne $\Gamma_0 = 2\beta_0 \sqrt{t}$; $\Gamma_0 = 0$.

Półnieskończoność obszaru zajmowanego przez nasycany metal opisujemy współrzędnymi $\Gamma_i = 2\beta_i \sqrt{t}$; $\beta_i = \infty$. Początkowo pierwiastek nasycający nie jest składnikiem stopowym w metalu osnowy:

$$c_0 = 0;$$
 $c_1(x,0) = c_1^{l+1} = c_0 = 0$ (7.19)

Dyfuzja we wszystkich fazach opisana jest układem równań (7.8). Rozwiązanie zagadnienia (7.8) określenia rozkładu koncentracji pierwiastka nasycającego w pokryciu wielofazowym przy założonych warunkach brzegowych (7.19), (7.14), a także (7.12) będzie zgodne z [168]

$$c_{i}(x,t) = c_{i}^{i-1} - (c_{i}^{i-1} - c_{i}^{i+1}) \frac{erf(z_{i}) - erf\frac{\beta_{i-1}}{\sqrt{D_{i}}}}{erf\frac{\beta_{i}}{\sqrt{D_{i}}} - erf\frac{\beta_{i-1}}{\sqrt{D_{i}}}}$$
(7.20)

gdzie:

$$z_i = \frac{x}{2\sqrt{D_i t}}, i=1, 2, ...$$

Można stwierdzić, że przy i=1 i 2 wyrażenie (7.20) przechodzi odpowiednio w (7.16) i (7.17). Po podstawieniu równania (7.20) do (7.11) i wykorzystaniu (7.12) otrzymujemy układ z *i*-1 transcendentnych równań dla obliczenia *i*-1 stałych k_{pi} parabolicznego wzrostu faz:

$$(c_{i}^{i+1} - c_{i+1}^{i})\beta_{i}\sqrt{\pi} = \sqrt{D_{i}}(c_{i}^{i-1} - c_{i}^{i+1}) \frac{\exp\left[-\frac{\beta_{i}^{-}}{D_{i}}\right]}{erf\frac{\beta_{i}}{\sqrt{D_{i}}} - erf\frac{\beta_{i-1}}{\sqrt{D_{i}}}} + \sqrt{D_{i+1}}(c_{i+1}^{i+2} - c_{i+1}^{i}) \frac{\exp\left[-\frac{\beta_{i}^{2}}{D_{q+1}}\right]}{erf\frac{\beta_{i+1}}{\sqrt{D_{i+1}}} - erf\frac{\beta_{i}}{\sqrt{D_{i+1}}}}$$
(7.21)

gdzie:

i=1, 2, ..., (n-1).

Można wykazać, że dla i=1 wyrażenie (7.21) przechodzi w (7.18). Znając wartości D_b , $c_i^{i-1}i c_i^{i+1}$ można z układu (7.21) znaleźć stałe parabolicznego wzrostu faz β_i i następnie z (7.12) grubość każdej fazy dla konkretnego czasu nasycania, a z równań układu (7.20) obliczyć stężenie nasycającego pierwiastka w pokryciu wielofazowym. Można zauważyć, że stała wzrostu dowolnej fazy, np. β_i (7.21), zależy w sposób złożony od charakterystyk sąsiednich faz. Jak stwierdzono w pracach [169], w ogólnym przypadku β_i nie jest fizyczną

charakterystyka fazy, ponieważ zależy od konkretnych warunków brzegowych eksperymentu i fizycznych właściwości sąsiednich faz.

W celu przeprowadzenia symulacji procesu metalizacji zanurzeniowej oparto się na równaniu bilansu masy na granicy międzyfazowej (7.11), które po przekształceniu przyjmuje postać:

$$\Gamma_{ij} = \frac{D_j \frac{dc_j}{dx_j} - D_i \frac{dc_i}{dx_i}}{\Delta c_{\Gamma_i}} dt$$
(7.22)

gdzie: Iii - współrzędna granicy i-tej i j-tej fazy.

Zakładając dodatkowo, że w zakresie homogeniczności fazy i:

• współczynnik dyfuzji D_i jest stały,

• stężenie zmienia się liniowo,

czyli gradient $\frac{dc}{dx}$ można zastąpić $\frac{\Delta c_i}{\Delta x_i}$ i jest on jednakowy na obu granicach, stężenia na

granicach pozostają stałe.

Powyższe rozważania pozwalają na obliczenie przesunięcia granicy międzyfazowej Γ_{ii} . Przy przedstawionym powyżej sposobie rozwiązania zadania dyfuzyjnego problemem jest określenie położenia faz, będących roztworami z uwagi na brak sprecyzowanych wartości stężenia międzyfazowego. Można jednak to zagadnienie rozwiązać, zakładając niewielką różnicę stężeń. Przy rozwiązywaniu tak postawionego zagadnienia konieczne jest założenie istnienia wstępnych, bardzo małych ale skończonych (rzedu 10⁻⁹ cm) grubości wszystkich rozpatrywanych faz. Dobór odcinka czasu dt przeprowadza się dynamicznie, tak aby przesunięcie dowolnej granicy nie było większe niż 10% grubości sasiadujących z nia faz, dla zachowania niewielkiego błędu obliczeń.

Opracowano algorytm obliczeń, którego schemat przedstawia rysunek 7.1. Na podstawie tego algorytmu opracowano program komputerowy do przeprowadzenia symulacji procesu wzrostu powłoki.

Do obliczeń przyjęto wartości współczynników dyfuzji chemicznej dla faz Al₃Fe i Al₅Fe₂ i roztworu Al(Fe) otrzymanych w wyniku obliczeń metoda Bolzmanna-Matano dla eksperymentu rozpuszczania żelaza w aluminium w kapilarze w temperaturze 720°C (993K) odpowiednio 3,06E-07, 1,07E-08, 3,86E-06 [cm²/s]. Wartości współczynników dyfuzji pozostałych faz Al₂Fe AlFe, AlFe₃ Fe(Al) szacowano na podstawie porównania stosunku grubości otrzymanych faz (Al₅Fe₂ i Al₂Fe - patrz rys 6.4) do wartości współczynników dyfuzji przy założeniu parabolicznego prawa wzrostu tych faz. Ich wartość przyjeta do obliczeń wynosiła 1E-09 [cm²/s]. Przyjęto także do obliczeń stałą wielkość strumienia wymiany masy na granicy roztwór Al(Fe) - ciekłe Al, stanowiacego ekwiwalent transportu żelaza w głąb kąpieli (np. konwekcja lub inny rodzaj względnego ruchu cieczy wokół metalizowanego elementu). Analizowano zachowanie sie układu ciało stałe - ciecz przyjmując wielkość ekwiwalentnego strumienja wymiany masy w kapieli 10⁻⁷, 10⁻⁶, 10⁻⁵ oraz 10⁻⁴ [(atomów×cm)/s]. Przykład arkusza danych do obliczeń przedstawia tabl. 7.1.

Tablica 7.1

13	Step wate	Las apartech	WD.DSM	cm*/s	stet wzgi w f	azia d [s]	1,16E-17 0	o nei graun.	ada - 2	poccetty	one grift fary (cm)	1
lazo	c10	0 želazo	DI	1,00E-09	dc1	0,001 suma 1	5,5E-17	dcg12	3,10E-03		1.00E+00	
	c12	0,001 Fe(AI)	D2	1,00E-09	dc2	0,1828 2304	6,82E-12	dcg23	4 92E-02		00E-09	
(A))	c21	0,0041 FeaAl	D3	1,00E-09	dc3	0,0313 maxa s	6,80E+02	dcg34	2,26E-01		00E 09	
	c23	D.187 FeAl	D4	1,00E-09	dic4	0,0226		dcg45	1,40E-01		1 00E 09	
INE	c32	0,2362 FeAla	DS	1.00E-09	dic5	0,0178		dcg56	1,73E-02		1 00E 09	
	c34	0,2675 Fe2Ais	D6	3,06E-07	dc6	0,0251 save 7	0	dcg67	2,41E-02		005-09	
IN	c43	0.4934 FeAls	D7	1 07E-08	de7	0,0156		dcg78	2,09E-01			
	c45	0.516 RoztAl	DB	3.86E-06	dc8	0,0351		dcg89	1,93E-05			
Ale	c54	0,6564 AI	60		dc9	5E-06		dcg90	1,00E+00	an Elineation and an occurrent		1
	c56	0,6742 423	grub.taz	/[cm]	grid st f	ary st	umion [atom	czesunitce:	granicy	¥	wit grub (cm)	B
-Al-	c65	0.6916 2elazo	×1	1.0015+00	dc1/X1	0,001	-1,03E-12	dF12	-6,87E-16	1,00E+00	-3,33E-15	-
	c67	0.7167 Fe(Al)	R	1 00E-09	dc2/X2	2E+08 j2	+1,83E-01	dl ²³	3,58E-17	1,00E-09	1,00E-09	
AI3	c76	0.7408 Fead	X3	1.00E-09	dc3/X3	3E+07 3	-3,13E-02	d Г 34	4,48E-19	1,00E-09	2.00E-09	
	c78	0.7564 FeAl	X4	1,00E-09	dc4/X4	2E+07 j4	-2,26E-02	dL45	3,97E-19	1,00E-09	3 00E 09	
DZLAI	c87	0.9649 FeAls	X5	1,00E-09	dc5/X5	2E+07 5	-1,78E-02	d Г 56	-5,15E-15	1 00E 09	4,00E-09	
	c89	1 FezAls	X6	1,00E-09	dc6/X6	3E+07 J6	-7,69E+00	dL67	3,63E-15	1,005-09	5,00E-09	
	c98	1 FeAls	۲X	1 00E-09	dc7/X7	2E+07]7	-1,66E-01	dl78	-5,90E-15	1,00E-09	6,00E-09	
	c90	1 Rozt.Al	X8	1,00E-09	dc8/X8	4E+07 j8	-1,01E+02	dl'89	6,38E-11	1 34E-09	7,34E-09	
		0 AI	6X	1,00E+01	dc9/X9	5E-07 J9	-1,00E-06	dl'B0		1,00E+01		
leż.%wag	Fe AI			Fe	AI			1				
	masa at.	55,8 26,	982	masa	at. 55,8	26,982	Str	umień ekwiw	alentny			
azo	c10	0	FeAla	55,8	26,982							
	c12	0,0005		c54	0,48							
B(AI)	621	0,002	FegAls	c56	0,5							
	c23	0,1		c65	0,52							
IA I	c32	0,13	FeAls	c67	0,55							
	c34	0,15		076	0,58							
eAl	c43	0,32	Rozt.Al	c78	9'0							
	045	0,34		C87	0,93							
			M	c89	•							
				200								





Rys. 7.2. Algorytm symulacji procesu wzrostu zanurzeniowych powłok aluminiowych Fig. 7.2. Algorithm of simulation for Al coating growth in hot-dip aluminizing process

W wyniku przeprowadzenia procesu symulacji otrzymano zależność grubości poszczególnych warstw powłoki. Graficznym obrazem tych zależności są wykresy przedstawione na rys.7.3-7.14.



Rys.7.3. Zależność grubości faz międzymetalicznych η-Al₃Fe₂, θ-Al₃Fe oraz roztworu Al(Fe) od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁶at.cm/s

Fig.7.3. Relation of η -Al₃Fe₂, θ -Al₃Fe intermetallic phase and solution Al(Fe) thickness to dipping time



Rys. 7.4. Zależność grubości faz międzymetalicznych Al₂Fe AlFe, AlFe₃ oraz roztworu Fe(Al) od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁶ at.cm/s

Fig. 7.4. Relation of Al₂Fe AlFe, AlFe₃ intermetallic phases and solution Fe(Al) thickness to dipping time



Rys.7.5. Zależność położenia granic faz międzymetalicznych oraz ciekłego roztworu Al(Fe) względem pierwotnej płaszczyzny rozdziału faz od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁶ at.cm/s Fig.7.5. Relation of intermatallic phases boundary and Al(Fe) liquid solution location comparatively to originally interface to dipping time





Fig. 7.6. Relation of η -Al₃Fe₂, θ -Al₃Fe intermetallic phase and solution Al(Fe) thickness to dipping time



Rys. 7.7. Zależność grubości faz międzymetalicznych Al₂Fe AlFe, AlFe₃ oraz roztworu Fe(Al) od czasu procesu przy zalożeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁷at.cm/s

Fig. 7.7. Relation of Al₂Fe AlFe, AlFe₃ intermetallic phases and solution Fe(Al) thickness to dipping time



Rys.7.8. Zależność położenia granic faz międzymetalicznych oraz ciekłego roztworu Al(Fe) względem pierwotnej płaszczyzny rozdziału faz od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10° at.cm/s Fig.7.8. Relation of intermatallic phases boundary and Al(Fe) liquid solution location comparatively to originally interface to dipping time



Rys.7.9. Zależność grubości faz międzymetalicznych η-Al₃Fe₂, θ-Al₃Fe oraz roztworu Al(Fe) od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁵at.cm/s

Fig.7.9. Relation of η -Al₃Fe₂, θ -Al₃Fe intermetallic phase and solution Al(Fe) thickness to dipping time



Rys. 7.10. Zależność grubości faz międzymetalicznych Al₂Fe AlFe, AlFe₃ oraz roztworu Fe(Al) od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁵at.cm/s

Fig. 7.10. Relation of Al2Fe AlFe, AlFe3 intermetallic phases and solution Fe(Al) thickness to dipping time



- Rys.7.11. Zależność położenia granic faz międzymetalicznych oraz ciekłego roztworu Al(Fe) względem pierwotnej płaszczyzny rozdziału faz od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁻⁵at.cm/s
- Fig.7.11. Relation of intermatallic phases boundary and Al(Fe) liquid solution location comparatively to originally interface to dipping time



Rys.7.12. Zależność grubości faz międzymetalicznych η-Al₃Fe₂, θ-Al₃Fe oraz roztworu Al(Fe) od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁴at.cm/s

Fig.7.12. Relation of n-Al₃Fe₂, 0-Al₃Fe intermetallic phase and solution Al(Fe) thickness to dipping time





Fig. 7.13. Relation of Al₂Fe AlFe, AlFe₃ intermetallic phases and solution Fe(Al) thickness to dipping time



- Rys.7.14. Zależność położenia granic faz międzymetalicznych oraz ciekłego roztworu Al(Fe) względem pierwotnej płaszczyzny rozdziału faz od czasu procesu przy założeniu strumienia ekwiwalentnego 10⁻⁴at.cm/s
- Fig.7.14. Relation of intermatallic phases boundary and Al(Fe) liquid solution location comparatively to originally interface to dipping time



Rys.7.15. Porównanie wyników symulacji zależności wzrostu faz η-Al₃Fe₂, θ-Al₃Fe od czasu procesu oraz wyników badania kinetyki wzrostu warstwy przejściowej zanurzeniowej powłoki aluminiowej w porównywalnych warunkach

Fig.7.15. Results of simulation for η-Al₅Fe₂, θ-Al₃Fe phases growth to dipping time and kinetics growth of diffusion layer of Al coating obtained in hot-dip method in comparable condition

W wyniku przeprowadzonego modelowania procesów wzrostu warstw faz międzymetalicznych Fe-Al, przy założonej wielkości współczynników dyfuzji oraz ekwiwalentnym strumieniu wymiany masy 10⁶ [atomów cm/s] (rys 7.3) obserwuje się powstawanie grubej warstwy roztworu żelaza w aluminium, który szybko narasta w kapieli i ustala swoją grubość na około 1400 µm. Taki przebieg zależności wynika z istnienia strumienia dyfuzji atomów żelaza przemieszczających się na drodze dyfuzji w głąb kapieli oraz strumienja ekwiwalentnego. Oba te strumienie ustalają w krótkim czasie swoją wartość, co powoduje, że warstwa roztworu nie wzrasta. Jednocześnie obserwuje się ciągły, paraboliczny wzrost fazy η -Al₃Fe₂. Natomiast faza θ -Al₃Fe od początku procesu wykazuje niewielka grubość nie przekraczająca 5 µm. Pozostałe fazy układu Al-Fe zgodnie z oczekiwaniem wykazują grubość rzędu ułamków mikrometra. Sporządzony wykres zależności grubości warstwy przejściowej powłoki od czasu procesu w odniesieniu do, początkowej płaszczyzny rozdziału wskazuje, że warstwa (fazy θ i η) rośnie w głąb podłoża oraz na zewnatrz do kapieli aluminiowej

Zmniejszenie o rząd wielkości strumienia ekwiwalentnego (rys. 7.6-7.8) powoduje istotny wzrost grubości warstwy roztworu Al(Fe). Po czasie 600 s osiąga on wielkość około 13000 µm. Przebieg zależności grubości tej warstwy jest inny niż opisany powyżej. Grubości pozostałych faz nie zmieniają się. Należy sądzić, że taki przebieg zależności wynika z dominacji "dyfuzyjnego" transportu żelaza w głąb kąpieli.

Przyjęcie wartości ekwiwalentnego strumienia wymiany masy 10^5 [atomów cm/s], co w sensie fizycznym odpowiada intensyfikacji ruchów konwekcyjnych kapieli, powoduje (rys. 7.9-7.11) radykalne zmniejszenie się grubości fazy η i θ (o połowę) oraz warstwy roztworu Al(Fe). Pozostałe fazy także wykazują mniejszą grubość. Analiza rysunku 7.11 wskazuje, że

po czasie procesu około 300 s nie obserwuje się wzrostu grubości powłoki, a jedynie proces jej rozpuszczania się w kapieli metalizującej. Po około 500 s grubość podłoża z powłoką przekracza w wyniku rozpuszczania pierwotną płaszczyznę rozdziału, co znaczy, że jest cieńsza niż na początku procesu.

Dalsze zwiększanie ekwiwalentnego strumienia wymiany masy powoduje dalsze zmniejszanie się grubości faz międzymetalicznych. Grubości faz η i θ wynoszą odpowiednio około 12 i 2 µm. Szybkość rozpuszczania jest tak duża, że powłoka już po 5 s praktycznie nie wzrasta.

Przedstawione wyniki symulacji procesu wzrostu (założony ekwiwalentny strumień wymiany masy 10⁶ [atomów cm/s]) oraz ich porównanie z wynikami eksperymentu (rys.7.15) pozwalają stwierdzić dużą zgodność. Należy przyjąć, że proces wzrostu faz warstwy przejściowej przebiega z udziałem procesu rozpuszczania, który można traktować jako proces dyfuzyjnego transportu masy przez granicę rozdziału ciało stałe - ciecz. Wielkość rozpuszczania (zawarta w ekwiwalentnym strumieniu w ciekłym aluminium) wpływa na grubość otrzymywanych faz, układ dąży bowiem do stanu stacjonarnego, tzn. ustalenia się wielkości strumieni dyfuzji we wszystkich fazach na tym samym poziomie, prowadząc do zahamowania ich wzrostu powyżej pewnej wielkości. Strumienie dyfuzji ustalają się w kolejnych fazach zawierających coraz mniej aluminium. Im mniejsza wielkość rozpuszczania, tym dłuższy czas do osiągnięcia stanu stacjonarnego i większe grubości faz.

Przedstawione powyżej wyniki prac nad mechanizmem wzrostu powłok aluminiowych potwierdzają przyjętą tezę pracy.

8. PODSUMOWANIE

Racjonalne kształtowanie aluminiowych powłok ochronnych na żelazie i jego stopach winno opierać się na wiedzy wynikającej z dogłębnej analizy zjawisk i procesów zachodzących podczas kapieli zanurzeniowej. W części literaturowej niniejszej pracy zostało wykazane, że wiele aktualnych poglądów dotyczących budowy powłok zanurzeniowych i mechanizmu ich narastania jest przedmiotem kontrowersji. Zamieszczone w pracy wyniki własnych badań pozwoliły na wyjaśnienie przyczyn istniejących rozbieżności w dotychczasowych poglądach i zarazem w znacznej mierze poszerzyły istniejący stan wiedzy o nowe aspekty.

Poniżej przedstawione zostaną najważniejsze wnioski wynikające z analizy wyników badań eksperymentalnych przeprowadzonych w tej pracy, a następnie zaprezentowany zostanie model procesu wzrostu warstwy aluminiowej (*tekst napisany kursywą*):

- Powłoka aluminiowa wytworzona metodą zanurzeniową na żelazie i jego stopach ma budowę dwuwarstwową. Warstwa zewnętrzna złożona jest głównie z aluminium oraz z fazy θ -Al₃Fe w postaci słupkowych krystalitów stykających się z warstwą wewnętrzną. Według dotychczasowych poglądów słupkowe krystality w warstwie zewnętrznej tworzą się wraz z warstwą aluminium po wyciągnięciu elementu z kąpieli w trakcie procesu krzepnięcia. W pracy dowiedziono, że krystality te powstają w kąpieli, w ciekłym aluminium.
- 2) Warstwa wewnętrzna (przejściowa) składa się z dwóch podwarstw zawierających fazy międzymetaliczne: θ-Al₃Fe i η-Al₅Fe₂. Bezpośrednią styczność z podłożem ma faza η-Al₅Fe₂. Podczas zanurzania bezpośredni kontakt z ciekłym aluminium ma faza Al₃Fe, która w uformowanej powłoce aluminiowej umiejscowiona jest w warstwie przejściowej jako podwarstwa zewnętrzna. Obie fazy: θ-Al₃Fe i η-Al₅Fe₂ tworzące warstwę przejściową powstają w wyniku dyfuzji reakcyjnej podczas zanurzania w kąpieli. Dominujący mechanizm transportu masy w układzie to dordzeniowa dyfuzja aluminium.

3)

6)

Dowiedziono, że w środowisku ciekłego aluminium następuje zarówno dyfuzyjne narastanie warstwy fazy θ -Al₃Fe, jak i jej rozpuszczanie. W wyniku rozpuszczania fazy θ -Al₃Fe w jej sąsiedztwie po stronie ciekłego aluminium powstaje obszar wzbogacony w żelazo (tzw. warstwa Nernsta). Stężenie żelaza w warstwie Nernsta może osiągnąć stan nasycenia, co pozwala na wtórną krystalizację fazy θ -Al₃Fe. Krystality Al₃Fe tworzące się w wyniku wtórnej krystalizacji mają postać słupków i tworzą się one w energetycznie uprzywilejowanych miejscach na powierzchni warstwy zbudowanej z fazy Al₃Fe. Po uformowaniu całej powłoki kolumnowe ziarna θ -Al₃Fe lokalizowane są w obrębie warstwy zewnętrznej zbudowanej z zakrzepłego na powierzchni aluminium. Eksperyment, w którym ciekłe aluminium zastąpione zostało ołowiem, dostarczył dowodów na to, iż nie jest prawdą, że faza Al₃Fe obecna w warstwie zewnętrznej krystalizuje jedynie dopiero podczas chłodzenia.

- 4) Krzywa kinetyczna wzrostu warstwy przejściowej odbiega od przebiegu parabolicznego. Dotychczasowy pogląd, że odstępstwo od paraboliczności jest wynikiem odpadania fragmentów warstwy przejściowej w wyniku generowanych w niej naprężeń, jest niesłuszny. Przyczyną odstępstwa od paraboliczności jest zachodzące z określoną intensywnością rozpuszczanie fazy θ-Al₃Fe.
- 5) Na szybkość rozpuszczania fazy Al₃Fe w kąpieli aluminiowej wpływa szybkość dyfuzji żelaza w fazie ciekłej. Stwierdzono bowiem, że wraz ze wzrostem intensywności mieszania ciekłej kąpieli aluminiowej rozpuszczanie fazy Al₃Fe przebiega szybciej. W warunkach przemysłowych transport masy w obszarze sąsiadującym z fazą stała może odbywać się również w wyniku konwekcji termicznej, mechanicznego mieszania oraz ruchów wyrobu w kąpieli metalicznej.
 - W pracy przeanalizowano trzy warianty procesu rozpuszczania się fazy θ-Al₃Fe w ciekłym aluminium: dyfuzyjne rozpuszczanie, dyfuzyjne rozpuszczanie z udziałem ruchów konwekcyjnych kąpieli oraz rozpuszczanie kinetyczne dla maksymalnej szybkości rozpuszczania. Na podstawie rozkładu stężeń żelaza w warstwie określono współczynniki dyfuzji Al i Fe w fazach międzymetalicznych oraz w ciekłej kąpieli. Metodą wirującego dysku, w warunkach gdy szybkość rozpuszczania przestawała być zależna od szybkości wirowania, określano wartość stałej szybkości rozpuszczania.

- 7) Możliwe jest stworzenie warunków, przy których szybkość narastania faz międzymetalicznych będzie równa szybkości ich rozpuszczania. Stan taki nie może zaistnieć w świetle wcześniejszych modeli wzrostu warstw aluminiowych na żelazie pomijających role procesów rozpuszczania.
 - Z przeprowadzonych badań wynika, że grubość powłoki aluminiowej zależy nie tylko od temperatury i składu kąpieli metalizującej, ale także od procesów transportowych zachodzących w fazie ciekłej (dyfuzja, konwekcja, ruch elementu względem ośrodka itp.). Z tego powodu grubość powłoki zależna jest od zastosowanych rozwiązań technicznych, takich jak: kształt i wymiary wanny oraz sposób ogrzewania kąpieli. Z badań tych wynika, że rozrzut grubości warstwy przejściowej w warunkach o różnej intensywności ruchów kąpieli może sięgać kilkunastu mikrometrów.

Za pomocą przedstawionych wyżej wyników badań opracowany został model wzrostu powłoki aluminiowej na żelazie:

W chwili wprowadzenia elementu wykonanego z żelaza lub jego stopu do kapieli aluminiowej na granicy z ciekłym aluminium tworzą się termodynamiczne warunki do powstawania międzymetalicznych faz z układu równowagi Al-Fe. Fazy te tworzą się w wyniku dyfuzji reakcyjnej, dlatego sekwencja warstw, licząc od granicy z fazą ciekłą, układa się od najwyższej zawartości glinu do najwyższej zawartości żelaza. Grubość danej warstwy zależy od szybkości jej wzrostu, która jest tym większa, im wyższe jest stężenie defektów punktowych w fazie. Najszybciej narastają fazy: θ -Al₃Fe i η -Al₅Fe₂. Faza θ -Al₃Fe ma kontakt z ciekłym glinem, a faza η -Al₅Fe₂ z podłożem. Wzrost tych faz następuje w wyniku dordzeniowej dyfuzji aluminium. Faza θ -Al₃Fe rozpuszcza się w aluminium. Zmiana grubości warstwy θ -Al₄Fe w trakcie procesu metalizacji zależy od wielkości dordzeniowego strumienia dyfuzji aluminium, który powoduje wzrost grubości tej warstwy i od szybkości rozpuszczania, która powoduje jej zmniejszenie. Im intensywniej zachodzi rozpuszczanie, tym zależność grubości warstwy od czasu metalizacji wykazuje największe odstępstwo od przebiegu parabolicznego. W początkowym okresie, gdy warstwa 0-Al₃Fe jest cienka, jej szybkość wzrostu jest większa od szybkości rozpuszczania. Z upływem czasu, gdy warstwy 0-Al3Fe i n-AlsFe2 osiagaja odpowiednia grubość, ustala się równowaga dynamiczna pomiędzy procesem narastania i rozpuszczania. Równowagę tę można zaburzyć wprowadzając mieszanie fazy ciekłej. Wzrost strumienia wymiany masy spowodowany mieszaniem na pierwszej z wymienionych granic fazowych (ciekłe Al/Al₃Fe) prowadzi do wzrostu strumieni dyfuzyjnych w obu warstwach złożonych z faz międzymetalicznych i ustalenie się nowego stanu równowagi o wyższych wartościach strumieni wymiany masy na obu granicach. W efekcie tego całkowita grubość warstwy przejściowej zmniejsza się. Zmniejszenie grubości następuje we wszystkich warstwach, z tym że największe zmiany obserwuje się w fazie będącej w bezpośrednim kontakcie z cieczą (θ -Al₃Fe). Rozpuszczanie fazy θ -Al₃Fe powoduje wzrost stężenia żelaza po stronie fazy ciekłej. Gdy żelazo rozpuszczone w warstewce przypowierzchniowej osiąga stężenie odpowiadające stanowi nasycenia, może nastąpić wtórna krystalizacja fazy θ-Al₃Fe w postaci słupkowych krystalitów wystających ponad warstwę fazy θ -Al₃Fe. Po wyciągnięciu elementu z kapieli słupkowe ziarna fazy θ -Al₃Fe znajdują się w obrębie warstwy zewnętrznej zbudowanej z aluminium.

113

8)

Opisany model mechanizmu sekwencyjnego narastania warstw na żelazie ma ogólny charakter, bowiem może zostać zaadaptowany do opisu mechanizmu powstawania dowolnego typu powłoki, w przypadku której mają miejsce procesy rozpuszczania i wtórnej krystalizacji.

LITERATURA

- 1. Maaß P., Peißker P.: Cynkowanie ogniowe. Agencja Wydawnicza "Placet", Warszawa 1997.
- 2. Witkin A.S.: Mietaliczeskije pokrytja listowoj i połosowoj stali. izd. Mietałłurgija, Moskwa 1971.
- 3. Kurski K.: Cynkowanie ogniowe. WNT, Warszawa 1970.
- 4. Tkaczyk S.: Powłoki ochronne. Skrypt Politechniki Śl., Gliwice 1994.
- 5. Ryabov W.R.: Alitirowanije stali. Mietallurgija, Moskwa 1975.
- 6. Ryabov W R: Aluminizing of steel; Oxonian Press. New Delhi 1985.
- 7. Informacja Polskiego Towarzystwa Cynkowniczego Nadarzyn 10. 2000 r.
- Niederstein K.: General Galvanizing Market Development in Europe/Germany, Materiały pokonferencyjne Sympozjum Polskiego Towarzystwa Cynkowników, Wągrowiec, czerwiec 1999.
- 9. ASTM A463—88. "Specification for steel sheet, cold-rolled, aluminum-coated Type I and Type II"; Philadelphia, PA, ASTM.
- 10. BS 6536: "Specification for continuously hot-dip aluminum silicon coated cold reduced carbon steel sheet and strip"; 1985, London, British Standards Institution.
- Gierek A., Bajka L., Pucka A., Larysz H., Adamczyk D., Liberski P.: Osiągnięcia Instytutu Inżynierii Materiałowej w zakresie wytwarzania oraz zastosowań metalowych, dyfuzyjnych powłok zanurzeniowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śl., Hutnictwo, z. 19, 1979, s. 11-26.
- 12. Liberski P., Podolski P., Gierek A., Pucka A.: Hot-dip metallization of coatings for cast iron, Advanced Materials and Processes, EUROMAT '99, Monachium, 27-30 Sept. 1999.
- 13. Uhlig H.H.: Korozja i jej zapobieganie. WNT, Warszawa 1976.
- 14. Juchniewicz R.: Technika przeciwkorozyjna. WSiP, Warszawa 1989.
- 15. Tjendl J.J.: Ołowiowanie blach stalowych stopem Pb-Sn. Hutnickie Listy, 1972 t. 23.
- 16. Gierek A., Bajka L.: Hot-dip aluminizing of unitary elements and products, Swedish
- Corrosion Institute, Stockholm 1976, Bulletin nr 77, s. 3-19.
- 17. Informacja własna.
- O'Donnel P., Schindler Z.: Charakterystyka produkcji blach stalowych aluminiowanych zanurzeniowo. Materiały I Ogólnopolskiego Seminarium "Metalizacja Zanurzeniowa", Szczyrk 1979, s. 52-82.
- O'Donell P.: Blachy powlekane stopem 55 % Al-Zn. Wiadomości Hutnicze, 1986, nr 6, s. 189-201.
- 20. Liberski P., Podolski P., Mendala J.: Stan obecny i perspektywy technologii metalizacji zanurzeniowej. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 43, nr 11, 1998, s. 642-648.
- 21. Van Eijnsbergen J.F.H.: Increasing air, water and soil pollution in W and NW Europe and its impact on the corrosion resistance of galvanized steel. Intergalva, Londyn 1988.
- O'Donnel P., Schindler Z.: Produkcja blach stalowych ołowiowanych zanurzeniowo. Materiały I Ogólnopolskiego Seminarium "Metalizacja Zanurzeniowa", Szczyrk 1979, s. 37-51.

- Gierek A. Bajka L. Liberski P.: Tworzenie, budowa oraz własności powłok ołowiowych. Materiały I Ogólnopolskiego Seminarium "Metalizacja Zanurzeniowa", Szczyrk 1979, s. 10-36.
- 24. Sendzimir T.: US Pat. No. 2 110893, 1938 r.
- Cabaj J.: Zarys technologii produkcji blach stalowych ocynkowanych i powlekanych powłokami organicznymi w Hucie Florian. Materiały Sem. "Metalizacja Zanurzeniowa", Szczyrk 1979, s.103-113.
- Kleingarn J.P.: Korrosionsschutz durch Feuerverzinken gestern, heute und morgen, Industrie – Anzeiger 97. Jg, Nr 60, 1975, s.112-117.
- 27. Biuletyn techniczny. Continuous Hot-dip 55 Aluminium Zinc Coated Steel Sheet, Edition 1989.
- 28. Alucynk właściwości i zastosowanie. Stalexport SA, praca niepublikowana.
- 29. Townsend H.E., Meitzner C.F.: Corrosion Resistance Zinc4 % Aluminium and Zinc7 % Aluminium Alloy Coatings Compared to Zinc and Zinc/54 % Aluminium Alloy Coatings, Materiały informacyjne firmy BIEC, nr 6, 1982.
- Cleary H.J.: The microstructure and corrosion resistance of 55 % Al-Zn coatings on sheet steel, Microstructural Science, vol. 12, 1979, p. 103-113.
- Townsend H.E., Borzillo A.R.: Twenty-years atmospheric corrosion tests of hot-dip coated sheet steel, Materiały informacyjne BIEC International 1987.
- Marshall P Roman.: Galfan powłoka ochronna o poprawionych własnościach do pokrywania blachy stalowej i drutu. Materiały konferencyjne "Metalizacja Zanurzeniowa '89", Inowrocław, maj 1989.
- 33. Lin K.L., Yang C.F. Lee J.T.: Correlation of Microstructure with Corrosion and Electrochemical Behavior of the Batch-Type Hot-Dip Al-Zn Coatings: Part I Zn and 5 % Al-Zn Coatings, Corrosion, vol. 47, no. 1, 1991, p. 9-17.
- Wanminghoff R., Fischer H.: Korozja powłok cynkowo-aluminiowych na drutach stalowych. Stahl und Eisen, 9, 1985, s. 171-177.
- 35. DIN EN ISO 1461 pt. "Powlekanie stali warstwą cynku metodą cynkowania ogniowego".
- Marder A.R.: The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science 45 (2000) p. 191-271.
- Szota J.: Powłoki na wyrobach stalowych cynkowanych ogniowo. Wiadomości Hutnicze, nr 9, 1985, s. 224-226.
- Liberski P., Podolski P., Gierek A., Kania H., Mendala J.: Wybrane zagadnienia wytwarzania powłok cynkowych na żelazie. Mat. Konf. VII Sympozjum Cynkowników Polskich, Międzyzdroje 2000.
- Szota J.: Struktury powłok na wyrobach stalowych ocynkowanych ogniowo. Wiadomości Hutnicze, nr 6, 1985, s. 168-173.
- 40. Szota J.: Wpływ składu i struktury stali na strukturę powłoki cynku. Wiadomości Hutnicze, nr 1, 1986, s. 3-6.
- Szota J.: Struktura powłok na wyrobach stalowych ocynkowanych ogniowo. Wiadomości Hutnicze, nr 2, 1986, s. 23-27.
 Szota L. Kingi L.
- Szota J.: Kinetyka wzrostu warstwy dyfuzyjnej przy cynkowaniu ogniowym. Wiadomości Hutnicze, nr 7-8, 1985, s. 200÷204.
- 43. Liberski P., Podolski P., Mendala J., Kania H.: Powłoki ochronne na stopach żelaza otrzymywane w kapielach Al i Al-Zn przeznaczone do pracy w środowisku morskim. Inżynieria Materiałowa Konferencja Naukowo-Techniczna Nowe Materiały – Nowe Technologie Materiałowe w Przemyśle Okrętowym i Maszynowym, Szczecin-Świnoujście 10÷13.09.1998, s.363÷368.

- 44. Mendala J, Gierek A., Liberski P., Kania H.: Kinetyka wzrostu powłok ochronnych w kąpieli stopów Al-Zn-Si na podłożu stopów żelaza. XXVI Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Zakopane 6÷9.10.1998, s.207÷210.
- Liberski P., Podolski P., Gierek A., Kania H., Mendala J.: Cynkowanie wysokotemperaturowe. Materiały pokonferencyjne z VI Sympozium Cynkowników Polskich, Wągrowiec, 16÷18 czerwiec 1999 r. s.108÷118.
- Liberski P., Podolski P., Gierek A., Kania H., Mendala J.: Powłoki cynkowe otrzymywane w kapielach o wysokiej temperaturze. Inżynieria Materiałowa nr 5, Częstochowa-Kule 5+8.09.1999 r., s.376+381.
- Liberski P., Podolski P., Kania H., Mendala J.: Kinetyka wzrostu powłok zanurzeniowych na wybranych wysokowęglowych stopach żelaza. Problemy Eksploatacji, 2, 2000 (37), III Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynieria Powierzchni, Radom-Kazimierz Dolny 2000, s. 193÷203.
- Liberski P., Podolski P., Gierek A., Kania H., Mendala J.: Wybrane zagadnienia powstawania powłok cynkowych na żelazie. Materiały pokonferencyjne z VII Sympozium Cynkowników Polskich, Międzyzdroje 17÷19 maja 2000 r. s. 41÷53.
- 49. Liberski P., Podolski P., Gierek A., Kania H., Mendala J.: Otrzymywanie powłok cynkowych na żeliwach. Materiały pokonferencyjne z VII Sympozium Cynkowników Polskich, Międzyzdroje 17÷19 maja 2000 r. s. 54÷64.
- 50. Kania H., Liberski P., Podolski P., Gierek A., Nowak P.: Powłoki cynkowe otrzymywane w kapielach o wysokiej temperaturze. Materiały konferencyjne IX Seminarium Naukowego Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Katowice 11 maja 2001r., s. 303÷306.
- 51. Liberski P., Podolski P., Gierek A., Kania H., Mendala J.: Struktura powłok cynkowych
- na podstawowych stopach żelaza. Materiały pokonferencyjne z VIII Sympozium Cynkowników Polskich, Poraj 23+25 maja 2001 r., s. 31+56.
- 52. Liberski P., Kania H., Podolski P., Gierek A., Mendala J.: Badania nad mechanizmami wzrostu zanurzeniowych powłok cynkowych. Materiały pokonferencyjne z VIII Sympozium Cynkowników Polskich, Poraj 23÷25 maja 2001 r., s. 93÷103.
- 53. Sandelin R.W.: Galvanizing characteristics of different types of steel. Wire and Wire Products 15 (1940) 11, s. 655-676.
- 54. Bablik H., Merz A.: Metallwinschaft 20 (1941), s. 1097-1100.
- 55. Sebisty J.J.: Diskussionsbeitrag zur 10. Int. Verzinkertagung, Stresa 1973.
- Dauphin J.Y., Marcy L., Tissier J.C.: Possibilites et particularites de la galvanisation des fontes. La Revue de Metallurgie-CIT, Mars, 1994, s. 479÷487.
- 57. Hot dip galvanizing of cast iron. Foundry Trade Journal, March 10, 1988, s. 191+194.
- Schulz W.D., Harasin D., Auerswald K.H. Schmidt G.H.: Verzinken von Grau- und Temperguss in niedrig Al-haltigen Zinkschmelzen. Metalloberflache 39, (1985) Vol. 8, s. 288÷290.
- 59. Gierek A, Liberski P, Podolski P, Pucka A: Badania kinetyki rozpuszczania żelaza w ciekłym aluminium i jego stopie z cynkiem. Inżynieria.Materiałowa, nr.4-5, 1992.
- 60. Liberski P. i in.: Badania nad technologią wytwarzania zanurzeniowych powłok metalowych w kapielach stopowych zawierających aluminium i cynk. Praca badawcza CPBR 2.2, Pol. Śl., Katowice 1986. Praca niepublikowana.
- 61. B.N.F. Metals Technology Center: High Temperature Galvanizing. ILZRO, Research Triangle Park, 1980.
- 62. Chidambaram P.R., Rangarajan V., Ooij W.J, Surface and Coatings Technology, 46, 1991, 245-253.

- Verma A.R.B., van Ooij W.J.: High-temperature batch hot-dip galvanizing. Part 1. General description of coatings formed at 560°C. Surface and Coatings Technology, 1997, Vol. 89, 132-142.
- 64. Verma A.R.B., van Ooij W.J.: High-temperature batch hot-dip galvanizing. Part 1. Comparision of coatings formed in the temperature range 520-555°C. Surface and Coatings Technology, 1997, Vol. 89, 143-150.
- 65. Liberski P, Podolski P, Pucka A: Antykorozyjne powłoki cynkowe otrzymywane w kąpielach stopowych. Inżynieria Materiałowa, nr 3, 1992,
- 66. Harper S., Browne R.S., "High-temperature galvanizing of silicon-killed steel". 12 InternationaleVerzinkertagung, Paris 1979, Proceedings s. 175-180.
- 67. Guttman M., Leprete Y., Aubry A., Roch M.J., Moreau T., Dillet P., Mataigne J.M., Baudin H.: Proc. Galvatech 1995, 295.
- 68. Hansen M., Anderko K.: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co, Inc., New York 1958.
- 69. Kubaschewski O.: Iron binary phase diagrams. Springer-Verlag, Berlin 1982.
- U.K. Kattner in T.B. Massalski Binary Alloys Phase diagrams ASM International Materials Park OH 1990 p.147.
- 71. Woł A.J.: Strojenie i swojstwa dwojnych mietalliczeskich sistjem. Wyd. Fizmatgiz, Moskwa 1959.
- 72. Mondolfo L.F.: Struktura i swojstwa aluminiewych spławow, Mietallurgija, Moskwa 1979.
- 73. Sinielnikowa W.S. i inni: Aluminidy, Izd. Naukowa Dumka, Kijew 1965.
- Pearson W.B.: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Vol. 1. Pergamon, London 1958.
- 75. Pearson W.B.: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Vol. 2. Pergamon, London 1967.
- 76. Desai P.D.: Thermodynamic properties of Binary Aluminium Alloy Systems. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987, vol. 16, no. 1. p 109-124.
- 77. Osawa Sci. Rep. Tóhuku Univ., 1933 22, 803.
- Schubert K: Kristaliczieskije struktury dwuchkomponentnych faz. Izd. Maszinostrojenie, Moskwa 1965.
- 79. Barabasz O., Kowal. J.: Krystalicieskaja struktura i swojstwa mietałłow i spławow. Naukowa Dumka, Kijew 1986.
- Adachi Y., Arai M.: Transormation of Fe-Al phase to Fe-Zn phase on pure iron during galvanizing. Materials Science and Inginiering A254 (1998) p. 305-310.
- Gębalski S., Kwiecień J.: Aluminiowanie zanurzeniowe stali i żeliwa. Biuletyn IMP Nr 5/35, 1963, s.21-39.
- 82. Bradley A.J., Taylor A.: Proc. R. Soc., 1938, A166, 353.
- Nicholls J. H.: Hot Dipped Aluminium Coatings. Light Metals cod Metals Industry No 317, 1964, p. 45-48.
- 84. Gierek A., Bajka L.: Aluminiowanie żeliwa ciągliwego z jednoczesną obróbką cieplną. Przegląd Mechaniczny tom 24, 1975, nr 7, s. 221-224.
- 85. Drewrtt R.: Diffusion Coatings for the Pritection of Iron and Steel. Part. I: Aluminium Coatings, Anti-Corrosion, Vol. 17. No 4, 1969, p.11-16.
- Leśniak R.: Zagadnienia technologiczne aluminiowania ogniowo- zanurzeniowego. Mechanik nr 11 1966, s.618-620.
- Nicholls J. H.: Zinc and Aluminium Diffusion Coating. Metalurgia Vol.7 No 448. 1967, p.57-60.
 Bergeler C. Anne W. W. W.
- Eggeler G., Auer W., Kaesche H.: Reaction between low alloyed steel and initially pure as wellas saturated melts between 670 and 800⁰C. Z. Metallkde, 1986, p.239-244.

- 89. Eggeler G., Vogel H., Friedrich J., Kaesche H.: Target Preparation for the Tranmission Electron Microscopic Identification of the Al₃Fe (θ-Phase) in Hot-Dip Aluminised Low Alloyed Steel. Trans Prakt. Met 22, 1985, p.163-203.
- 90. Eggeler G., Auer W., Kaesche H.: J. Mater Sci., 1986, 21, 3348.
- Denner S. G., Jones R. D.: Kinetic interactions between aluminium liquid and iron/steel solid for conditions applicable to hot-dip aluminizing. Metals Technology, March 1977, p. 167-174.
- 92. Bajka L.: Technologia nieciągłego aluminiowania ogniowo zanurzeniowego oraz możliwości jej zastosowania. Problemy Postępu Technicznego Nr 5/73, 1974, s. 30-37.
- 93. Waszczenko K. J., Żiżczenko W. W., Firstow A. N.: Bimetaliczieskije Otliwki Żielezo Aluminij. Izd. Maszinostrojenije, Moskwa 1966.
- 94. Coburn K. G., Aluminized Steel its Properties and Uses. Metallurgia Manchester Vol. 60, No 337.1959, p.17-19.
- 95. Lamb H. K., Wheeler M. J.: The identification of intermetallic Layers Formed on Aluminized Steel by Means of the Electron -Probe Microanalyser. Journal of Institute of Metal., Vol. 92, 1964, p.150-152.
- 96. Bajka L.: Mechanizm powstawania dyfuzyjnych powłok aluminiowych uzyskiwanych metodą ogniowo-zanurzeniową na białym żeliwie podeutektycznym. Praca doktorska, Politechnika Śl., Gliwice 1973.
- 97. Ueda S: Hot-dip aluminum Coating for Cast Iron. Foundry Trade Journal, Vol. 99, No 2036, 1955, p.359-361.
- 98. Szuljenok P.F.: Usowerszenstwowanije sposoba powerchnostnogo legirowanija tugopławkich mietallow w razspławach aluminija. Zaszczitnyje Pokrytija na Mietallach. Wypusk 2, Naukowa Dumka, Kijów 1968, s.118-123.
- 99. Rjabow W.K.: K woprosu o strojenii i fazowom swojstwje alitirowanogo diffuzionnogo słoja. Zaszczitnoyje Pokrytija na Mietallach. Wypusk 3, Naukowa Dumka, Kijow 1970, s.121-132.
- 100. Bajka L.: Structure and Mechanism of Forming of Aluminum Diffusion Cootings on Hypo-Eutetic white cast Iron. Scandinavian Journal of Metallurgy. 1975, Vol. 4, No 3, p.225-230.
- 101. Knauschner A., Menzel H.U., Werk L.: Versuche zum kontinuierlichen Feuerverzinken von Stahlband in Bandern mit hoherem Aluminiumgehalt. Neue Hute, 2, 1976, s.94-97.
- 102. Richards R. W., Jones R. D, Clements P. D., Clarke H.: Metallurgy of continuous hot dip aluminising. International Materials Reviews, 1994, Vol. 39, No. 5, p.191-212.
- 103. Gierek A, Bajka L.: Das tauchaluminieren und die fortentwicklung der tauchmetalisierung von werkstucken aus eisenlegierungen. Hannover 1977.
- 104. Gierek A, Bajka L.: Aluminering en alternativ metod fill forzinkning. Korrosionsinstitutet. Stockholm 1976 Bulletin nr 77, s.3-19.
- 105. Liberski P.: Wpływ krzemu w kąpielach do aluminiowania zanurzeniowego na wzrost i własności warstw w nich otrzymanych. Praca doktorska, Pol. Śl., Gliwice 1985.
- 106. Ageew M., Vher O.I.: J. Inst. Met., 1930, 44, 83-96.
- 107. Cournot J.: Rev. Metall., 1926, 23, 146.
- 108. Martin E.D.: Rev. Metall., 1925, 22, 139.
- 109. Gittings D.O., Rowland D.H., Mack J.O.: Trans. ASM, 1951, 43, 609.
- Gierek A., Bajka L.: Aluminiowanie zanurzeniowe- własności i zastosowanie. Problemy projektowe 1976, nr 12, s.3-12.
- 111. Gebhardt E., Obrowski W.: Z. Metallkd., 1953, 44, 154.
- 112. Dovey D.M., Waluski A.: Metallurgia, May 1963, 211.
- 113. Langenscheid G., Klein G.: Prakt. Metallog., 1977, 14, 251.

- 114. Gierek A., Bajka L.: Kształtowanie struktury dyfuzyjnych powłok aluminiowych na stopach Fe-C na przykładzie żelaza "Armco" i białego żeliwa podeutektycznego. Postępy Technologii Maszyn i Urządzeń, PWN, 1977, zeszyt 1, s.7-20.
- 115. Gierek A., Bajka L.: Wpływ parametrów aluminiowania ogniowego żeliwa sferoidalnego o osnowie perlityczno-ferrytycznej na budowę i własności powłoki aluminiowej. VIII Konferencja PAN-STOP, Warszawa 1972 - praca niepublikowana.
- 116. Gierek A., Bajka L., Hetmańczyk M., Kowalski A.: Dobór parametrów procesu aluminiowania wyrobów mającego na celu zabezpieczenie ich powierzchni przed korozją w taki sposób, aby równocześnie zachować finalne własności mechaniczne. Praca niepublikowana.
- 117. Bajka L.: Wybrane Prace Badawcze Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Zeszyt P, Kraków 1972, s.65-73.
- 118. Łuczkiewicz H.: Wpływ temperatury i czasu na własności strukturalne i wytrzymałościowe powłok aluminiowych nakładanych zanurzeniowo na żeliwo. Ochrona przed Korozją Nr 11, 1970, s. 12—16.
- 119. El-Mahallawy N.A., Taha M.A., Shady M.A., El-Sissi A.R., Attia A.N. and Reif W.: Analysis of coating layer formed on steel strips during aluminising by dipping Al-Si baths, Material Science and Technology, October 1997, Vol. 13, p.832-839.
- 120. Gierek A., Liberski P., Podolski P., Pucka A.: Zabezpieczenie antykorozyjne elementów wymiennika ciepła. Forum Materiałoznawstwa Energetycznego, Kraków 25-27.11.1993.
- 121. Podolski P, Liberski P.: Wpływ wybranych dodatków stopowych na przebieg procesów degradacji powłok aluminiowych na żelazie. Inżynieria Materiałowa, nr 3-4, 1994.
- 122. Liberski P., Podolski P., Mendala J.: Charakterystyka wybranych technologii otrzymywania metodami metalizacji zanurzeniowej warstw odpornych na korozję. Seminarium Naukowo-Techniczne Nowoczesne Materiały i Technologie w Inżynierii Powierzchni Warstw Odpornych na Ścieranie i Korozję, Katowice 11 kwiecień 1996, s. 86-90.
- 123. Liberski P., Podolski P., Mendala J., Kania H.: Powłoki ochronne na stopach żelaza otrzymywane w kąpielach Al i Al-Zn przeznaczone do pracy w środowisku morskim. Inżynieria Materiałowa, Konferencja Naukowo-Techniczna Nowe Materiały – Nowe Technologie Materiałowe w Przemyśle Okrętowym i Maszynowym, Szczecin Świnoujście 10-13 09.1998, s.363-368.
- 124. Aksenova E.V., Serebyakova I.B., Pokhmurskii V.I.: Steel, USSR, 1974, 4, (2), 165-167.
- 125. Oganowski K., Parks N.W., Coburn K.G.: US Pat. No. 2406245, 1946.
- 126. Heumann T., Dittrich S.: Z. Metallkd., 1959, 50, 617.
- 127. Lainer D.I., Kurakin A.K.: Tekhnol. Legk. Splavov, 1967, 6, 72.
- 128. Kurakin A.K.: Fiz. Met. Metalloved., 1970, 30, 430.
- 129. Podolski P.: Wpływ wybranych dodatków stopowych na żaroodporność powłok aluminiowych, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 1989.
- 130. Mendala J.: Kinetyka warstw zanurzeniowych uzyskiwanych w kapieli aluminiowo-cynkowej oraz wybrane właściwości użytkowe, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 2000.
- 131. Kwiecień J., Kwiatkowski L.: Zanurzeniowe powłoki s topowe Al-Zn. Mat. Sympozjum Cynkowników Polskich, Jachranka 5-7 września 1996.
- 132. Mendala J., Gierek A., Liberski P, Podolski P: Al-Zn-Si coatings on iron base alloys obtained by batch hot-dip method. Advanced Materials and Processes, EUROMAT '99, Monachium 27-30 Sep 1999, s.362÷367.
- 133. Podolski P, Liberski P: Wpływ dodatków krzemu i cynku na przebieg procesów dyfuzyjnych w powłokach aluminiowych na żelazie. Materiały IV Krajowej Konferencji Korozyjnej KOROZJA'93, Warszawa 1-4 czerwca 1993, s.321-324.

- 134. Gierek A., Liberski P., Podolski P., Mendala J.: Wpływ parametrów technologicznych na kinetykę wzrostu warstw na żelazie w wybranych kąpielach metalowych. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa - Obróbka Powierzchniowa, 9-12.10.96 Częstochowa-Kule '96, s.183-189.
- 135. Mendala J., Gierek A., Liberski P., Kania H.: Kinetyka wzrostu powłok ochronnych w kapieli stopów Al-Zn-Si na podłożu stopów żelaza. XXVI Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Zakopane 6-9 10. 1998.
- 136. Podolski P., Liberski P.: Wpływ dodatków krzemu i cynku na przebieg procesów dyfuzyjnych w powłokach aluminiowych na żelazie. Materiały IV Krajowej Konferencji Korozyjnej KOROZJA'93, Warszawa 1-4 czerwca 1993, s.321-324.
- Jeremienko W.N., Natanson J.W.: Kinetika roztworienija materiałłow w mietalliczeskich rozpławaw w usłowijach wnieszniej zadaczi. Poroszkowaja Mietałłurgia 8, 1970, s.39/9: 54.
- 138. Jeremienko W.N., Natanson J.W. Dybkov V I: The effect of dissolution on growth of the Fe2A15 interlayer in the solid iron-liquid aluminium system Jorrnal of Material Science 16 (1981) 1748-1756.
- Kartoteka ICPDS International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA, 1977.
- 140. Patent PL 49151.
- 141. Missol W.: Energia rozdziału faz w metalach. Śląsk, Katowice 1975.
- 142. Najdich I.: Metal-ceramic interfaces: Control of wetability, adhesion and mechanical strength., Proc. The 4th European Confer. EUROMAT 95, Eds. Associazione Italiana Di Metallurgia 1995 Vol. 2 Symposium E 6, pp.437-440.
- 143. Najdich J. W.: Adhezja i zwilżalność materiałów formierskich przez ciekłe układy metalowe w procesie odlewania. Współczesne technologie stosowane w odlewnictwie. Instytut Odlewnictwa, Kraków 1993.
- 144. Liberski P.: Wpływ krzemu w kapieli aluminiowej na zwilżanie żelaza. II Konferencja "Zjawiska powierzchniowe w procesach odlewniczych". Kołobrzeg 1994.
- 145. Pampuch R. Haberko K. Kordek M.: Nauka o procesach ceramicznych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
- 146. Akinlade O., Singh R.N., Sommer F.: Thermodynamics of liquid Al-Fe alloys. Journal of Al.loys and Compounds (2000), p. 163-168.
- 147. Liang D., Korgul P., Jones H.: Composition and solidification microstructure selection in the interdendritic matrix between primary Al₃Fe dendrites in hypereutectic Al.-Fe Alloys. Acta Mater. Vol. 44, No. 7 (1996), 2999-3004.
- 148. Sokołowski J., Hubner K.: Metalografia ilościowa. Automatyczne metody pomiarów. Skrypty uczelniane nr 839, Gliwice 1979.
- 149. Ryś J .: Wstęp do metalografii ilościowej. Wyd. Śląsk, Katowice 1970.
- 150. Boltzmann L.: Ann. Phys. 53, 960 (1894).
- 151. Matano C.: Japan J. Phys. 8, 109 (1933).
- 152. Darby J.B., Jugle D.B., Kleppa D.J. Trans. AIME, 1963, 227, 179.
- 153. Nishida K., Narita T.: Some Observation on the Interdiffusion Between Fe and Fe-Al Alloys. J. Japan Inst. Metals, 35 (1971), 269.
- 154. Kosaka M., Minowa S.: Effects of Stirring on the Rates of Dissolution of Steel in Liquid Al or Zn. Iron and Steel Inst. Japan 51 (1965), 82-89.
- 155. Kosaka M., Minowa S.: Mass-Transfer from the Surface of Rotating Steel Cylinder into liquid Al or Zn. Iron and Steel Inst. Japan 52 (1966), 40-46.

- 156. Kosaka M., Minowa S.: Rate of Interface Reaction between Steel and Liquid Al. Iron and Steel Inst. Japan, 1969.
- 157. Jeremienko W.N. i inni: Fiziczieskaja chimija powierchnostnych jawlijeni w raspławach. Izd. "Naukowa Dumka", Kijew 1971.
- 158. Szyndler A.: Praca doktorska AGH, 1974.
- 159. Gierek A., Bajka L., Liberski P.: Blei-Aluminium-uberzuge auf Gusseisen. Schwarzer Maschinenmarkt, 1977 30 Marz, 9403 Goldach, s.64-66.
- 160. Horstman D.: Archiv fur das Eisenhuttenwesen, 27, 1956, s.297-302.
- 161. Reumont G., Dupont G., Perrot P.: Z Metallkunde 1995, 86, 608-613.
- 162. Pedersen J.: The effects of bismuth on nickel-zinc galvanizing. Proc. 4th Asia Pacyfic General Galvanizing Conf. 1999, GAM Kuala Lumpur.
- 163. Miura S., Ohashi T., Mishima Y.: Amount of liquid phase during reaction synthesis of nickel aluminides. Intermetallics 5 (1997), p.45-59.
- 164. Szatinskij W.F., Niesterenko A.I.: Zaszczytnyje diffuzjonnyje pokrytija. Naukowa Dumka, Kijew 1988.
- 165. Mrowec S., Werber T.: Korozja gazowa tworzyw metalicznych. Wyd. Śląsk, 1965.
- 166. Gurov K.P., Kartaszkin B.A., Ugaste Ju.E.: Wzaimna diffuzja w mnogofaznych mietaliczieskich sistemach. Izd. Nauka, Moskwa 1981.
- 167. Gjersrikjen S.D., Djechtjap I.Ja.: Diffuzija w mietałłach i spławach w twierdoj fazie. Fizmatgiz, Moskwa 1960.
- 168. Liubow B.Ja. Diffuzionnyje procesy w nieodnorodnych twierdych sriedach. Izd. Nauka, Moskwa 1981, s.295.
- 169. Gurov K.P., Kartaszkin B.A., Ugaste Ju.E.: Wzaimna diffuzja w mnogofaznych mietaliczieskich sistiemach. Izd. Nauka, Moskwa 1981, s 350.
- 170. Deevi S.C., Sikka V.K.: Exo-Melt process for melting and casting intermetalics, Intermetallics 5 (1997), p. 17-27.

Fizykochemiczne podstawy racjonalnego kształtowania zanurzeniowych powłok aluminiowych na żelazie

Streszczenie

Racjonalne kształtowanie powłok zanurzeniowych winno opierać się na znajomości struktury warstw oraz mechanizmów ich wzrostu. Przeprowadzona w pracy analiza struktury zanurzeniowych powłok aluminiowych pozwala stwierdzić, że warstwa przejściowa powłoki składa się z dwóch faz międzymetalicznych układu Al-Fe, tj. θ -Al₃Fe i η -Al₅Fe₂.

Na podstawie analizy literatury w pracy wykazano, że istnieją odstępstwa kinetyki wzrostu warstwy przejściowej powłoki aluminiowej od przebiegu parabolicznego. Oznacza to, że na proces dyfuzyjnego wzrostu faz międzymetalicznych powłoki aluminiowej $(\eta+\theta)$ wywierają wpływ także inne procesy, zachodzące w kapieli aluminiowej.

Pozwoliło to sformułować tezę, że wzrost zanurzeniowej powłoki aluminiowej jest wynikiem zależności między procesami dyfuzyjnego wzrostu oraz rozpuszczania fazy θ -Al₃Fe. Założono także, że poznanie zjawisk cząstkowych procesu wzrostu warstw umożliwi jego modelowanie matematyczne.

Badania procesu rozpuszczania metalu stałego w ciekłej kapieli metalicznej dowiodły, że na jego przebieg ma wpływ transport masy w fazie ciekłej. Odbywa się on na drodze dyfuzji żelaza w ciekłym aluminium, a także w wyniku konwekcji termicznej, mechanicznego mieszania lub ruchów wyrobu w kapieli metalicznej. Im bardziej intensywny jest proces mieszania, tym rozpuszczanie przebiega szybciej. W pracy przeanalizowano trzy warianty procesu rozpuszczania się fazy 0 w ciekłym aluminium: dyfuzyjne rozpuszczanie, dyfuzyjne rozpuszczanie z udziałem ruchów konwekcyjnych kapieli oraz rozpuszczanie kinetyczne dla maksymalnej szybkości rozpuszczania. Na podstawie rozkładu stężeń żelaza (odniesionych do temperatury procesu metalizacji), w przeprowadzonych eksperymentach określono współczynniki dyfuzji w powstających fazach układu Fe-Al oraz w ciekłej kapieli. Otrzymane w wyniku tych eksperymentów różne wartości współczynników dyfuzji wskazują na wpływ innych, poza dyfuzją, mechanizmów transportu masy, których istnienie eksperyment zakładał. Porównanie tych wartości daje podstawy do twierdzenia, że zjawiska intensyfikujące proces rozpuszczania mają istotny wpływ na wartość współczynników dyfuzji w fazach Fe-Al oraz w ciekłej kąpieli aluminiowej. Potwierdza to przyjętą tezę pracy. Określano także metodą wirującego dysku wartość stałej szybkości rozpuszczania, wówczas gdy szybkość rozpuszczania przestaje zależeć od szybkości wirowania. Stwierdzono w warunkach kinetycznych, że istnieje taka szybkość rozpuszczania, powyżej której szybkość narastania faz miedzymetalicznych jest równa szybkości ich rozpuszczania. Zaproponowano model, który zakłada, że w wyniku reakcji na granicy żelazo - ciekłe aluminium powstają fazy miedzymetaliczne z układu równowagi Al-Fe wzrastające w wyniku dyfuzji reakcyjnej i jednocześnie faza bedaca w kontakcie z cieczą rozpuszcza się w kapieli. Żelazo rozpuszczone w warstewce przypowierzchniowej osiąga stężenie nasycenia, charakterystyczne dla temperatury metalizacji, co stwarza warunki sprzyjające wtórnej krystalizacji rozpuszczonej fazy, która przebiega w uprzywilejowanych miejscach Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano model matematyczny procesu. Uwzgledniono w nim strumień wymiany masy będący ekwiwalentem ruchów konwekcyjnych kapieli. Przeprowadzona symulacja wykazuje dużą zgodność z eksperymentem i pozwoliła określić, że wzrost wartości tego założonego strumienia ekwiwalentnego powoduje zmniejszenie grubości tworzących się faz, a także sprawia, że intensyfikuje się proces rozpuszczania. Wyniki badań pracy stanowią wkład w rozwój metalizacji zanurzeniowej. Przedstawiony w pracy mechanizm może opisywać także wzrost innych rodzajów powłok zanurzeniowych.

Physicochemical basis of rational shaping of aluminium dip coatings on iron

Abstract

Rational shaping of dip coatings should be based on the knowledge of layers' structure and the mechanisms of their growth. The analysis of aluminium dip coatings structure carried out in the paper allows us to affirm that the transitory layer of a coating consists of two intermetallic phases of the Al-Fe system, i.e. θ -Al₃Fe and η -Al₅Fe₂.Based on an analysis of the literature, it has been shown in the paper that there are departures of the kinetics of growth of an aluminium coating transitory layer from a parabolic course. It means that the process of diffusion growth of the intermetallic phases of an aluminium coating (η + θ) is also influenced by other processes which take place in an aluminium bath.

This allowed us to formulate a thesis that the growth of an aluminium dip coating is a result of the relation between the processes of diffusion growth and the θ -Al₃Fe phase dissolution. It has also been assumed that getting acquainted with partial phenomena of the layers' growth process will enable one its mathematical modelling.

Investigations of the process of solid metal dissolution in a liquid metallic bath have proved that its course is influenced by transport of the mass in a liquid phase. It takes place by means of iron diffusion in liquid aluminium and also, as a result of thermal convection, mechanical mixing or motion of a product in the metallic bath. The more intensive the mixing process, the faster the dissolution. In the paper, three variants of the process of θ phase dissolution in liquid aluminium have been analysed: diffusive dissolution, diffusive dissolution with the participation of the convection bath motion and kinetic dissolution for a maximum dissolution rate. On the bases of iron concentrations distribution (referred to the metallization process temperature), in the conducted experiments diffusion coefficients were determined in the phases being formed in the Fe-Al system as well as in a liquid bath. The different values of diffusion coefficients obtained as a result of those experiments indicate an influence of other than diffusion mass transport mechanisms, whose existence was assumed in the experiment. A comparison of these values gives reasons for stating that the phenomena which intensify the dissolution have a significant influence on the value of diffusion coefficients in Fe-Al. phases and in a liquid aluminium bath. this confirms the thesis assumed in the paper. By means of a spinning disk, the value of the dissolution constant rate has been determined when the dissolution rate does not depend on the spinning rate any more. It was found under kinetic conditions that there exists such a dissolution rate, above which the rate of intermetallic phases growing equals the rate of their dissolution. A model has been proposed which assumes that on the boundary: iron/liquid aluminium, intermetallic phases are formed from the equilibrium system Al-Fe, which grow as a result of reaction diffusion and simultaneously, the phase being in contact with the liquid dissolves in the bath. The iron dissolved in the close-to-surface film reaches the concentration of saturation characteristic of the metallization temperature, which creates conditions conducive to secondary crystallization of the dissolved phase which runs in privileged places. A mathematical model of the process has been developed based on the conducted research. The model takes account of the mass exchange stream being an equivalent of the bath convection motion. The simulation carried out shows significant consistency with the experiment and it has allowed us to determine that an increase of the value of that assumed equivalent stream causes a decrease of the thickness of the phases being formed and makes the dissolution process intensify itself.

The results of the research described in this paper are a contribution to the dipping metallization development. The mechanism presented here can also depict the growth of other types of dip coatings.

