

4. Technologie kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich przez osadzanie powłok z fazy ciekłej i stałej

4.1. Ogólna klasyfikacja procesów osadzania powłok z fazy ciekłej i stałej

W niniejszym rozdziale omówiono kilka technologii osadzania powłok z fazy ciekłej, w tym z roztopionych metali i stopów oraz roztworów i zawiesin, a wśród nich:

- osadzanie powłok zanurzeniowych ogniowych,
- osadzanie galwaniczne powłok,
- osadzanie z fazy ciekłej metodą zol-żel,
- osadzanie powłok organicznych z fazy ciekłej,
- osadzanie elektroforetyczne powłok.

Wymienione powłoki zgrupowano w niniejszym rozdziale ze względów formalnych, gdyż nie łączy ich żadna wspólna zasada fizykalna wynikająca z powstawania, lecz jedynie fakt, że powstają z fazy ciekłej, niezależnie od tego, czy powłoki wytwarzane są z udziałem lub bez roztopionych metali i stopów, roztworów lub zawiesin. Uznano, że technologie omówione w tym rozdziale, pomimo istotnego w niektórych przypadkach znaczenia przemysłowego, nie należą w większości do najnowszych rozwiązań technicznych kształtowania struktury i własności warstw wierzchnich materiałów inżynierskich, wobec czego część z nich nie została poddana badaniom foresightowym w fazie typowania technologii najbardziej rozwojowych, zwłaszcza że nie obejmują one kształtowania struktury warstw powierzchniowych lecz jedynie pokrywanie obrabianych przedmiotów.

W wyniku zanurzania pokrywanego przedmiotu metalowego w kąpeli innego roztopionego metalu o relatywnie niskiej temperaturze topnienia uzyskuje się powłoki tegoż właśnie metalu [490], w tym najczęściej cynku i aluminium, a także cyny i ołowiu, nakładanych na stale, żeliwa lub miedź, odpowiednio w procesach cynkowania i aluminiowania oraz cynowania i ołowiowania zanurzeniowego, zwanego często ogniowym, dla zabezpieczenia pokrywanych metali przed korozją elektrochemiczną oraz w niektórych przypadkach ponadto przed korozją chemiczną.

W procesach osadzania galwanotechnicznego powłok na podłoża z różnych metali i ich stopów oraz z materiałów polimerowych są наносzone powłoki elektrolityczne, chemiczne i konwersyjne [369]. Celem tych procesów jest ochrona powlekanych elementów przed korozją,

względy estetyczne, poprawa własności trybologicznych, zwiększenie wymiarów lub zabezpieczenie międzyoperacyjne powierzchni przed dyfuzją [491]. Procesy te, pomimo że najczęściej należą do grupy technologii tradycyjnych, zyskały ostatnio na znaczeniu, ze względu na wzrastające zapotrzebowanie na powłoki o specjalnych własnościach, głównie odpornych na zużycie korozyjne i trybologiczne, jak również z uwagi na znaczną poprawę warunków sterowania tymi procesami.

Osadzanie powłok z fazy ciekłej metodą zol-żel, znaną już od dłuższego czasu, nadal stanowi atrakcyjny i nowoczesny kierunek rozwoju inżynierii materiałowej, w tym przede wszystkim inżynierii powierzchni [492-494]. W porównaniu do technologii CVD i PVD, technologia zol-żel wymaga znacznie mniej skomplikowanych urządzeń, mniejszych nakładów finansowych, a nakładanie warstw nie wymaga wysokiej temperatury, co właśnie decyduje o współczesnej atrakcyjności tej metody.

Pomimo że klasyfikacja powłok organicznych otrzymywanych z fazy ciekłej nie jest jednolita, bezsprzecznie należą do nich farby, lakiery i powłoki polimerowe, stosowane głównie jako powłoki antykorozyjne, chociaż można by również zaliczyć do tej grupy oleje, smary, asfalty i smoły, które jednak nie będą tutaj rozpatrywane ze względu na ich specyfikę i szczególne oddziaływanie na własności powierzchni materiałów inżynierskich, wynikające w większym stopniu z oddziaływania na warunki eksploatacji różnych przedmiotów, a nie bezpośrednio na własności materiałów, z których te przedmioty są wytworzone. Szacuje się, że udział powłok malarskich we wszystkich rodzajach zabezpieczeń korozyjnych wynosi ok. 88% [495], natomiast średnie koszty spowodowane korozją w Polsce stanowią 6-10% produktu krajowego brutto, w krajach Europy Zachodniej udział ten wynosi 1,3-3%, natomiast w skali globalnej stanowi to 2-5% [495].

Proces osadzania elektroforetycznego powłok jest stosowany w odniesieniu do powierzchni materiałów przewodzących prąd elektryczny. W wielu gałęziach przemysłu szerokie zastosowanie znalazły wodne procesy elektroforetyczne, aczkolwiek znane są również procesy z udziałem innych rozpuszczalników, np. w produkcji elementów elektronicznych oraz do wytwarzania powłok ceramicznych. Procesy te wykazują przewagę nad procesami elektrolitycznymi, gdyż unika się wydzielania gazu, który towarzyszy elektrolizie.

W niniejszym rozdziale omówiono ponadto jedyną zaprezentowaną metodę osadzania powłok z fazy stałej. Od połowy lat siedemdziesiątych XX wieku wzrasta znaczenie przemysłowego pokrywania proszkami organicznymi. Z uwagi na wysoki wzrost zanieczyszczenia

środowiska spowodowanego między innymi lotnymi związkami organicznymi VOC w produktach lakierowych, została zatwierdzona Dyrektywa Europejska zakładająca zmniejszenie do 2007 roku emisji rozpuszczalników o 67% w porównaniu do poziomu z 1990 roku. Powłoki uzyskane z farb proszkowych stanowią pośrednią grupę między powłokami malarskimi a powłokami polimerowymi. Nakładane są metodami natrysku elektrostatycznego i fluidyzacyjną.

4.2. Osadzanie powłok zanurzeniowych ogniowych

Powłoki zanurzeniowe ogniowe uzyskuje się w wyniku zanurzania pokrywanego metalu, w którym w warunkach procesu nie zachodzą żadne przemiany, w kąpeli tworzącego powłokę roztopionego metalu o relatywnie niskiej temperaturze topnienia. Dotyczy to najczęściej cynku (temperatura topnienia 419°C) i aluminium (660°C), a także cyny (232°C) i ołowiu (372°C), nakładanych na stale, żeliwa lub miedź, a procesy noszą odpowiednio nazwy: cynkowania, które jest najpowszechniej stosowane i aluminiowania, oraz cynowania i ołowienia zanurzeniowego. Powłoki metalowe wytwarzane ogniowo metodą zanurzeniową generalnie służą zabezpieczeniu pokrywanych metali przed korozją elektrochemiczną oraz w niektórych przypadkach ponadto przed korozją chemiczną. W przypadku nowszych technologii cynkowania lub aluminiowania, dla zapewnienia większej odporności powłok na korozję można zastosować roztopione kąpiele wieloskładnikowych stopów metali.

Do **operacji pokrywania zanurzeniowego** należy obróbka wstępna, topnikowanie, chociaż niektóre technologie cynkowania i aluminiowania zanurzeniowego mogą być także beztopnikowe, nakładanie powłok i obróbka końcowa.

Obróbka wstępna ma na celu mechaniczne usunięcie zanieczyszczeń oraz odtłuszczenie obrabianych przedmiotów w alkalicznej kąpeli, ich trawienie w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych w celu usunięcia produktów korozji i zgorzeliny, aż do uzyskania czystej powierzchni metalu, a w końcowej fazie ich płukanie strumieniem wody. Ciągła obróbka wstępna taśm, drutu i blach polega na ich przeciąganiu przez odpowiednie kąpiele odtłuszczające i trawiące umieszczone w wannach. Z kolei obróbka wstępna odlewów żeliwnych polega na piaskowaniu i następnym oczyszczaniu w strumieniu sprężonego powietrza.

Topnikowanie polega na oczyszczaniu powierzchni obrabianych przedmiotów z pozostałości tlenków i zapobieganiu jej dalszemu utlenianiu, poprawie jej zwilżalności oraz wspomaganie reakcji między powierzchnią stali a roztopionym metalem, w metodzie suchej przez zanurzanie obrabianych przedmiotów w roztworach związków chemicznych lub ich mieszanin,

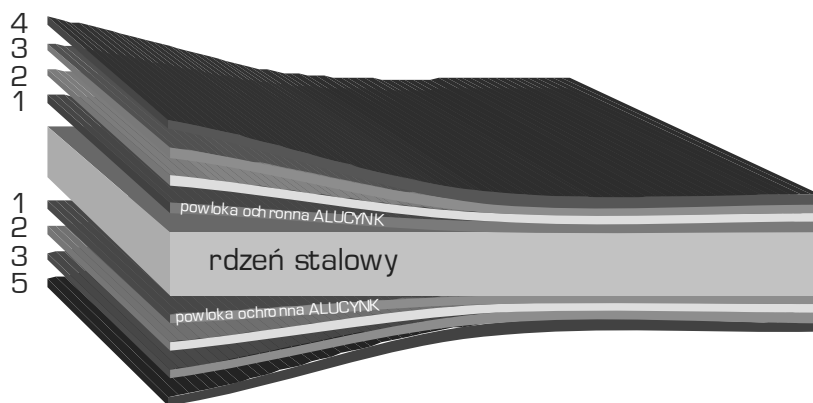
a następnie wyjmowanych i suszonych, a w metodzie mokrej przedmiot obrabiany przechodzi bez suszenia przez spieniony topnik bezpośrednio do kąpeli z roztopionym metalem pokrywającym. Zamiennie mogą być stosowane **metody beztopnikowe**, polegające na wyżarzaniu w atmosferze utleniającej a następnie redukującej lub na oczyszczaniu powierzchni przez śrutowanie i następne zanurzenie w gorącej wodnej emulsji olejowej, które umożliwiają eliminację toksycznych par w trakcie zanurzania obrabianych przedmiotów w roztopionej kąpeli metalowej.

Nakładanie powłok następuje w trakcie zanurzania obrabianych przedmiotów lub przeciągania półproduktów, w postaci taśm, drutu i blach przez stopiony metal, co wymaga dobrej zwilżalności pokrywanego metalu oraz właściwego stanu pokrywanej powierzchni. Zwilżalność powierzchni obrabianego metalu przez stopiony metal pokrywający, decyduje o powstaniu na niej cienkiej warstwy adsorpcyjnej cieczy, natomiast w wyniku dyfuzji reaktywnej powstaje dyfuzyjna warstwa faz międzymetalicznych, gdy średnica atomu ciekłego metalu jest zbliżona do średnicy atomu metalu podłoża, co ma miejsce w przypadku pokrywania stopów przez cynk, aluminium i cynę. Fazy międzymetaliczne zapewniają wymaganą przyczepność powłok do podłoża, lecz z kolei z powodu wysokiej twardości i kruchości oraz przy zbyt dużej grubości mogą powodować złuszczenie się powłoki. Warstwa zewnętrzna o składzie kąpeli pozostaje na warstwie dyfuzyjnej po wyjęciu przedmiotu z kąpeli. Nakładanie powłok następuje metodą ciągłą w przypadku taśm, drutu i blach lub w metodzie jednostkowej poprzez zanurzenie partiami w roztopionej kąpeli metalowej, np. w przypadku drobnych elementów konstrukcji, takich, jak sworznie lub wkręty. Zgarnianie lub zdmuchiwanie nadmiaru cieczy metalowej strumieniem gazu, tuż powyżej miejsca wynurzenia obrabianego przedmiotu z kąpeli zapewnia regulację grubości tej warstwy. W przypadku ołowiu, który nie zwilża powierzchni żelaza ani nie tworzy z nim faz międzymetalicznych, konieczne jest wprowadzenie np. cyny do kąpeli metalowej, zapewniającej zwiększenie zwilżalności.

Obróbka końcowa w wyniku obróbki cieplnej zapewnia ujednoczenie grubości oraz poprawę jakości, wyglądu i gładkości powierzchni nałożonej powłoki.

Cynkowanie zanurzeniowe ogniowe stosuje się do zabezpieczania przed korozją powierzchni elementów konstrukcji budowlanych, drutów, elementów karoserii samochodowych i wyposażenia wnętrza samochodów z blachy i rur stalowych do przesyłania gorącej i zimnej wody i innych elementów narażonych na działanie czynników atmosferycznych, a także podkład pod powłoki malarskie. Blacha ocynkowana służy do pokrywania dachów, produkcji

rynien i osłon fasad. Cynk o niższym potencjale elektrochemicznym od żelaza zapewnia mu ochronę anodową w wyniku samorzutnie przebiegającej reakcji utleniania cynku. Antykorozyjne własności powłok cynkowych są zapewniane przez tworzące się na nich w warunkach eksploatacji warstwy składające się głównie z zasadowego węglanu cynku, a także w wyniku ochrony elektrochemicznej powierzchni. Ogniowa powłoka cynkowa zapewnia ochronę stali przez wiele lat bez konieczności konserwacji, a można przedłużyć jej trwałość i poprawić walory estetyczne obrabianych przedmiotów przez dodatkowe pokrycie ocynkowanej powierzchni powłoką lakierniczą lub malarską w procesach typu duplex. Zabezpieczenie antykorozyjne w systemie duplex stanowi dodatkową ochronę przed korozją oraz umożliwia osiągnięcie zamierzonych efektów kolorystycznych. Powłoka malarska chroni cynk przed utlenianiem i przedłuża jego trwałość, natomiast cynk chroni podłoże stalowe. Jedną z odmian tej metody jest blacha przedstawiona na rysunku 72.



Rysunek 72. Schemat struktury blachy stalowej pokrytej obustronnie czterema różnymi warstwami, produkowanej w japońskiej hucie Yodogawa Steel Works; 1 – powłoka ochronna z alucynku (stop 55% aluminium i 45% cynku), która jest podstawową ochroną antykorozyjną rdzenia stalowego, 2 – powłoka pasywna, umożliwiająca trwałe łączenie się i właściwe przyleganie kolejnych warstw na styku pomiędzy powłokami metalicznymi (powłoka cynkowa lub alucynkowa) a organicznymi (warstwa gruntująca oraz powłoka wierzchnia), 3 – powłoka gruntująca, stanowiąca podkład dla powłoki wierzchniej przez co poprawia jej przyczepność i zapewnia większą jej elastyczność, 4 – wierzchnia powłoka organiczna (kolor, oprócz funkcji ochronnej, gwarantuje odpowiednią twardość oraz zapewnia ostateczny efekt wizualny), 5 – spodnia powłoka lakiernicza, ochronna

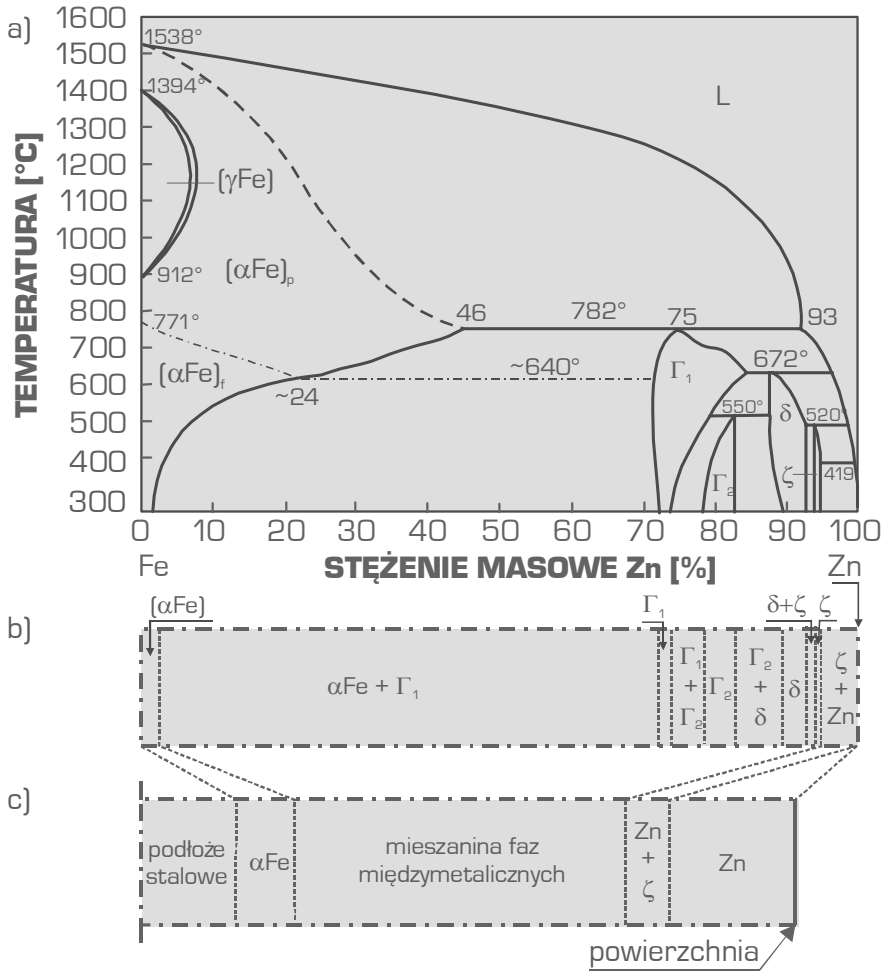
Powłoki antykorozyjne wytrzymałe na uszkodzenia mechaniczne, ścieranie, erozję, obciążenia udarowe, nie wykazujące porowatości, o bardzo dobrej przyczepności do podłoża

uzyskuje się po spełnieniu wymagań dotyczących gatunku stali podłoża, w tym w przypadku ograniczenia stężenia krzemu i fosforu, a także przy zapewnieniu wymaganych cech konstrukcyjnych elementów przeznaczonych do cynkowania. Przy stężeniu 0,03-0,14% P i powyżej 0,25% Si powierzchnia cynkowana ogniowo ma barwę szarą, jest chropowata, nierównomierna i krucha.

Powłoka cynkowa otrzymywana w procesie cynkowania ogniowego ma strukturę warstwową i składa się z faz stopowych, żelazowo-cynkowych (rys. 73) oraz warstwy czystego cynku oraz ma bardzo dobrą przyczepność do podłoża, co ma istotne znaczenie w przypadku elementów stalowych narażonych na znaczne obciążenia powierzchni podczas transportu, montażu i użytkowania, w warunkach których nie wytrzymują powłoki związane adhezyjnie z podłożem. Grubość powłok uzyskiwanych w procesie cynkowania ogniowego wynosi średnio 70-150 μm (tabl. 10). Średnia trwałość powłoki cynkowej wynosi 30-50 lat. Dopóki w tych powłokach jest cynk, zapewnia on ochronę przed korozją, a okres trwałości powłoki zależy od obciążenia korozyjnego środowiska pracy i grubości powłoki (tabl. 11).

Taśmy i blachy stalowe po walcowaniu na zimno, zwinięte w kręgi zgrzewa się z końcem taśmy poprzedniego kręgu w sekcji doprowadzającej linii roboczej, mogą być cynkowane metodą ciągłego cynkowania szeroko rozpowszechnioną w świecie^{*)}, której schemat przedstawiono na rysunku 74. Taśmy stalowe przeznaczone do głębokiego tłoczenia podczas wykonywania elementów nadwozi samochodowych, poddaje się natomiast uprzednio cynkowaniu jednostronnemu metodą zanurzeniową w zamkniętej komorze w atmosferze gazu obojętnego, a cienką warstwę tlenków powstającą po wyjściu z komory, usuwa się przez trawienie elektrochemiczne.

^{*)} Tadeusz Sendzimir (Tadeusz Sędzimir 1894-1989) polski inżynier i wynalazca zwany "Edisonem metalurgii", najbardziej znany z trzech wynalazków: procesu Sendzimira, linii produkcyjnej do ciągłego walcowania blachy na zimno oraz 20-walcowej walcarki planetarnej, Doktor honoris causa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, odznaczony Złotymi Medalami: Amerykańskiego Instytutu Cynkowania za fundamentalne osiągnięcia w sztuce cynkowania, Międzynarodowego Zrzeszenia Galwanizatorów, Brytyjskiego Instytutu Żelaza i Stali im. Bessemiera, Brinella Szwedzkiej Akademii Nauk Technicznych, Bessemiera Instytutu of Materials, Minerals and Mining za innowacje, w 1933 roku w Kostuchnie (obecnie dzielnica Katowic) zbudował cynkownię stosującą pierwszą w świecie linię technologiczną ciągłego wyżarzania i cynkowania blach stalowych na skalę przemysłową; zakład ten po raz pierwszy umożliwił cynkowanie w sposób, który nie generował trujących oparów i wylęgów kwasów: Prezydent Ignacy Mościcki, który był z wykształcenia chemikiem i również wynalazcą, zwiedzając Kostuchnę stwierdził zdziwiony, że "To nie cynkownia, to sanatorium".



Rysunek 73. a) Układ równowagi Fe-Zn, b) struktura fazowa stopów z układu Fe-Zn, c) schemat zmian struktury w warstwy powierzchniowej stali po cynkowaniu; fazy: gamma Γ_1 -Fe₃Zn₁₀ i Γ_2 -Fe₅Zn₂₁, delta δ -FeZn₁₀, dzeta ζ -FeZn₁₃ (według [490])

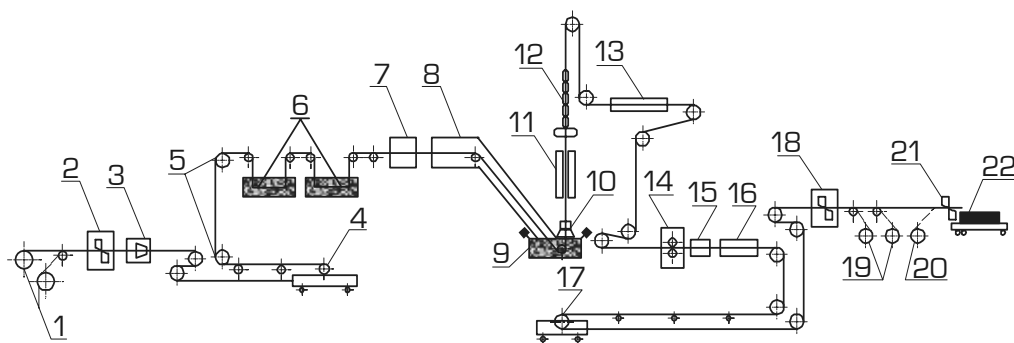
Tablica 10. Minimalne grubości powłok w zależności od grubości obrabianego materiału według PN-EN ISO 1461

Grubość produktu stalowego g, mm	Minimalna średnia grubość powłoki, μ m	Masa odniesiona do powierzchni, g/m ²
> 6	85	610
3-6	70	505
1,5-3	55	395
< 1,5	45	325

Tablica 11. Klasyfikacja powłok cynkowych nanoszonych zamurzeniowo ze względu na odporność na korozję [496]

Kategoria korozyjności PN-EN ISO 14713-1	Typowe środowiska		Roczny ubytek grubości powłoki cynkowej w μm	Ochrona w latach
	wewnątrz	na zewnątrz		
1	2	3	4	5
C1 (bardzo mała)	Ogrzewane budynki z niską wilgotnością oraz znikomym zanieczyszczeniem, np. biura, szkoły, muzea	Sucha lub zimna strefa, atmosfera nieznacznie zanieczyszczona, o bardzo krótkim czasie wilgotności, np. niektóre pustynie, środkowa Arktyka/ Antarktyda	$\leq 0,1$	>100
C2 (mała)	Nieogrzewane budynki ze zmienną temperaturą oraz wilgotnością względną. Niska częstotliwość kondensacji oraz niski udział zanieczyszczeń, np. magazyny, hale sportowe	Strefa umiarkowana, atmosfera z niskim stężeniem zanieczyszczeń ($\text{SO}_2 < 5\mu\text{g}/\text{m}^3$), np. obszary wiejskie, małe miasta. Sucha lub zimna strefa, atmosfera o krótkim czasie wilgotności, np. pustynie, obszary subarktyczne	> 0,1 do 0,7	100
C3 (średnia)	Pomieszczenia z umiarkowaną częstotliwością kondensacji i umiarkowanym udziałem zanieczyszczeń z procesów produkcyjnych, np. zakłady spożywcze, fabryki, pralnie, browary, mleczarnie	Strefa umiarkowana, atmosfera o średnim zanieczyszczeniu ($\text{SO}_2: 5\mu\text{g}/\text{m}^3$ do $30\mu\text{g}/\text{m}^3$) lub nieznacznym wpływie chlorków, np. obszary miejskie, obszary przybrzeżne o niskim udziale chlorków, strefy podzwrotnikowe i zwrotnikowe z atmosferą nieznacznie zanieczyszczoną	> 0,7 do 2	30-100
C4 (duża)	Pomieszczenia z wysoką częstotliwością kondensacji i o wysokim udziale zanieczyszczeń z procesów produkcyjnych, np. przemysłowe fabryki, baseny pływackie	Strefa umiarkowana, atmosfera o wysokim zanieczyszczeniu ($\text{SO}_2 : 30\mu\text{g}/\text{m}^3$ do $90\mu\text{g}/\text{m}^3$) lub znacznym wpływie chlorków, np. zanieczyszczone obszary miejskie, obszary przemysłowe, obszary przybrzeżne bez zasolenia, narażenie na silny wpływ odmrażania soli, strefy podzwrotnikowe i zwrotnikowe z atmosferą średnio zanieczyszczoną	> 2 do 4	17-30

1	2	3	4	5
C5 (bardzo duża)	Pomieszczenia z bardzo dużą częstotliwością kondensacji i/lub z wysokim udziałem zanieczyszczeń z procesów produkcyjnych, np. kopalnie, grotty dla celów przemysłowych, niewentylowane pomieszczenia w strefach podzwrotnikowych i zwrotnikowych.	Strefy umiarkowane i zwrotnikowe, atmosfera o dużym zanieczyszczeniu (SO_2 : $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i/lub istotnym wpływie chlorków, np. obszary przemysłowe, obszary przybrzeżne, chronione miejsca na wybrzeżu	> 4 do 8	8-17
CX (największa)	Pomieszczenia z prawie ciągłą kondensacją lub bardzo długimi okresami narażenia na wpływy największej wilgotności i/lub z wysokim udziałem zanieczyszczeń z procesów produkcyjnych, np. niewentylowane pomieszczenia w wilgotnych strefach zwrotnikowych z wnikiem zewnętrznymi zanieczyszczeń łącznie z chlorkami w powietrzu i korozją stymulowaną cząstkami stałymi	Strefy podzwrotnikowe i zwrotnikowe (o bardzo długim czasie wilgotności), atmosfera o bardzo dużym zanieczyszczeniu (SO_2 : $> 250 \mu\text{g}/\text{m}^3$), łącznie z towarzyszącymi i wytwarzanymi zanieczyszczeniami i/lub silnym wpływem chlorków, np. największe obszary przemysłowe, obszary przybrzeżne ze sporadycznym kontaktem solanki	> 8 do 25	3-9



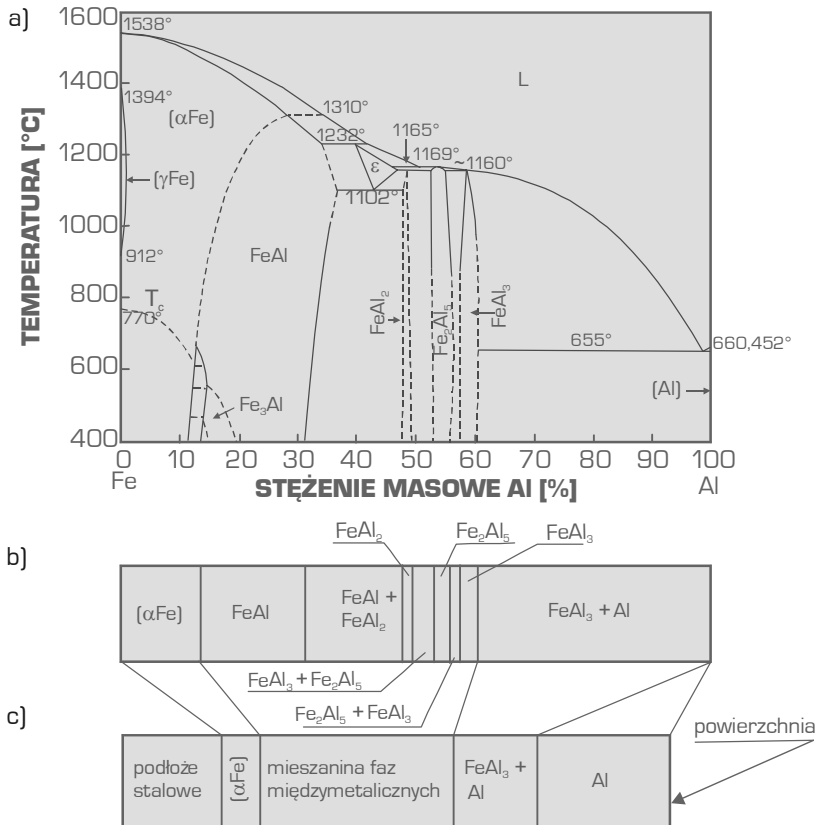
Rysunek 74. Schemat linii ciągłego cynkowania zanurzeniowego [490]; 1 i 20 – rozwijarki, 2 i 21 – nożyce, 3 – zgrzewarka, 4, 17 – wózki pętlowe, 5 – rolki kierujące, 6 – urządzenie do chemicznego przygotowania powierzchni, 7 – piec redukcyjny, 8 – piec do wyżarzania, 9 – wanna, 10 – dysze do regulacji grubości powłoki cynku, 11 – piec typu „Galvannealing” (wytwarzanie warstwy stopowej), 12 – urządzenie do wyżarzania, 13 – chłodnia, 14 – wygładzarka, 15 – prostownica naciągowa, 16 – urządzenie do pasywacji, 18 – nożyce gilotynowe, 19 – zwijarka, 22 – urządzenie pakujące

Powłoki zanurzeniowe cynkowe mogą być nakładane w kąpielach wieloskładnikowych, znanych m.in. pod handlowymi nazwami Galman i Superzink, oprócz cynku zawierających aluminium w stężeniu 0,005-0,02% dodawanego w celu wyblyszczania powierzchni powłoki w wyniku powstawania ciągłej warstwy Al_2O_3 na powierzchni powłoki, lub w stężeniu 0,1-0,3% dodawanego w celu tworzenia warstwy blokującej fazy $Fe_2Al_5(Zn)$, hamującej wzrost kruchych faz międzymetalicznych Fe-Zn na granicy rozdziału podłoże-powłoka. Powłoki typu Galfan o ok. trzykrotnie wyższej odporności korozyjnej i lepszych własnościach plastycznych od tradycyjnych powłok cynkowych, wytwarza się głównie metodą ciągłą, a zawierają one warstwę zewnętrzną o strukturze eutektycznej i bardzo cienką warstwę dyfuzyjną złożoną z zawierających ok. 50% aluminium faz międzymetalicznych Al-Zn-Fe, w miarę rozwoju korozji hamujących jej dalszy przebieg przez tworzenie nierozpuszczalnych produktów korozji. Powłoki te mogą być malowane farbami termoutwardzalnymi, epoksydowymi, poliuretanowymi oraz schnącymi na powietrzu. Powłoki typu Galfan znalazły zastosowanie m.in. na rury o małej średnicy do układów paliwowych, hamulcowych i chłodniczych, druty i siatki ogrodzeniowe np. przy autostradach, oraz na liny np. okrętowe, kopalniane i w barierach drogowych.

Aluminiowanie zanurzeniowe polega na nanoszeniu powłok czystego aluminium lub stopu Al z 8-11% Si na elementach ze stali, staliwa lub żeliwa, a narażonych na oddziaływanie temperatury do 900°C, a okresowo nawet do 1100°C lub na korozję w wodzie, atmosferach przemysłowych lub gazach spalinowych. Krzem zawarty w warstwie aluminidków zapewnia dobrą głębokotłoczność stali, dzięki małej grubości warstwy fazy międzymetalicznej Fe-Al (rys. 75). Z kolei powstanie cienkiej warstwy fazy Fe-Al-Si, powoduje dobre przyleganie powłoki do podłoża. O odporności na korozję powłok aluminiowych nanoszonych ogniowo decyduje warstwa pasywna na powierzchni powłoki, która w środowisku wodnym wykazuje potencjał elektrochemiczny jak żelazo lub wyższy, wobec czego powłoka ta nie zapewnia ochrony przed korozją wżerową stali w przypadku odsłonięcia podłoża. Warstwa dyfuzyjna cechuje się wyższym potencjałem elektrochemicznym niż aluminium, wobec czego nieciągłości w zewnętrznej warstwie powłoki są związane wyłącznie z korozją tej właśnie warstwy. W środowisku wody morskiej powłoki aluminiowe są anodowymi względem podłoża, gdyż ich potencjał elektrochemiczny jest niższy od potencjału stali, a zewnętrzna warstwa pasywna jest nietrwała w środowisku chlorków. W przypadku stali niestopowych powłoki aluminiowe zapewniają własności żaroodporne do 600°C, jednak po wyżarzaniu w 800°C powłoki

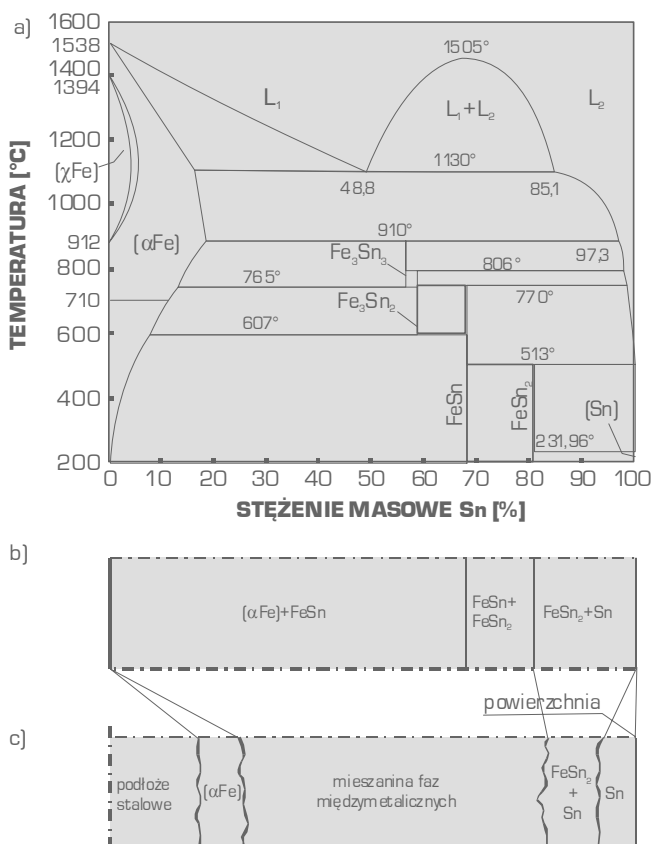
własności te zapewniają do 900°C, a po wyżarzaniu w 1100°C wykazują żaroodporność nawet powyżej 900°C. Powłoki aluminiowane poprawiają także żaroodporność stali żaroodpornych i umożliwiają ich zastosowanie w ośrodkach zawierających siarkę.

Aluminiowanie zanurzeniowe wykonuje się w sposób zbliżony do cynkowania na ciągłych liniach roboczych. Podobnie jak cynkowanie zanurzeniowe, aluminiowanie odbywa się także w kąpielach wieloskładnikowych m.in. w procesach Galvalume, Aluzink i Aluzan. W kąpeli występuje 55% Al, 1,6% Si i reszta Zn, a temperatura procesu jest o ok. 100°C niższa od temperatury aluminiowania zanurzeniowego metodą ciągłą. Powłoki te wykazują bardzo dobrą odporność korozyjną, a dodatkowo pokryte w procesie chromianowania są dobrym podłożem pod powłoki organiczne. Najczęściej są stosowane z powłokami organicznymi jako pokrycia dachów, osłony i ściany zewnętrzne w budownictwie.



Rysunek 75. a) Układ równowagi Fe-Al, b) struktura fazowa stopów z układu Fe-Al, c) schemat zmian struktury w warstwie powierzchniowej stali po aluminiowaniu zanurzeniowym (według [490])

Cynowanie zanurzeniowe zapewnia uzyskanie powłok ochronnych na elementach ze stali, żeliwa, miedzi i jej stopów, stosowanych w maszynach i urządzeniach transportowych, w przemyśle elektrotechnicznym i elektronicznym dla ułatwienia lutowania oraz do przechowywania żywności, ponieważ cyna jest metalem nietoksycznym i nie powoduje niepożądanych przemian produktów żywnościowych, a także umożliwia wytworzenie warstw wstępnych ułatwiających związanie z podłożem powłok metalowych, niezwilżających i nietworzących faz międzymetalicznych. Cyna stanowi powłokę katodową, a więc korozji wżerowej ulega podłoże w przypadku wystąpienia nieszczelności w powłoce. Odwrotnie jest na miedzi, gdyż cyna stanowi tu powłokę anodową. Powłoka cynowa na stali jest dwuwarstwowa: na zewnątrz występuje roztwór stały żelaza w cynie, a w warstwie wewnętrznej bezpośrednio przylegającej do podłoża, występują fazy międzymetaliczne FeSn i FeSn₂ (rys. 76).



Rysunek 76. a) Układ równowagi Fe-Sn, b) struktura fazowa stopów w temperaturze otoczenia, c) schemat zmian struktury w warstwie powierzchniowej stali po cynowaniu (według [490])

Ołowiowanie zanurzeniowe polega na wytwarzaniu warstw z ołowiu i jego stopów na produktach stalowych w procesie pokrywania przez zanurzenie przedmiotów w dwuwarstwowej kąpeli, której górną warstwę stanowi kąpiel aluminium lub jego stopów, natomiast dolną warstwę kąpiel ołowiu lub jego stopów. Produkty są zanurzane w dwuwarstwowej kąpeli ruchem dwustopniowym i następnie wynurzone z dolnej warstwy kąpeli ołowiu poprzez przeciąganie ich przez warstwę aluminium. Jest stosowane dla zabezpieczenia przed korozją powierzchni drobnych produktów o małych wymiarach. W przypadku produktów o dużych wymiarach zastosowanie może znaleźć metoda nakładania warstwy ołowiu na powierzchnię produktu przy użyciu ołowiu lub jego stopów w postaci sproszkowanej [497].

4.3. Osadzanie galwaniczne powłok

Celem nanoszenia **powłok galwanicznych** jest ochrona przed korozją, względy estetyczne, poprawa własności trybologicznych, zwiększenie wymiarów lub zabezpieczenie międzyoperacyjne powierzchni przed dyfuzją (tabl. 12) [491].

W tablicy 13 porównano twardości powłok metalowych nanoszonych galwanicznie z metalami wytworzonymi w postaci produktów hutniczych w stanie wyżarzonym lub walcowanym [491].

Powłoki galwaniczne są nanoszone w procesach galwanicznych na podłoża z różnych metali i ich stopów oraz materiałów polimerowych jako [369]:

- **elektrolityczne** w procesie elektrolizy, przy zastosowaniu zewnętrznego źródła prądu elektrycznego,
- **chemiczne** bezprądowo w wyniku reakcji chemicznych,
- **konwersyjne** elektrochemicznie lub chemicznie, składające się ze związków metali podłoża.

Najczęściej stosowana technologia **elektrolitycznego osadzania powłok** oparta jest ona na procesie elektrolizy (rys. 77), podczas którego w wyniku połączenia z elektrodami zanurzonymi w elektrolicie, w którym nośnikami ładunków elektrycznych mogą być zarówno jony dodatnie – kationy, jak i jony ujemne – aniony, następuje wymuszony poprzez zewnętrzne źródło prądu stałego ruch ładunków elektrycznych. Istota tej technologii polega na reakcji elektrochemicznej redukcji jonów metalu z wodnego roztworu elektrolitu w celu wytworzenia powłok na powierzchni pokrywanego przedmiotu, który jest najczęściej katodą, gdy jako

Tablica 12. Ważniejsze zastosowania powłok galwanicznych (według T. Burakowskiego [491])

Przeznaczenie powłoki	Cel nanoszenia powłoki	Metal powłoki	Grubość powłoki, μm
Ochronne	ochrona przed korozją, głównie stali	Zn, Cd, Pb, Sn	5-30
Dekoracyjno-ochronne	ochrona przed korozją stali	Ni-Cr, Cu-Ni-Cr	>25-30
	ochrona przed korozją miedzi	Ni-Cr	
	ochrona przed korozją cynku	Cu-Ni-Cr	
Dekoracyjne	nadawanie połysku, barwy, odporność na pokrywanie się nalotem	Cu, Au, Rh, Pd, Pt, Ag, Ni	0,25-3
Poprawa własności trybologicznych	zmniejszenie zużycia trybologicznego	Cr, Fe	do 100 (500)
	zmniejszenie współczynnika tarcia	Ag, Pb, In, Cr (porowate)	500-1000
Zwiększenie wymiarów	regeneracja zużytych elementów	Fe, Ni, Cr, Cu	do 1000
Międzyoperacyjne zabezpieczenie powierzchni przez dyfuzją	zabezpieczenie przed nawęglaniem	Cu	30-50
	zabezpieczenie przed azotowaniem	Sn	10-25
	zabezpieczenie przed węgloazotowaniem	stop Cu-Sn	10-40

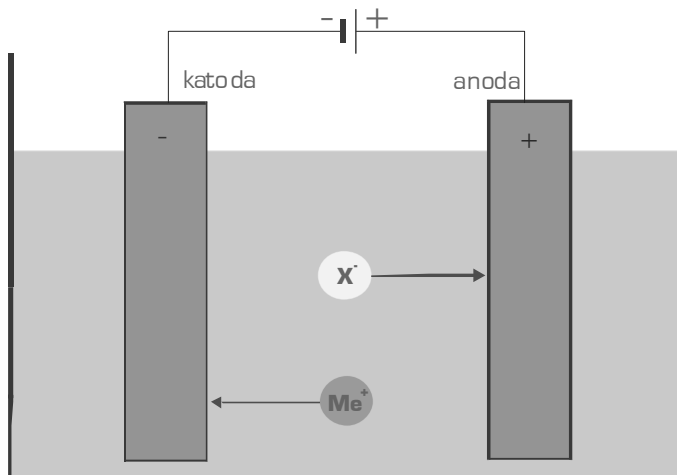
anodę stosuje się w większości przypadków metal lub stop wydzielany na katodzie lub materiał obojętny.

Powłoki elektrolityczne mogą być nanoszone metodą **kąpielową**. Osadzanie elektrolityczne powłok wykonuje się w wannach wypełnionych kąpielami galwanicznymi, które najczęściej stanowią kompozycję złożoną z soli podstawowych oraz substancji dodatkowych, wpływających na własności otrzymywanych powłok. Kąpiel przeznaczona do pokrywania materiałów polimerowych zapewnia gładkość, połysk i dobrą przyczepność nanoszonych powłok. Jakość uzyskiwanych powłok zależy od rodzaju kąpeli galwanicznej, w tym jej wgłębności, zdolności krycia i mikrowygładzania [498,499] oraz od warunków napięciowo-prądowych procesu (napięcie, gęstość prądu), temperatury i warunków hydrodynamicznych decydujących o szybkości procesów dyfuzyjnych (cyrkulacja roztworu, mieszanie), umożliwiając sterowanie składem, grubością i strukturą krystaliczną nanoszonych powłok. Należy ograniczać stosowanie

Tablica 13. Porównanie twardości powłok metalowych nanoszonych galwanicznie z metalami wytworzonymi w postaci produktów hutniczych w stanie wyżarzonym lub walcowanym [491]

Metal	Twardość, HV10		Krotność wzrostu twardości powłoki w stosunku do metalu otrzymanego hutniczo
	metal wyżarzonego lub walcowanego	powłoki galwanicznej	
Zn	35	40-60	1,1-1,7
Cd	16	12-60	0,75-3,75
Cu	35	60-80 (z elektrolitów kwaśnych)	1,7-2,3
		60-120 (z elektrolitów cyjankowych)	1,7-3,4
Sn	40	12-30	0,3-0,75
Pb	4-7	8-122	2-0,5
Ni	80-120	140-160 (z elektrolitów gorących)	1,75-1,33
		300-500 (z elektrolitów zimnych)	3,75-4,2
		650-900 (powłoka chemiczna)	8,1-7,5
		500-550 (z dodatkami blaskotwórczymi)	5-8,6
Cr	do 70	460-600 matowa	10,7-18,2
		750-1280 twarda	10,7-20
		750-1400 bardzo twarda – ultradźwięki	2,4-5,6
Ag	25	60-140	2,2-3,2
Au	18,5	40-80	
		(100-130)	
Pd	–	250-400	–
Rh	146	500-800	3,4-5,5
		(600-650)	
Ru	–	800-900	–
Fe	do 60	45-700	7,5-11,7
		(80-300)	
Pt	–	600-650	–
Ag	–	60-160	–

środków chemicznych szkodliwych i rakotwórczych, zwłaszcza związków chromu (VI) [500], a toksyczne związki kadmu i rtęci zostały już wcześniej wyeliminowane. Związki toksyczne zastępuje się roztworami znacznie bezpieczniejszymi na bazie cytrynianów [491].



Rysunek 77. Schemat elektrolizy

Powłoki elektrolityczne **tamponowe** są nanoszone z użyciem tamponu lub szczotki nasączonych elektrolitem i pozostających w kontakcie elektrycznym z elektrodą na obrabianym przedmiocie lub jego fragmentach, które stanowią drugą elektrodę.

Elektrolityczne powłoki ze stopów galwanicznych mogą charakteryzować się [501]:

- własnościami związanymi ze składem chemicznym i strukturą osadzanego stopu, takimi jak mikrotwardość, naprężenia własne, plastyczność i połysk, przewodnictwo elektryczne i magnetyczne,
- pożądanymi własnościami których nie wykazują powłoki z metali składowych lub też stopy wytwarzane metodą metalurgiczną, w tym m.in. cieplnymi lub magnetycznymi, wynikającymi z drobnoziarnistej, jednorodnej struktury stopów galwanicznych,
- lepszą, a w wielu przypadkach dużo lepszą odpornością na korozję niż powłoki z poszczególnych metali wchodzących w skład stopu,
- możliwością uzyskiwania pośredniej barwy powłoki elektrolitycznej ze stopu dwuskładnikowego, w stosunku do zabarwienia poszczególnych metali,
- łatwością otrzymywania stopów metali różniących się znacznie temperaturą topnienia jak np. Cu-Cd, Ni-Sn, Ni-W,
- niższymi kosztami wytwarzania przez zastosowanie tańszego składnika stopowego lub zastąpienie powłoki z droższego metalu bardziej pospolitymi składnikami stopowymi z zachowaniem wymaganych własności.

W tablicy 14 zestawiono przykłady powłok galwanicznych, ich własności i zastosowań na podstawie danych zaczerpniętych z [501]. Cyfry po symbolu chemicznym danego składnika oznaczają jego stężenie masowe w stopie w %.

Tablica 14. Zestawienie przykładów powłok galwanicznych, ich własności i/lub zastosowań (opracowano według danych zaczerpniętych z [501])

Stop pierwiastka	Skład powłoki	Charakterystyka własności i/lub zastosowań
Sn	Sn5-15/Pb95-85	Dobra odporność korozyjna, także na czynniki chemiczne utleniające, dobre własności smarne; stosowane do produkcji łożysk ślizgowych, pokrywania taśmy stalowej, osłonek przewodów elektrycznych, do zabezpieczania elementów hydraulicznych, budowlanych
	Sn45-85/Pb55-35	Dobra odporność korozyjna, częściowa na kwasy, ciągliwe, dobre własności smarne, dobra podatność na lutowanie; stosowane do pokrywania elementów elektronicznych, samochodowych, obwodów drukowanych, łożysk ślizgowych, styków
	Sn65-80/Ni35-20 (5-25 μm)	Dobra odporność korozyjna w atmosferze wilgotnej, odporność na plamistość, wysoka twardość 300-500 HV, dobra podatność na lutowanie, wysoka odporność na zużycie ściernie; stosowane jako powłoki dekoracyjne na produkty jubilerskie, sprzęty użytku domowego, produktów stykających się z produktami spożywczymi, elementów elektronicznych
Zn	Zn86-88/Ni14-12 (5-20 μm)	Odporność korozyjna 3-6 krotnie lepsza od powłok z czystego Zn, także w atmosferze wilgotnej; ochrona katodowa stali, podatne na chromianowanie, dobra odporność na zużycie ściernie, zgrzewalne; stosowane na blachy karoseryjne, elementy budowlane, armaturę w przemyśle naftowym i gazowym, w przemyśle samochodowym, maszynowym, przewody paliwowe, hamulcowe
	Zn/Co0,2-0,8 (5-10 μm)	Odporność korozyjna 2-3 krotnie lepsza od powłok czystego Zn, plastyczne, odporne na zużycie ściernie, zgrzewalne; stosowane na blachy karoseryjne i osprzęt samochodowy
	Zn70-90/Fe10-30 (8-30 μm)	Odporność korozyjna 3-5 krotnie lepsza od powłok czystego Zn, zgrzewalne, dobrze podatne na chromianowanie; stosowane w przemyśle maszynowym, samochodowym np. do pokrywania świec silnikowych
Cu	Cu55-60/Sn45-40	Dwufazowy, odporny na plamistość i działanie kwaśnych produktów spożywczych, ograniczona podatność na lutowanie, twardość 400-500 HV; stosowany jako pokrycia dekoracyjne w jubilerstwie, jako substytut powłok niklowych, do pokrywania armatury hydraulicznej, jako warstwy regeneracyjne
	Cu70-95/Cd30-5	O stężeniu 5% Cd bardzo dobre własności smarne, a o stężeniu 30% Cd bardzo dobra odporność korozyjna. Stosowane do wyrobu łożysk ślizgowych w silnikach samolotowych i dieslowskich

Stop pier-wiastka	Skład powłoki	Charakterystyka własności i/lub zastosowań
Cu	Cu80-90/Sn20-10	Jednofazowe, plastyczne, twardość 320-350 HV, powyżej 10 µm, szczelne, dobra odporność na zużycie ściernie, zwłaszcza tarcie ślizgowe; stosowane jako powłoki dekoracyjne do wykańczania lamp oświetleniowych, galanterii metalowej, okuć meblowych, do zabezpieczania niektórych elementów hydraulicznych, łożysk ślizgowych
	Cu60-80/Zn40-20	Ograniczona odporność na korozję, podatny na plamistość, dobra przyczepność do gumy wulkanizowanej, ograniczona podatność na lutowanie, twardość 200-300 HV; stosowane jako powłoki dekoracyjne na produkty oświetleniowe, okucia meblowe, jako podwarstwa pod wulkanizowaną gumę w amortyzatorach i na stalowych wzmocnieniach opon samochodowych
	Cu55/Sn30/Zn15	Twardość zbliżona do powłok chromowych, na podwarstwie Ni dobra ochrona korozyjna stali, dobra lutowalność i odporność na plamistość, mała rezystancja elektryczną na powłoki drobnych detali mechaniki precyzyjnej, w technice biurowej, styków i kontaktów elektrycznych
	Cu77/Ni15/Sn8	Struktura spinoidalna, plastyczne, odporne na podwyższone temperatury; stosowane jako powłoki łącz stykowych w elektrotechnice
Ni	Ni95-5/Fe5-95	O stężeniu 10-30% Fe stosowane jako błyszczące, dekoracyjne powłoki o dobrej plastyczności i zadawalającej odporności korozyjnej; o stężeniu 15-25% Fe mają dobre własności magnetyczne, dobrą odporność erozyjną, abrazyjną i kawitacyjną, wykazują stabilność w podwyższonej temperaturze, twardość HV 550-700; stosowane jako nośniki pamięci magnetycznych, warstwy regeneracyjne, do wytwarzania elementów metodą galwanoplastyczną – formy do tłoczenia materiałów polimerowych, gumy i szkła
	Ni95-5/Co5-95	Dobra odporność korozyjna, wysoka twardość 400-500 HV, dobra odporność na zużycie abrazyjne, żarowytrzymałe, dobre własności magnetyczne; stosowane jako powłoki dekoracyjne, jako nośniki magnetyczne, do pokrywania mocno obciążonych elementów w przemyśle maszynowym i samochodowym, na elementy wytwarzane metodą galwanoplastyczną
	Ni98-86/P2-14	Dobra odporność korozyjna, powyżej 8% P struktura amorficzna, dobra odporność na zużycie ściernie, twardość 400-800 HV stosowane na powłoki zestyków w elektrotechnice, produktów w przemyśle maszynowym narażonych na duże zużycie ściernie
	Ni98-65/W2-35	Dobra odporność korozyjna, wysoka odporność na zużycie ściernie, twardość po nałożeniu 400-500 HV, a po obróbce cieplnej 700-800 HV, żarowytrzymałość; stosowane jako substytut powłok chromowych w przemyśle tekstylnym, maszynowym, jako powłoki stempli do prasowania szklanych ekranów TVC, do produkcji detali metodą galwanoplastyki

Stop pierwiastka	Skład powłoki	Charakterystyka własności i/lub zastosowań
Ni	Ni96-99/P4-1 (5-25 μm)	Drobnokrystaliczna struktura, małe naprężenia własne, twardość po nałożeniu do 800 HV, podatność na lutowanie i zgrzewalność optymalna przy stężeniu 4-8% P, dobre przewodnictwo elektryczne, odporność na alkalia i czynniki atmosferyczne; stosowane wszechstronnie stosowane w przemyśle maszynowym, elektrotechnicznym, elektrycznym i komputerowym np. jako nośniki magnetyczne dysków komputerowych
	Ni91-95/P9-5 (20-50 μm)	Struktura amorficzna przed, a krystaliczna – po obróbce cieplnej, niskie naprężenia ściskające, twardość po nałożeniu 500-600 HV, a po obróbce cieplnej 1000-1100 HV, odporność korozyjna na czynniki organiczne i nieorganiczne, poza utleniającymi, dobra odporność na zużycie ściernie; stosowane szeroko na elementy pracujące w średnich warunkach korozyjnych, jako warstwy przeciwścierne na stali kwasoodpornej, aluminium, miedzi i tytanie
	Ni86-90/P14-10 (5-100 μm)	Struktura amorficzna, naprężenia ściskające, twardość po nałożeniu 500-600 HV, a po obróbce cieplnej 1100 HV, wysoka odporność korozyjna, abrazyjna, erozyjna i kawitacyjna, dobra przewodność elektryczna; stosowane w przemyśle maszynowym, budowlanym, tekstylnym, elektrotechnicznym na elementy pracujące w ciężkich warunkach korozyjnych, do pokrywania materiałów polimerowych, jak i form do ich prasowania
	Ni94,0-99,9/ /B6,0-0,1	Struktura mieszana amorficzno-krystaliczna, bardzo dobra odporność na zużycie ściernie, twardość 650-700 HV po nałożeniu, a po obróbce cieplnej 1000-1100 HV, dobra podatność na lutowanie, słabsza od powłok NiP odporność korozyjna; stosowane w elektronice, przemyśle maszynowym, do pokrywania form szklarskich
	Ni/P/SiC20%obj. (5-100 μm)	Wysoka odporność korozyjna i chemiczna, bardzo dobra odporność abrazyjna, twardość po nałożeniu 500 HV, a po obróbce cieplnej 1400 HV; stosowane do wyrobu narzędzi stomatologicznych, pokrycia elementów silników spalinowych, armatury hydraulicznej, walców poligraficznych, znajdują również zastosowanie w przemyśle budowlanym, tekstylnym i naftowym
	Ni/P/PTFE20%obj. (5-50 μm)	Wysoka odporność korozyjna, dobre własności smarne – współczynnik tarcia 0,1-0,2, twardość po nałożeniu 300 HV, a po obróbce cieplnej 500 HV; stosowane na elementy hydrauliki, pneumatyki, poligrafii, jako pokrycia form do tłoczenia materiałów polimerowych i gumy
Co	Co80-70/W20-30	Dobra odporność korozyjna, twardość po nałożeniu 400-500 HV a po obróbce cieplnej 800-1000 HV, wysoka odporność na zużycie ściernie, żarowytrzymałość; stosowane jako pokrycia zestyków w przekaźnikach i przełącznikach na duże moce, do pokrywania elementów w przemyśle kosmicznym i lotniczym

Stop pier-wiastka	Skład powłoki	Charakterystyka własności i/lub zastosowań
Ag	Ag96-99,9/Sb4-0,1	Znacznie wyższa od powłok srebrnych twardość i odporność na zużycie ściernie; stosowane jako powłoki ochronno-dekoracyjne, w technice do pokrywania styków i kontaktów elektrycznych
	Ag96-99,9/Sb4-0,1	Znacznie wyższa od powłok z czystego Ag twardość i odporność na zużycie ściernie; stosowane jako powłoki ochronno-dekoracyjne, do pokrywania styków i kontaktów elektrycznych
Au	Au65-99/Ag35-1 (0,1-200 μm)	Dobra odporność korozyjna, twardość 170-220 HV, odporność na działanie wysokiej temperatury; stosowane jako pokrycia dekoracyjne produktów jubilerskich, armatury sanitarnej, do pokrywania styków i kontaktów elektrycznych, do wytwarzania produktów jubilerskich metodą galwanoplastyki
	Au55-98/Cu2-45 (0,1-8 μm)	Słaba odporność korozyjna, twardość 180-220 HV; stosowane jako powłoki dekoracyjne do pokrywania produktów jubilerskich
	Au67-78/ /Cu16-29/Cd3-10 (0,1-200 μm)	Wysoka twardość 300-400 HV i odporność na zużycie ściernie; stosowane jako pokrycia ochronno-dekoracyjne, do pokrywania elementów układów elektronicznych narażonych na ścieranie, do wytwarzania ozdób jubilerskich metodą galwanoplastyki
	Au99-99,1/ /Ni(Co,Fe)1-0,1 (0,1-10 μm)	Dobra odporność korozyjna i na zużycie ściernie, twardość 140-200 HV; stosowane jako powłoki ochronno-dekoracyjne, do pokrywania elementów układów elektronicznych narażonych na ścieranie
Pd	Pd75-80/Ni25-20	Dobra odporność korozyjna i na zużycie ściernie, mała rezystancja przejścia; stosowane na pokrycia styków i kontaktów elektrycznych dla zmniejszenia grubości warstwy Au lub Rh

Twardość powłok nanoszonych elektrolitycznie jest zawarta w relatywnie szerokim przedziale i różni się nawet kilkakrotnie dla powłok tego samego rodzaju, głównie ze względu na różny stopień nawodorowania, różną orientację oraz zróżnicowanie orientacji krystalograficznej oraz udziału zanieczyszczeń, jak również jest zwykle większa, nawet do 20 razy, w porównaniu z tymi samymi metalami, które stanowią powłokę, lecz wytworzonymi w procesach hutniczych i przetwórstwa metali. W tablicy 13 porównano twardość powłok metalowych nanoszonych galwanicznie z metalami wytworzonymi w postaci produktów hutniczych w stanie wyżarzonym lub walcowanym [491]. Nanoszeniu galwanicznemu i uprzedniemu trawieniu elektrolitycznemu towarzyszy wydzielanie się wodoru z elektrolitu, które wpływa zarówno na nawodorowanie podłoża, jak i powłoki, prowadzące do obniżenia ich własności wytrzymałościowych i plastycznych, a oddziaływanie tlenu i azotu powoduje

kruchość powłok. Wodór z podłoża i powłok elektrolitycznych, zwłaszcza chromowych, kadmowych i cynkowych, można usunąć przez wyżarzanie w 140-230°C w czasie do 3 godzin, chociaż obróbka cieplna nie jest potrzebna np. w przypadku kadmowania i cynkowania elektrolitycznego.

Twardość powłok nanoszonych elektrolitycznie jest odwrotnie proporcjonalna do plastyczności. Naprężenia własne powstają w powłokach w wyniku różnych współczynników temperaturowych rozszerzalności materiału powłoki i warstwy wierzchniej materiału podłoża oraz w wyniku znacznego zdefektowania struktury materiału powłoki. W powłokach cieńszych zwykle występują naprężenia większe, prowadzące nawet do pęknięcia lub odwarstwiania powłok, a w powłokach grubszych naprężenia nie są tak duże. W celu zmniejszenia naprężeń stosuje się powłoki elektrolityczne wielowarstwowe [369,499].

W przypadku powłok elektrolitycznych naprężenia własne zależą od rodzaju elektrolitu, stężenia jonów wodorowych (pH), stężenia składników, gęstości prądu i temperatury elektrolitu, rodzaju i stężeń zanieczyszczeń [491]. Na wzrost naprężeń własnych w istotny sposób wpływają substancje blaskotwórcze, a dodatek sacharyny lub innych organicznych związków siarki zmniejsza naprężenia rozciągające [502,503]. Bez stosowania dodatków blaskotwórczych w powłokach: niklowych, kadmowych, żelazowych, palladowych, manganowych, chromowych, powstają naprężenia rozciągające, a w powłokach cynkowych i kadmowych – ściskające. Bardzo duże naprężenia własne, właściwe dla powłok chromowych, rodowych i niektórych stopowych, mogą się rozładowywać samorzutnie, co objawia się pęknięciami lub siatką pęknięć, odwarstwieniami i powstawaniem pęcherzy [499]. Powłoki o dużych naprężeniach rozciągających, np. chromowe lub niklowe, wywierają antagonistyczny wpływ na niektóre własności mechaniczne podłoża [491], zwłaszcza na wytrzymałość zmęczeniową, która z tego powodu może zmniejszyć się aż o 20-70%. Naprężenia ściskające w powłokach nie wykazują większego wpływu na wytrzymałość zmęczeniową [504] i mogą obniżyć odporność korozyjną [491]. Powłoki elektrolityczne z metali o niskiej temperaturze topnienia (ołów, kadm, cynk) oraz o dużej plastyczności w temperaturze otoczenia (aluminium, srebro, złoto, miedź) wykazują małe naprężenia własne i występuje w nich samorzutna relaksacja [504].

Pomimo wymienionych uprzednio ograniczeń osadzanie elektrolityczne jest nadal często stosowane w przypadku pokrywania powłokami metali i ich stopów, powierzchni materiałów metalowych oraz materiałów polimerowych [505-507].

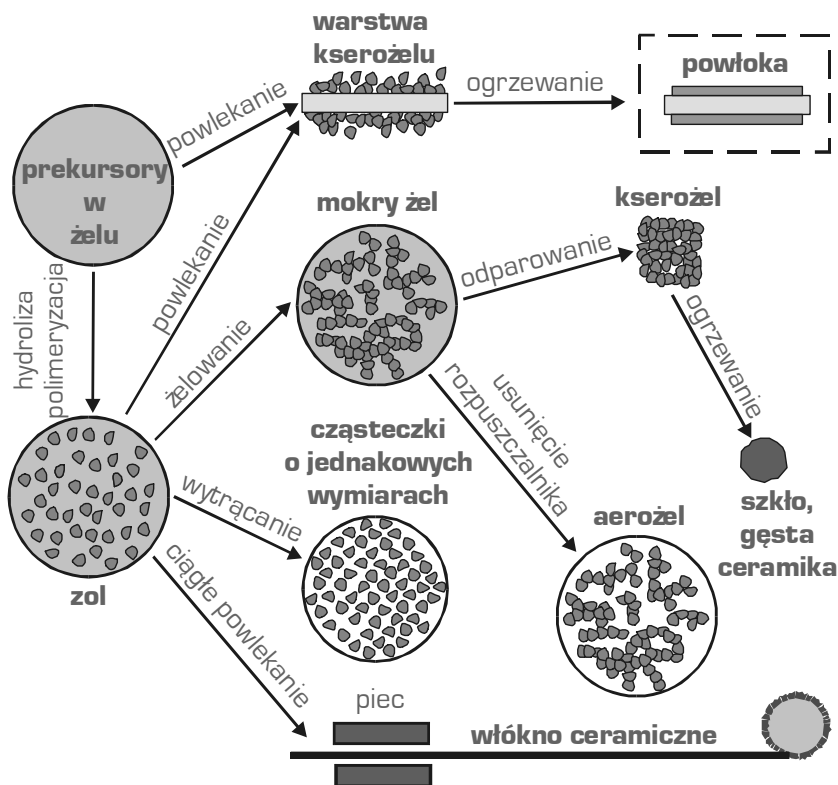
Powłoki galwaniczne chemiczne bezprądowe uzyskuje się w wyniku reakcji **wymiany**, kiedy to metal bardziej elektrododatni (relatywnie bardziej szlachetny) jest wypierany z roztworu przez pierwiastek bardziej elektroujemny, a uzyskiwane powłoki są bardzo cienkie (do 0,5 μm), gdyż proces kończy się z chwilą pokrycia nią całej powierzchni obrabianego przedmiotu (tego z materiału bardziej elektroujemnego). Powłoki chemiczne są także wytwarzane przez **kontakt**, gdzie metal bardziej elektrododatni (relatywnie bardziej szlachetny) jako anoda osadza się na powierzchni obrabianego przedmiotu z metalu bardziej elektroujemnego. W tym przypadku powłoki mają większą grubość (do 2 μm). Powłoki chemiczne osadzane poprzez **redukcję chemiczną** najczęściej są wykonywane przez natryskiwanie pistoletowe, a nie zanurzeniowo, wtedy gdy pierwiastek metalowy w postaci jonowej, w roztworze zwykle soli i kompleksowych związków osadzanego metalu, w wyniku przyłączenia elektronów z reduktora (substancji elektronoddawczej) przechodzi do postaci wolnej, by w części osadzić się na powierzchni obrabianego elementu. Wymagać to może katalitycznego oddziaływania podłoża lub innego metalu, w tym w razie autokatalizy oddziaływania osadzonej warstwy. Proces nie jest ekonomiczny, ale można uzyskiwać większe niż poprzednio żądane grubości osadzonej warstwy.

Powłoki galwaniczne konwersyjne powstają na powierzchni elementów metalowych np. z cynku, kadmu lub srebra w postaci związków np. chromianów, w wyniku reakcji chemicznych po zanurzeniu w roztworze np. osadzanie tlenków na aluminium, lub reakcji elektrochemicznych podczas przepływu prądu elektrycznego przez elektrolizer, gdy obrabiany metal jest anoda, jak w przypadku anodyzowania aluminium. Grubość takich powłok sięga kilkudziesięciu μm , a zastosowanie znajdują jako powłoki ochronne, rzadziej dekoracyjne, a najmniej często – jako międzywarstwy lub podwarstwy przy nanoszeniu innych powłok.

4.4. Osadzanie powłok zol-żel z fazy ciekłej

Termin zol-żel oznacza proces chemiczny rozpoczynający się z ciekłego roztworu odpowiednich związków zwanych prekursorami, prowadzący do formowania materiałów szkłopodobnych. Wyjściowy materiał przetwarzany jest w formę zolu w środowisku wodnym lub rozcieńczonego roztworu wodnego kwasu. Usuwanie cieczy z zoli przeprowadza go w żel (przejście zol-żel służy do kontroli kształtu i rozmiarów cząsteczek). Kalcynacja (tj. ogrzewanie związku chemicznego poniżej jego temperatury topnienia) żelu daje odpowiedni tlenek.

Technologia zol-żel daje możliwość syntezy materiałów nieorganicznych (szklistych i ceramicznych) oraz nieorganiczno-organicznych (hybrydowych) polimerów i nanokompozytów, które mogą być otrzymywane w postaci materiałów objętościowych, monolitów, nanocząstek lub formowane jako włókna lub powłoki (rys. 78).



Rysunek 78. Schemat otrzymywania różnych produktów uzyskiwanych technologią zol-żel [508]

Wśród wielu zalet metody zol-żel nanoszenia powłok wymienić należy:

- łatwą dostępność prekursorów i prostą ich ewentualną modyfikację,
- możliwość kontroli reaktywności prekursorów poprzez zastosowanie katalizatorów kwasowych, zasadowych czy nukleofilowych,
- nietoksyczność otrzymanych materiałów,
- dobre własności mechaniczne otrzymanych powłok,
- niską temperaturę procesu,

- stabilność termiczną,
- możliwość wymieszania komponentów organicznych i nieorganicznych w skali nanometrycznej w każdym stosunku.

Proces zol-żel wytwarzania powłok jest wieloetapowy, składa się z hydrolizy prekursora (otrzymanie zolu), żelowania (kondensacja), suszenia i densyfikacji. Pierwszym etapem jest sporządzenie roztworów koloidalnych (zoli) w wyniku hydrolizy i kondensacji zastosowanych prekursorów. W ostatnich 20 latach nastąpił jednak gwałtowny wzrost zainteresowania zastosowaniem techniki zol-żel zarówno ze strony przemysłu, jak i laboratoriów badawczych na całym świecie [509-513] i nadal stanowi nowoczesny kierunek rozwoju inżynierii materiałowej i inżynierii powierzchni [494].

Metoda zol-żel osadzania powłok z fazy ciekłej może być stosowana do różnego rodzaju podłoży: ceramicznych w tym szklanych, metalowych bądź polimerowych [514-517]. Jednym z większych obszarów aplikacyjnych metody zol-żel jest wytwarzanie cienkich warstw na podłożu z materiałów niemetalowych, w tym przede wszystkim powłok jednoskładnikowych i wieloskładnikowych z ceramiki tlenkowej (np. SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3). Metodą zol-żel otrzymuje się powłoki optyczne, ochronne, dekoracyjnych oraz elektrooptyczne na elementach ze szkła, ceramiki i innych rodzajach podłoża z materiałów niemetalowych [518,519]. Powłoki tlenkowe mogą być stosowane do ochrony szkieł przed działaniem czynników korozyjnych (powłoki ochronne), poprawiać własności wytrzymałościowe, nadawać szkłom szczególne własności optyczne (np. powłoki refleksyjne, antyrefleksyjne, barwne, luminescencyjne), a także poprawiać przewodnictwo powierzchniowe szkła (warstwy przewodzące lub półprzewodzące). Powłoki tlenkowe wieloskładnikowe mogą być zastosowane do ochrony podłoży metalowych w kwaśnych środowiskach wodnych, w środowiskach alkalicznych, a także np. do ochrony folii aluminiowych przed działaniem kwasu solnego HCl w temperaturze pokojowej [520,521]. Powłoki tlenków metali przejściowych, takich jak: WO_3 , $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 otrzymywane techniką zol-żel, są dość powszechnie stosowane jako warstwy elektrochromowe naniesione na wyświetlaczach ciekłokrystalicznych (LCD) [522]. Coraz częściej powłoki nanoszone metodą zol-żel zastępują powłoki antyrefleksyjne nakładane na szkło w stosowanych dotychczas powszechnie procesach próżniowych. Pokrycia wykonane metodami zol-żel wykazują jednorodne własności i grubość na powierzchni szkła oraz porównywalne lub wyższe własności od wytwarzanych w procesach próżniowych [523]. W przypadku ochrony produktów wytworzonych z drewna jako powłoki ochronne stosuje się różne

nieorganiczne związki krzemu otrzymane w procesie zol-żel, wśród nich fluorokrzemiany, które eliminują lub ograniczają niszczące działanie mikrofauny i mikroflory, znacznie zwiększając trwałość drewna, na co szczególnie korzystnie wpływa zastosowanie powłok ochronnych otrzymanych w procesie zol-żel z dodatkiem boru, podwyższających ponadto trwałość i odporność drewna na niszczące działanie ognia [524].

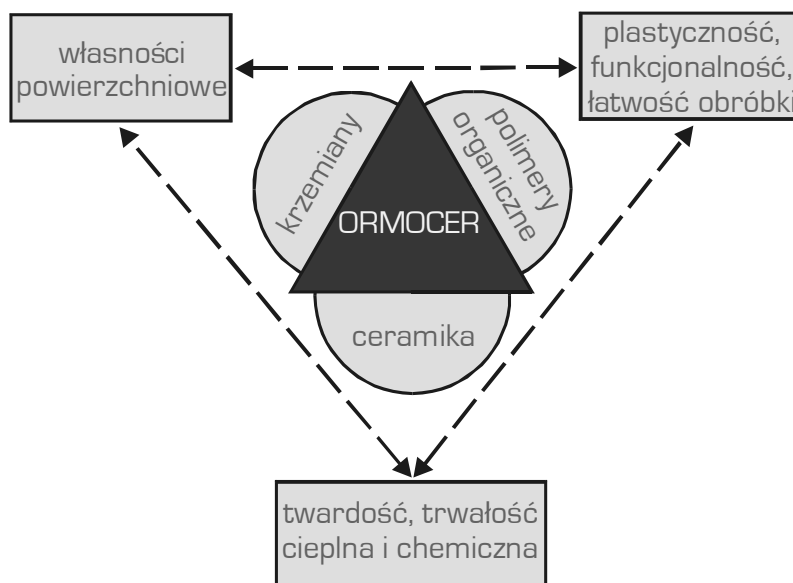
Metoda zol-żel umożliwia otrzymywanie warstwy ceramiki nietlenkowej nakładanej metodą zol-żel nietlenkowych faz, takich jak węgliki (np. NbC, TaC, Cr₃C₂, ZrC, SiC, TiC, VC), azotki i węglikoazotki [493]. Warstwy ceramiki nietlenkowej nakładane metodą zol-żel mogą znaleźć zastosowanie jako ceramiczne warstwy ochronne, w tym także w ceramice narzędziowej [492]. Metoda zol-żel znalazła także zastosowanie w inżynierii biomedycznej, np. do wytwarzania warstw pośrednich odpowiedzialnych za przyczepność porcelany do metalowego podłoża, np. tytanowego [525], konstrukcji protetycznych i zapobiegających delaminacji porcelany od metalowego podłoża.

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost wykorzystania cienkich warstw zol-żel z polimerów przewodzących prąd elektryczny, do których zalicza się między innymi [526, 527]: poliacytylen, poliparafenylene, polipirol, politiofen i poli(parafenyleneowinylen), nanoznaczonych na różne podłoża. Obecnie cienkie warstwy polimerów przewodzących są powszechnie stosowane w przemyśle, m.in. do produkcji baterii i akumulatorów, inhibitorów korozji metali, budowy sensorów i biosensorów, produkcji kompozytów ekranujących, diod elektroluminescencyjnych oraz w biologii i medycynie.

Metodę zol-żel wykorzystuje się również do wytwarzania powłok w postaci kompozytów nieorganiczno-organicznych, w których rolę osnowy spełnia polimer nieorganiczny wytworzony z zolu, a dodawany do zolu składnik w postaci proszku, ma za zadanie zmniejszyć porowatość, jak i skurczliwość powłoki w czasie obróbki cieplnej. Pomiedzy składnikami zolu, cząsteczkami ceramicznymi oraz podłożem stalowym wytwarzają się silne wiązania kowalencyjne, co pozwala uzyskać powłoki o dobrej przyczepności oraz bez pęknięć [528].

Mogą być również wytwarzane powłoki zol-żel w postaci kompozytów nieorganiczno-organicznych. Współistnienie struktur nieorganicznych i organicznych może mieć miejsce, gdy jeden ze składników kompozytu ulokowany jest w sieci innego składnika lub gdy części organiczne i nieorganiczne powiązane są ze sobą wiązaniami kowalencyjno-jonowymi. Materiały, w których struktury organiczne i nieorganiczne współistnieją na skalę molekularną określa się jako nanokompozyty lub kompozyty molekularne, jak np. materiały typu

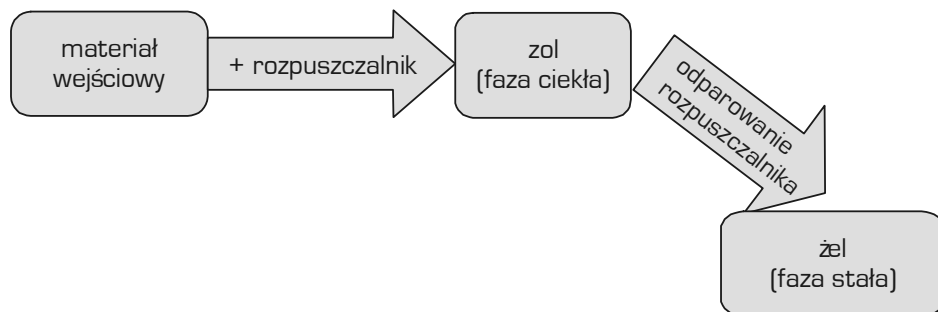
ORMOCER (organicznie modyfikowana ceramika), wytwarzane najczęściej w postaci cienkich powłok na różnych podłożach (rys. 79) [529], o różnych właściwościach i zastosowaniu, np. jako warstwy chroniące przed korozją, stanowiące barierę dla przenikania gazów, roztworów lub jonów, powłoki hydrofilowe, hydrofobowe, oleofobowe, warstwy antystatyczne, o zmodyfikowanych właściwościach optycznych (współczynnik załamania światła, przepuszczalność światła) stosowane w optyce włóknistej i w fotonice, o właściwościach luminescencyjnych, laserowych, fotochromowych oraz dekoracyjne [529].



Rysunek 79. Schemat wpływu a ceramiki, krzemianów i polimerów na właściwości ORMOCER [529]

Zalety technologii zol-żel wynikające z prostoty technologicznej, łatwości domieszkowania na etapie zolu, chemicznej obojętności osnowy, przezroczystości w obszarze widzialnym, stwarzają zwiększające się perspektywy ich wykorzystania do nanoszenia powłok ochronnych na podłożu z konstrukcyjnych materiałów niemetalowych. Pomimo wielu zalet metoda zol-żel nie jest jednak w pełni wykorzystana w warunkach przemysłowych, ze względu na występujące ograniczenia, np. niedostateczną adhezję powłok z materiałami podłoży, niską odporność na ścieranie, wysoką przepuszczalność, trudności w kontroli porowatości otrzymanej powłok na etapie wytwarzania, a w szczególności ograniczenie maksymalnej grubości powłok do 1 μm oraz ich podatności na pęknięcia.

Metoda zol-żel osadzania powłok z fazy ciekłej polega na sporządzeniu roztworów koloidalnych (zoli) w wyniku hydrolizy i następnej kondensacji użytych prekursorów (rys. 80).



Rysunek 80. Schematyczne przedstawienie metody zol-żel

Roztworem koloidalnym jest układ dwuskładnikowy złożony z fazy rozpraszającej (rozpuszczalnika) i rozproszonej (cząstki koloidalne o wielkości nanometrycznej), który w zależności od stopnia rozproszenia (dyspersji) cząstek może być **monodispersyjnym**, jeżeli cząstki fazy rozproszonej mają jednakową wielkość, lub **polidispersyjnym** gdy cząstki różnią się wielkościami cząstek koloidalnych. Układy koloidalne można sklasyfikować na [530,531]:

- **zole** z fazą rozpraszającą ciekłą,
- **hydrozole** gdy ośrodkiem dyspersyjnym jest woda,
- **aerozole**, w których ośrodkiem dyspersyjnym jest powietrze.

Zolami są układy koloidalne z ciekłą fazą rozpraszającą i stałymi cząstkami koloidalnymi (o wymiarach 0,1-1 μm). Żel jest natomiast układem przynajmniej dwuskładnikowym, w którym każdy ze składników tworzy w całej objętości oddzielną ciągłą fazę. Jeden ze składników, zwany czynnikiem żelującym, buduje sztywną, rozgałęzioną, porowatą sieć, zdolną do unieruchomienia drugiego ze składników, zwykle cieczy. Żel powstaje, gdy w układzie koloidalnym znajduje się tak dużo cząstek koloidalnych, że stykają się one lub łączą się ze sobą w wielu punktach, tworząc strukturę sieci przestrzennej, która obejmuje całą objętość substancji, uniemożliwiając swobodne przemieszczanie się cząsteczek fazy rozpraszającej (cieczy lub gazu). **Roztwór koloidalny** w wyniku koagulacji przechodzi z zolu w żel. **Koagulacja** cząstek fazy rozproszonej oraz **adsorpcja** na powierzchni cząsteczek lub jonów z fazy rozpraszającej, zapewniają odpowiednią trwałość żelu, a **solwatacja** lub **hydratacja** prowadzi do otaczania cząstek koloidu cząsteczkami odpowiednio rozpuszczalnika lub wody.

W koloidach **liofobowych** następuje słaba solwatacja cząstek fazy rozproszonej, a koloidy **liofilowe** są silnie solwatowane [530-532].

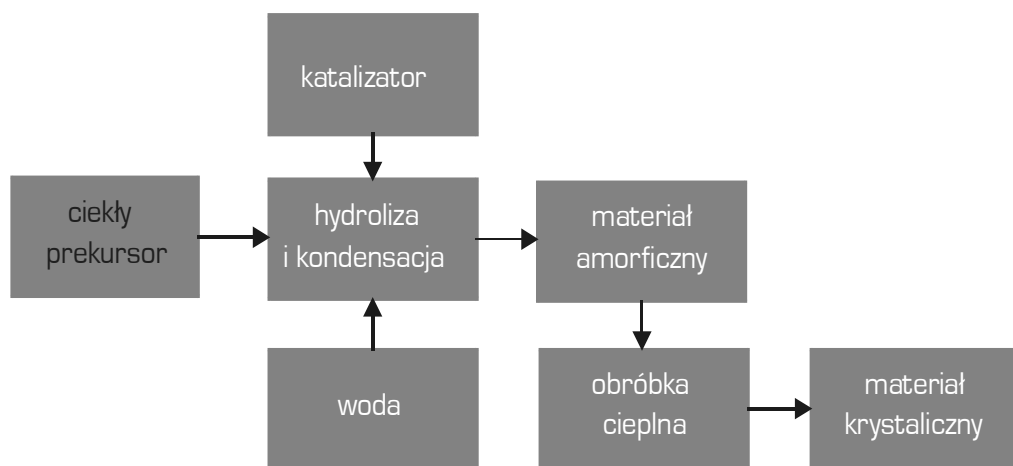
Tablica 15. Wybrane prekursorzy stosowane w metodzie zol-żel [533]

Lp.	Nazwa	Wzór sumaryczny	Stan fizyczny	Temperatura wrzenia / topnienia
1	Aluminum <i>sec</i> -butoxide	$\text{Al}(\text{O}i\text{C}_4\text{H}_9)_3$	bezbarwna ciecz	203°C
2	Aluminum ethoxide	$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	biały proszek	130°C
3	Aluminum isopropoxide	$\text{Al}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$	biały proszek	118,5 °C
4	Barium isopropoxide	$\text{Ba}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$	biały proszek	-
5	Antimony ethoxide	$\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	bezbarwna ciecz	95°C
6	Boron ethoxide	$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	bezbarwna ciecz	117,4°C
7	Calcium methoxide	$\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$	biały proszek	-
8	Iron ethoxide	$\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	brązowy proszek	120°C
9	Iron isopropoxide	$\text{Fe}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$	brązowy proszek	-
10	Silicontetraethoxide	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	bezbarwna ciecz	165.8°C
11	Silicontetraheptoxide	$\text{Si}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_4$	żółta ciecz	-
12	Silicontetrahexoxide	$\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$	bezbarwna ciecz	-
13	Silicontetramethoxide	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	bezbarwna ciecz	121, 122°C
14	Titanium ethoxide	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	bezbarwna ciecz	122°C
15	Titanium isopropoxide	$\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$	bezbarwna ciecz	58°C
16	Yttrium isopropoxide	$\text{Y}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$	żółtobrązowa ciecz	-
17	Sodiummethoxide	$\text{Na}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	białe ciało stałe	rozkład > 257°C
18	Bariumisopropoxide	$\text{Ba}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$	białe ciało stałe	rozkład >127°C
19	Yttriumisopropoxide	$\text{Y}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$	białe ciało stałe	sublimacja <202°C
20	Zirconiumisopropoxide	$\text{Zr}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$	ciecz	203°C
21	Tellurium ethoxide	$\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	ciecz	90°C 0,26 kPa

Proces zol-żel wytwarzania powłok jest wieloetapowy, składa się z hydrolizy prekursora (otrzymanie zolu), żelowania (kondensacja), suszenia i densyfikacji. Grubość naniesionych powłok wynosi zazwyczaj kilkaset nanometrów. Metoda zol-żel umożliwia równomierne pokrycie jedynie powierzchni o niskiej chropowatości, a jakość otrzymanej warstwy w dużej mierze zależy od sposobu przygotowania podłoża. Stąd pokrywane podłoże najczęściej jest odfłuszczone, a następnie płukane przy pomocy płuczki ultradźwiękowej w odpowiednich związkach (np. aceton i metanol) oraz suszone przy użyciu wirówki laboratoryjnej. Pierwszym etapem wytwarzania powłok zol-żel jest sporządzenie roztworów koloidalnych (zoli) w wyniku

hydrolizy i kondensacji zastosowanych **prekursorów**, często ciekłych. Prekursorami mogą być różnorodne związki chemiczne nieorganiczne lub organiczne, np. prekursorem Al_2O_3 może być związek nieorganiczny $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ lub też organiczny – alkoksylan $\text{Al}(\text{OR})_3$ – gdzie R jest grupą alkilową. Coraz częściej jako prekursorsy tlenków metali i niemetalu stosuje się ich alkoksylany. Dalsza kondensacja prowadzi do polimeryzacji, czyli tworzenia dużych przestrzennych cząsteczek, w których atomy metalu lub niemetalu podstawowego połączone są między sobą mostkami tlenowymi. Najczęściej stosowanymi prekursorami do otrzymywania szkielek, ceramiki monolitycznej i powłok są alkoksylany metali przejściowych ($\text{M}(\text{OR})_z$), których przykłady podano w tabelicy 15.

Reakcjami chemicznymi zachodzącymi podczas procesu zol-żel są hydroliza, kondensacja i polikondensacja. Przejście pomiędzy stanem zolu i kompletnego żelu przebiega w sposób ciągły, w wyniku postępujących równoległe procesów: **hydrolizy i kondensacji**. (rys. 81). co związane jest z płynną zmianą własności reologicznych tworzącej się powłoki, a zwłaszcza jej lepkości. Jest to korzystne z punktu widzenia przyczepności powłoki i jej dopasowania się do kształtu powlekanego przedmiotu. Proces hydrolizy może być prowadzony w środowisku wodnym lub w rozpuszczalniku organicznym, gdzie hydroliza jest kontrolowana przez dodatek wody. Hydrolizie ulegają sole słabych kwasów i mocnych zasad dając odczyn alkaliczny, sole mocnych kwasów i słabych zasad dając odczyn kwaśny oraz sole słabych kwasów i słabych zasad dając odczyn obojętny, słabo kwaśny lub słabo zasadowy. Alkoksylany metali



Rysunek 81. Schemat otrzymywania materiałów amorficznych i krystalicznych metodą zol-żel [534]

przejściowych ($M(OR)_z$), z reguły są bardzo reaktywne i z powodu obecności wysoko-elektroujemnych grup OR w obecności wody łatwo ulegają hydrolizie, z następującymi grupami alkoksylowymi [531,532,534]:

- metoksy $-OCH_3$,
- etoksy $-OCH_2CH_3$,
- *n*-propoksy $-O(CH_2)_2CH_3$,
- *n*-butoksy $-O(CH_2)_3CH_3$,
- butoksy $-H_3C(-O)CHCH_2CH_3$,
- izobutoksy $-OCH_2CH(CH_3)_2$,

W zależności od udziału wody i obecności katalizatora hydroliza może zachodzić częściowo lub całkowicie:



lub



Alkoksylany mogą być zastąpione przez kompleksy chelatowe, które stabilizują kation metalu i zmniejszają jego reaktywność. Jest to użyteczne w przypadku syntezy układów wieloskładnikowych, w których różnice szybkości hydrolizy powodują wytrącanie osadu (przykładem może być synteza układu SiO_2/TiO_2). Prekursorami materiałów opartych o krzem wytwarzanych techniką zol-żel są estry kwasu krzemowego. Oprócz krzemionkowych materiałów otrzymywanych metodą zol-żel możliwe jest uzyskanie materiałów tytanowych, wanaadowych, cyrkonowych, kobaltowych, niklowych, aluminiowych. Prekursorami są alkoksylany odpowiednich metali o wzorze $M(OR)_n$, gdzie M może być Ti, Zr, Co, Ni, Al, a R jest zazwyczaj grupą alkilową (C_xH_{2x+1}). Możliwe jest także otrzymanie nieorganicznych polimerowych materiałów mieszanych, np. krzemionkowo-tytanicznych, tytaniczno-niklowych, tytaniczno-cyrkonowych, krzemionkowo-cyrkonowych, krzemionkowo-aluminiowych [535].

Zaawansowany proces **kondensacji**, połączony najczęściej z odparowaniem rozpuszczalnika, prowadzi do uzyskania żeli, z których można osadzić cienkie warstwy materiału o strukturze amorficznej. Kondensacja monomeru prowadzi do powstawania spolimeryzowanych dużych cząsteczek. Końcowym efektem tego procesu jest materiał amorficzny [534]. Spowolnienie przebiegu reakcji hydrolizy i kondensacji, a tym samym umożliwienie lepszej ich kontroli, uzyskuje się dzięki chemicznej modyfikacji alkoksylanów metali przejściowych

za pomocą alkoholi, chlorków metali, kwasów lub zasad. Stopień usieciowania żelu, obecność wiązań sieciowych wpływa na porowatość żelu, a w konsekwencji na objętość porów, powierzchnię właściwą, dystrybucję porów oraz stabilność termiczną. Żele o małym stopniu usieciowania wykazują tendencję rozpadu struktury. Po zajściu hydrolizy następuje proces zwany starzeniem żelu, związany z formowaniem jego trójwymiarowej struktury – sieciovaniem i polimeryzacją. W większości przypadków objawia się to w postaci zwiększonej lepkości otrzymanego żelu, co jest uzależnione głównie od: temperatury, czasu, udziału wody i prekursora. Podczas suszenia usuwany jest nadmiar wody lub alkoholi, przy czym skuteczność tego procesu zależy od utrzymywania w długim czasie zabiegu systemu porowatości otwartej, umożliwiającego usunięcie par na zewnątrz powłoki. Etapowi temu towarzyszy znaczny skurcz powłoki. Podczas wypalania w wyższej temperaturze następuje dalsze zagęszczenie powłoki poprzez usuwanie pozostałości grup OH i OR, resztek substancji organicznych, a także systematyczne zasklepianie porów, czemu towarzyszy dalszy skurcz objętościowy. Skurcz ten może wywołać w powłoce stan niekorzystnych naprężeń rozciągających oraz jej delaminację. Zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej umożliwia osadzanie materiałów o strukturze krystalicznej [532,534].

W skład procesu technologicznego nanoszenia powłok metodą zol-żel wchodzi 4 etapy:

- otrzymywania roztworu zolu poprzez rozproszenie koloidalnych cząstek w cieczy,
- nanoszenie powłoki w postaci roztworu zolu na podłoże,
- powstanie usieciowanego żelu w wyniku polimeryzacji cząstek zolu i usunięcia elementów stabilizujących,
- powstanie amorficznej lub krystalicznej powłoki podczas końcowej obróbki cieplnej (pirolizy) pozostałych składników organicznych i nieorganicznych.

W drugim etapie dla nanoszenia powłok techniką zol-żel na powierzchnię obrabianych materiałów stosowane są następujące metody:

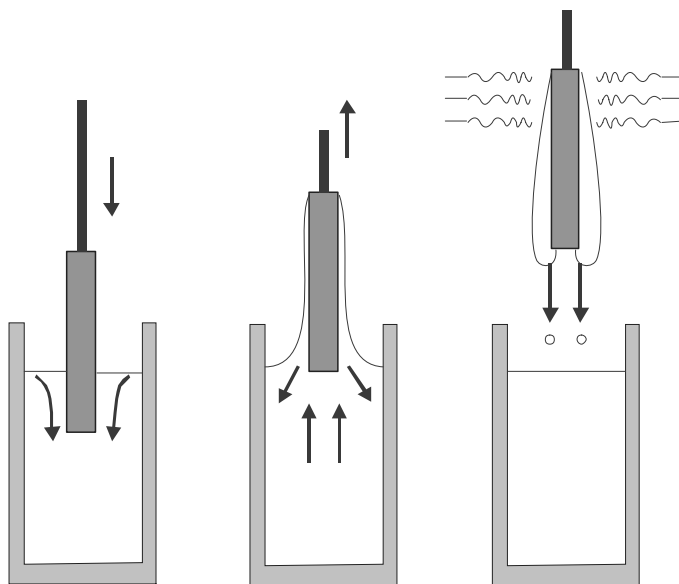
- zanurzeniowa (j. ang.: *dip coating*),
- wirowa (j. ang.: *spin coating*),
- odlewania, w tym strefowe (j. ang.: *zone-casting*),
- natryskiwania,
- elektroforezy,
- termoforezy,

- malowania,
- osadzania sedymentacyjnego,
- polimeryzacji międzyfazowej.

Spośród wymienionych metod najczęściej stosowane są metody zanurzeniowa i wirowa, a interesujące wyniki są oczekiwane przez zastosowanie odlewania strefowego.

Można wyróżnić dwie metody **zanurzeniowego nanoszenia powłok zol-żel**: etapową i ciągłą. Metoda etapowa zanurzeniowego nanoszenia powłok dzieli się na pięć odrębnych etapów:

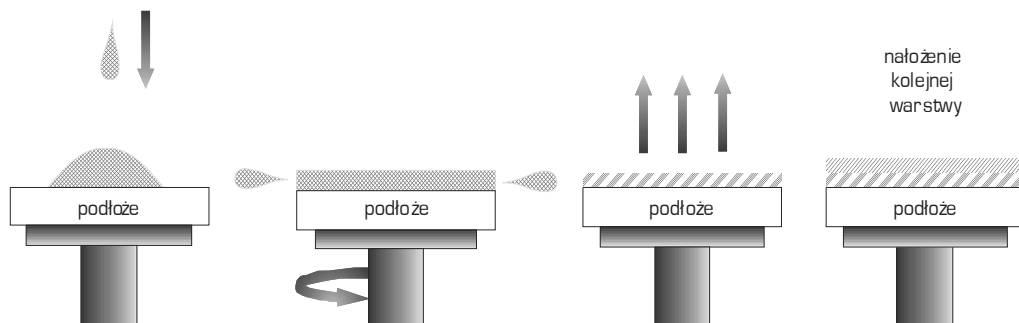
- zanurzanie,
- wynurzenie,
- nanoszenie z początkowym ociekaniem,
- ociekanie,
- odparowanie.



Rysunek 82. Etapy osadzania warstwy metodą zanurzeniową [534]

W metodzie ciągłej zanurzeniowego nanoszenia powłok (rys. 82) powlekany materiał jest umieszczany w kąpieli, a przylegająca do niego ciecz tworzy warstwę graniczną. W chwili nanoszenia warstwa cieczy, z którą styka się podłoże, porusza się w górę razem z obrabianym przedmiotem. W trakcie wynurzenia się warstwa cieczy dzieli się na warstwę unoszącą się

z ruchem materiału w kierunku nanoszenia oraz na warstwę płynącą w dół. Z tych warstw po etapie ociekania i odparowania powstaje powłoka, a o jej grubości decydują m.in. siły lepkości cieczy, siła ciężkości, napięcie powierzchniowe, a także siły bezwładności [534].



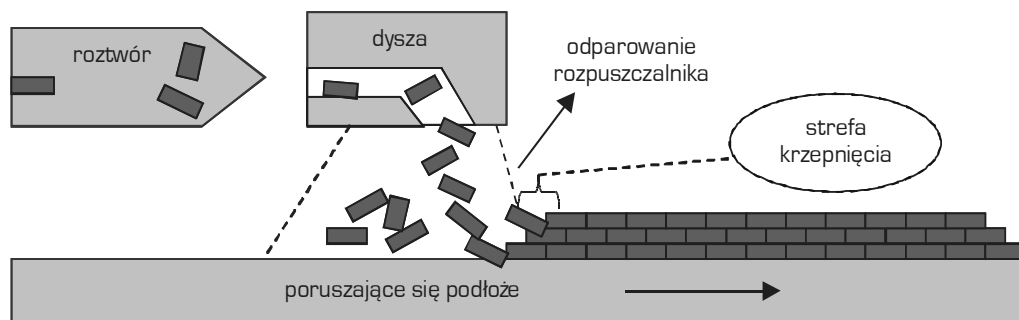
Rysunek 83. Etapy osadzania warstwy metodą wirową [536]: a) nałożenie roztworu, b) rozwirowanie, c) suszenie, d) powtórzenie czynności w celu nałożenia kolejnej warstwy

Cienkie warstwy są wytwarzane **metodą wirową** (j. ang.: *spin coating*) w specjalizowanym urządzeniu (j. ang.: *spin coater*). Pod działaniem podciśnienia, przygotowane i oczyszczone wcześniej podłoże jest przymocowane do wirnika w urządzeniu. Z kropli roztworu koloidalnego umieszczanej na podłożu wprawionym w dwuetapowy ruch obrotowy, po 6-60 sekundach powstaje cienka warstwa. Proces może być powtarzany kilkakrotnie. Można wydzielić trzy etapy powstawania powłoki (rys. 83) [536]:

- niemal natychmiast po zainicjowaniu ruchu obrotowego podłoża, następuje gwałtowne rzucenie większości roztworu i pozostawienie jego cienkiej warstwy, której struktura jest określona przez jej napięcie powierzchniowe i bezwładność roztworu,
- następnie warstwa jest rozciągana pod wpływem siły odśrodkowej, czemu towarzyszy odparowywanie rozpuszczalnika i wzrost lepkości roztworu, szczególnie gwałtowny pod koniec tego etapu,
- w wyniku dalszego odparowywania rozpuszczalnika warstwa uzyskuje lepkość tak dużą, że niemożliwe staje się dalsze przemieszczanie się roztworu, który zostaje niejako zamrożony.

W metodzie **odlewania strefowego nanoszenia powłok zol-żel** (j. ang.: *zone-casting*) roztwór jest wylewany za pośrednictwem odpowiedniej dyszy w sposób ciągły na poruszające się z określoną prędkością podłoże. Odparowanie rozpuszczalnika zachodzi z powierzchni menisku utworzonego pomiędzy dyszą a podłożem. Ze względu na gradient stężenia w objętości

menisku, substancja rozpuszczona została się w wąskiej strefie. Prowadzi to do wytworzenia cienkiej warstwy o silnie anizotropowych własnościach i kierunkowej orientacji (rys. 84).



Rysunek 84. Schemat odlewania strefowego nanoszenia powłok zol-żel (według T. Makowskiego i A. Tracza)

4.5. Osadzanie powłok organicznych z fazy ciekłej

Szerokie zastosowanie powłok malarskich jest związane z tym, że technika nanoszenia powłok nie jest zależna od kształtu podłoża, rozmiarów, materiału podłoża a prace malarskie często prowadzone są w miejscu eksploatacji elementów pokrywanych. Bezspornie do powłok organicznych należą farby, lakiery i powłoki polimerowe, stosowane głównie jako powłoki antykorozyjne. Szacuje się że udział powłok malarskich we wszystkich rodzajach zabezpieczeń korozyjnych wynosi ok. 88% [495].

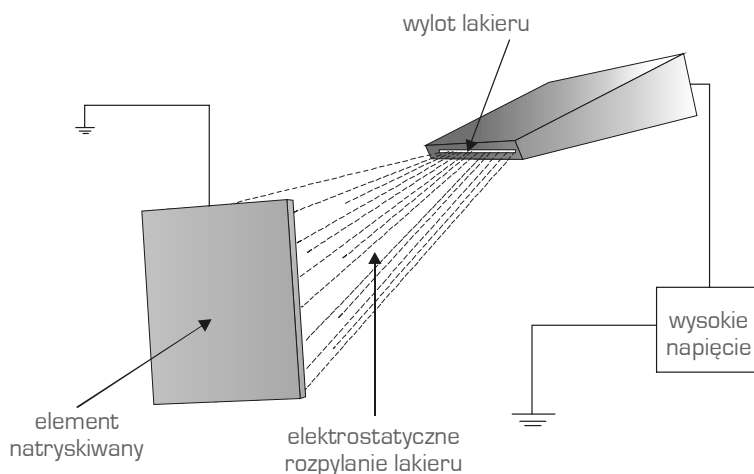
Do najczęściej spotykanych metod nakładania powłok organicznych w stanie ciekłym należą:

- malowanie pędzlem,
- malowanie pistoletem natryskowym,
- malowanie zanurzeniowe,
- malowanie przez polewanie wielostrumieniowe,
- malowanie elektroforetyczne,
- malowanie autoforetyczne.

Konsystencja materiału powłoki malarskiej jest zazwyczaj płynna lub gęstopłynna, ale coraz większe zastosowanie mają również farby proszkowe (porównaj rozdz. 4.7). Ograniczenie zużycia toksycznych i drogiej węglowodorów aromatycznych, to jest ksylenu i toluenu

oraz innych rozpuszczalników organicznych, realizowane jest na przykład przez stosowanie farb wodorozcieńczalnych lub o dużym udziale napelniaczy, a także proszkowych. Materiały te można nanosić typowymi metodami natryskowymi, a ich zaletą jest zmniejszenie udziału szkodliwych rozpuszczalników organicznych do około 30%, a ponadto wprowadza się farby proszkowe zupełnie niezawierające rozpuszczalników. Polimery występują również jako związki powłokotwórcze (błonetwórcze) w farbach i lakierach, które pozostają na powierzchni po odparowaniu rozpuszczalnika, a do związków tych należą zarówno polimery termoplastyczne (o budowie liniowej łańcucha), które dają warstwę bezpośrednio po odparowaniu rozpuszczalnika, jak też polimery termo- lub chemoutwardzalne, które wymagają dodatkowego sieciowania. Sieciowanie może zachodzić w temperaturze pokojowej w wyniku reakcji z odpowiednimi związkami (polimery chemoutwardzalne) lub w podwyższonej temperaturze (polimery termoutwardzalne). Do najczęściej stosowanych należą następujące metody nakładania powłok polimerowych:

- elektrostatyczna,
- fluidyzacyjna,
- elektrostatyczno-fluidyzacyjna,
- zanurzeniowa,
- laminowanie powłok naprawczych,
- platerowanie,
- trybostatyczna.



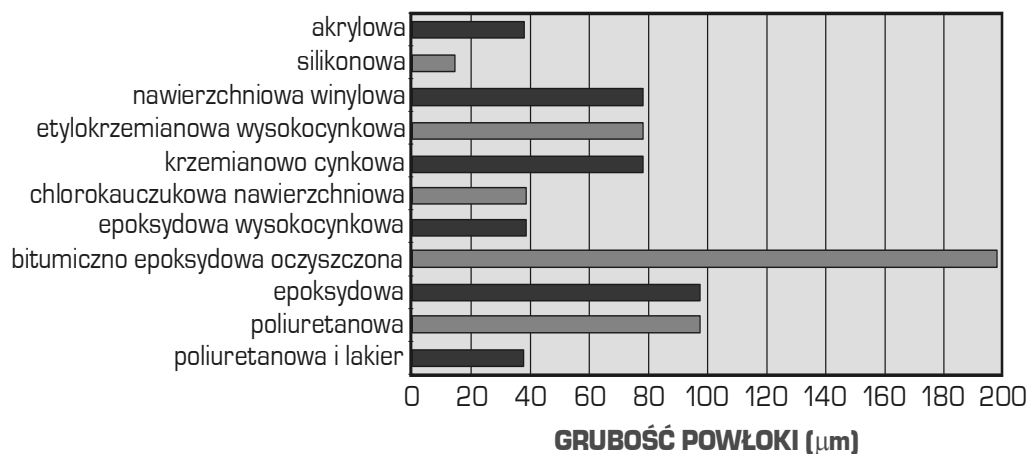
Rysunek 85. Malowanie natryskowe (według [537])

Przygotowanie powierzchni pokrywanej polega zwykle na obróbce mechanicznej, chemicznej oraz odtłuszczeniu.

Malowanie pędzlem i walkiem zapewnia wysoki współczynnik ok. 100% przenoszenia powłok organicznych, przy czym malowanie walkiem ogranicza się wyłącznie do powierzchni płaskich lub o dużym promieniu krzywizny, gdy z kolei malowanie pędzlem umożliwia pokrywanie powierzchni o różnych kształtach.

Malowanie natryskowe ręczne za pomocą pistoletu natryskowego lub automatycznie stosowane powszechnie w przemyśle samochodowym oraz do malowania większości przedmiotów i produktów użytkowych, zapewnia nakładanie powłok organicznych o estetycznym wyglądzie i gładkiej powierzchni. Ciekły materiał na powłokę jest rozpylany przez strumień sprężonego powietrza na drobną mgłę, której krople osadzają się i rozplývają na powierzchni przedmiotu, tworząc jednorodną i cieką powłokę w obszarze rozpylenia, a współczynnik przenoszenia wynosi ok. 30% (rys. 85). Jeżeli natrysk następuje w polu elektrostatycznym lub powierzchnia obrabiana jest pokryta podkładem elektrostatycznym współczynnik przenoszenia można zwiększyć nawet do ok. 90%.

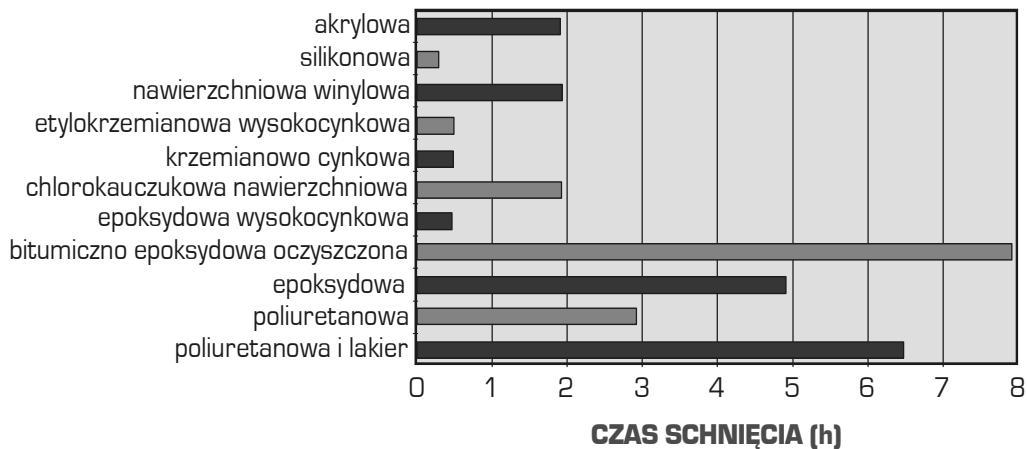
W tabelicy 16 porównano wybrane rodzaje powłok organicznych stosowanych do malowania natryskowego i malowania pędzlem, metody ich nakładania oraz wybrane własności, natomiast na rysunku 86 przedstawiono grubości powłok do nanoszenia na sucho, a na rysunku 87 porównano farby pod względem czasu schnięcia.



Rysunek 86. Porównanie farb pod względem grubości powłoki na sucho (według G. Matuli)

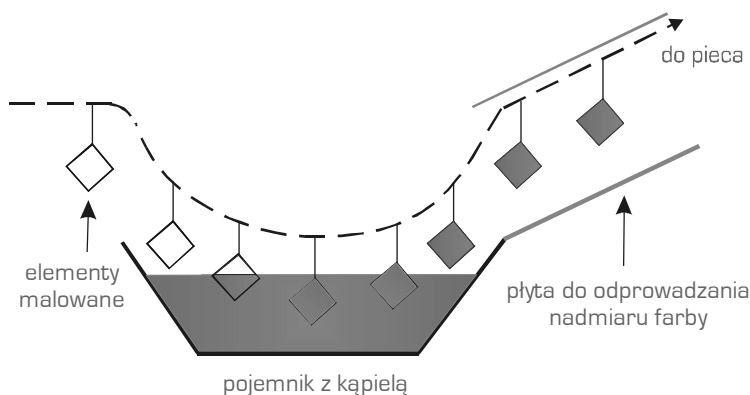
Tablica 16. Porównanie własności wybranych rodzajów powłok organicznych do malowania natryskowego i malowania pędzlem

	Rodzaj powłoki	Kolor	Metoda nakładania	Minimalna temperatura, °C	Maksymalna wilgotność względna, %	Grubość powłoki na mokro, μm	Grubość powłoki na sucho, μm	Czas schnięcia, h
FARBA	poliureta-nowa i lakier	szary lub czerwony	natrysk hydrodynamiczny	10	70	95	40	6,5
	poliureta-nowa	zależnie od producenta	natrysk hydrodynamiczny lub pędzel	5	80	200	100	3
	epoksydowa	zależnie od producenta	natrysk hydrodynamiczny lub pędzel	10	80	143	100	5
	bitumiczno epoksydowa oczyszczona	czarny lub brązowy	natrysk hydrodynamiczny lub pędzel	10	80	307	200	8
	epoksydowa wysokocynkowa	szary z odcieniem niebieskim	natrysk hydrodynamiczny	10	80	80	40	0,5
	chloro-kauczukowa nawierzchniowa	zależnie od producenta	natrysk hydrodynamiczny	0	80	95	40	2
	krzemianowo cynkowa	szary z odcieniem zielonym	natrysk hydrodynamiczny / natrysk powietrzny lub pędzel	0	90	153	80	0,5
	etylo-krzemianowa wysokocynkowa	szary z odcieniem zielonym	natrysk hydrodynamiczny / natrysk powietrzny lub pędzel	5	90	153	80	0,5
	nawierzchniowa winylowa	zależnie od producenta	natrysk hydrodynamiczny lub pędzel	0	80	266	80	2
	silikonowa	czarny, czerwony	natrysk hydrodynamiczny / natrysk powietrzny lub pędzel / wałek	5	80	60	15	0,33
EMALIA	akrylowa	zależnie od producenta	natrysk hydrodynamiczny lub pędzel	0	80	115	40	2



Rysunek 87. Porównanie farb pod względem czasu schnięcia (według G. Matuli)

Pokrywanie zanurzeniowe powłokami organicznymi (rys. 88) jest związane z pokrywaniem powierzchni malowanego przedmiotu przez duże ilości ciepłej farby w czasie zanurzenia w otwartej kadzi wypełnionej cieplem materiałem na powłokę, której nadmiar spływa do zbiornika po wyjęciu przedmiotu z kąpeli, by ponownie brać udział w pokrywaniu powierzchni. Jest to jedna z najbardziej prostych technologicznie metod. Odmianą pokrywania przez zanurzanie jest pokrywanie powierzchni uprzednio i przed zanurzeniem zagruntowanej farbą elektrostatyczną. Po zanurzeniu takiej powierzchni w kąpeli zostaje wzbudzony ładunek elektryczny o znaku przeciwnym do ładunku warstwy gruntującej, co decyduje o poprawie przyczepności powstałej powłoki.

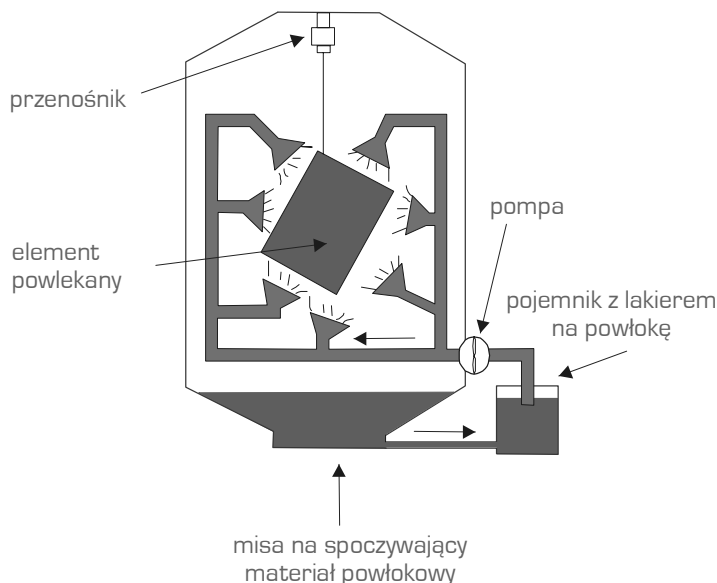


Rysunek 88. Malowanie przez zanurzenie (według [537])

Nakładanie powłok organicznych przez polewanie strumieniem farby za pomocą dysz (rys. 89) przedmiotów obrabianych umieszczonych w zamkniętym zbiorniku, przy czym nadmiar materiału powłokowego spływa do miski. Odmianą tej metody jest polewanie obracających się wałków, walców i rolek [538].

Suszenie i utwardzanie obejmuje operacje związane z przeprowadzeniem nałożonych powłok organicznych ze stanu ciekłego w stan stały, suszonych przez odparowanie rozpuszczalników, a następnie utwardzanych, co w zależności od wykorzystywanej żywicy polega na chemicznej zmianie struktury w wyniku polimeryzacji lub usieciowania w twardą i trwałą powłokę polimerową. Utwardzanie następuje:

- w temperaturze otoczenia, w wyniku odparowania rozpuszczalnika i utleniania żywicy, co dotyczy większość lakierów,
- w podwyższonej temperaturze (nazywane niekiedy „wypalaniem”), kiedy to następuje przyspieszone odparowanie rozpuszczalnika lub polimeryzacja albo usieciowanie żywicy,
- katalitycznie, kiedy to wprowadza się reaktywne odczynniki chemiczne do ciekłego materiału na powłoki, które zmieszane z żywicą bezpośrednio przed użyciem wywołują jej polimeryzację lub usieciowanie, jak np. w przypadku żywic epoksydowych lub poliuretanowych,
- promieniowaniem mikrofalowym lub ultrafioletowym albo wiązką elektronową.



Rysunek 89. Nakładanie powłoki organicznej metodą polewania (według [537])

4.6. Osadzanie elektroforetyczne powłok z fazy ciekłej

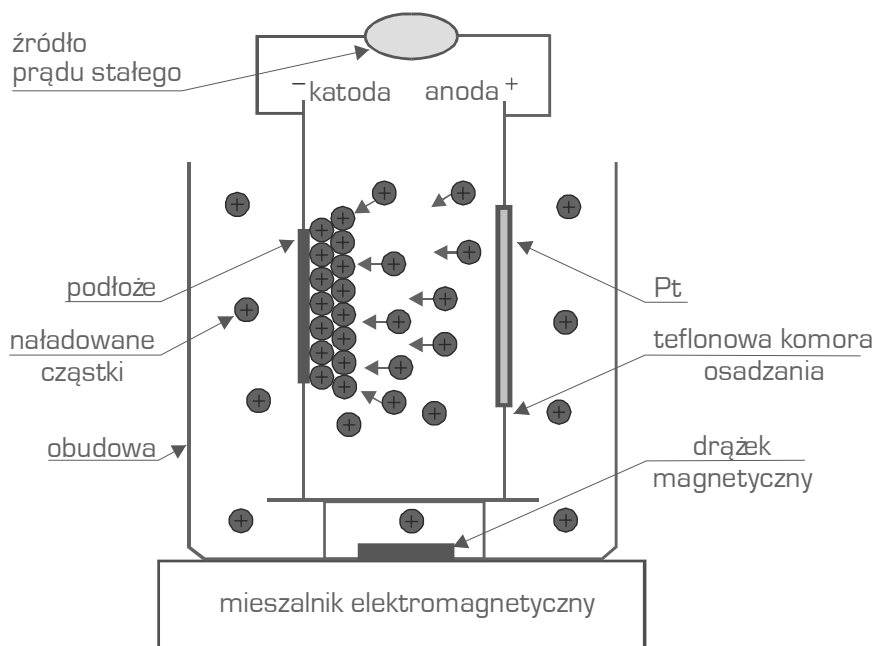
Osadzanie elektroforetyczne, wykorzystujące zjawisko elektroforezy, jest techniką nakładania powłok o różnej grubości na podłoże będące elektrodą, w wyniku osadzania na nim naładowanych cząstek z zawiesiny mieszaniny substancji chemicznych [498,539-546], w tym m.in. nanorurek węglowych. Elektroforeza polega na rozdzielaniu tej mieszaniny pod wpływem pola elektrycznego (rys. 90). Do malowania elektroforetycznego stosuje się farby wodorocieńczalne. Ma to ogromne znaczenie ekologiczne, gdyż eliminuje silnie toksyczne rozpuszczalniki organiczne. Farba jest roztworem koloidalnym polimerów, czyli związków wielkocząsteczkowych oraz pigmentów, wypełniaczy i innych dodatków w wodzie. Układy koloidalne to wieloskładnikowe układy o wyglądzie układu jednolitego. Złożone są z fazy rozpraszającej i rozpraszanej. Wymiary cząstek rozpraszanych (koloidalnych) wahają się w granicach 10^{-6} - 10^{-9} m. Wymiary cząstek w koloidach są mniejsze niż w zawieszynie, ale większe niż w roztworach rzeczywistych. Z tego względu koloidy wykazują własności pośrednie między roztworem rzeczywistym a zawieszyną, chociaż nie ma wyraźnej granicy między tymi trzema rodzajami mieszanin. W zależności od stanu skupienia fazy rozpraszającej i rozpraszanej wyróżnia się 8 rodzajów układów koloidalnych (tabl. 17).

Tablica 17. Podział układów koloidalnych ze względu na stan skupienia

Ośrodek rozpraszający	Substancja rozproszona	Rodzaj koloidu	Nazwa układu koloidalnego	Przykłady
Gaz	gaz	aerozole (gazozone)	nie istnieje	-
	ciecz		areozole ciekłe (dymy koloidalne)	mgły, chmury
	ciało stałe		areozole stałe (dymy koloidalne)	dym, kurz
Ciecz	gaz	zole, roztwory koloidalne	piany	piana mydlana
	ciecz		liozole, emulsje (emulsoidy)	mleko, białko
	ciało stałe		zawiesiny koloidalne (suspensoidy)	zole tlenków metali, wodorotlenków
Ciała stałe	gaz	pirozole	piany stałe	pumeks
	ciecz		piany stałe (emulsje stałe)	kwarc mleczny
	ciało stałe		zole stałe	szkło rubinowe, perły fosforowe

Malowanie elektroforetyczne zachodzi w wyniku przepływu prądu elektrycznego. W polu elektrycznym koloidalne cząstki farby, które są obdarzone ładunkiem elektrycznym, wędrują do odpowiednich elektrod. Proces ruchu cząstek koloidalnych w polu elektrycznym nosi nazwę elektroforezy. W zależności od tego czy cząstki koloidalne wędrują do katody czy do anody nazywamy to zjawisko odpowiednio katoforezą lub anoforezą. Przedmiot przeznaczony do malowania może być anodą lub katodą. Zależy to od składu kąpieli do malowania elektroforetycznego. Jeżeli cząstki koloidalne uzyskują ładunek ujemny, osadzają się na anodzie. Proces nosi wtedy nazwę malowania anoforetycznego. Istnieją również farby, w których cząstki koloidalne uzyskują ładunek dodatni. Farby takie osadzają się na katodzie. Proces malowania nazywa się wówczas malowaniem katoforetycznym.

Metoda osadzania elektroforetycznego jest obecnie powszechnie stosowana do nakładania warstw podkładowych w przemyśle motoryzacyjnym, a także do jednowarstwowego malowania przedmiotów użytkowych, w tym osłon i innych elementów o dużej powierzchni, a także niektórych mebli, np. biurowych, oraz należy do relatywnie nowoczesnych technik nanoszenia powłok. W procesie tym najczęściej wykorzystuje się żywice epoksydowe, akryl,



Rysunek 90. Schemat osadzania elektroforetycznego powłok (opracowano według K. Lukaszewicza)

poliuretan i technologie hybrydowe. Powłoki epoksydowe wykazują się bardzo dobrą odpornością na korozję, natomiast powłoki akrylowe i poliuretanowe cechują się wysoką odpornością na promieniowanie nadfioletowe UV. Powłoki poliuretanowe równocześnie wykazują bardzo dobrą odporność na promieniowanie UV oraz na ośrodki chemiczne. Powłoki te mają także duże znaczenie dekoracyjne i ochronne, a także są coraz szerzej stosowane do galwanicznego pokrywania metalowych drzwi, przy montażu oświetlenia, do pokrywania biżuterii i obudów urządzeń elektronicznych, takich jak telefony komórkowe. Elektroforetycznie nakłada się zwykle powłoki jednowarstwowe o grubości 15-35 μm , a w przypadku stosowania gruntów przewodzących prąd można nakładać tą metodą powłoki dwuwarstwowe o grubości 30-45 μm . Dla wykorzystania osadzania elektroforetycznego powłok konieczne jest przewodnictwo elektryczne materiału obrabianego podłoża. Do zalet tej metody należy możliwość nanoszenia powłok na podłoża o skomplikowanym kształcie i łatwość nakładania powłok o różnej grubości poprzez kontrolę napięcia, czasu procesu i stężenia zawiesiny, a także jednorodność struktury powierzchni uzyskanej tą metodą. Wymaga to jednak wykorzystania specjalistycznej i relatywnie kosztownej instalacji i uniemożliwia zastosowanie tego procesu w warunkach warsztatowych.

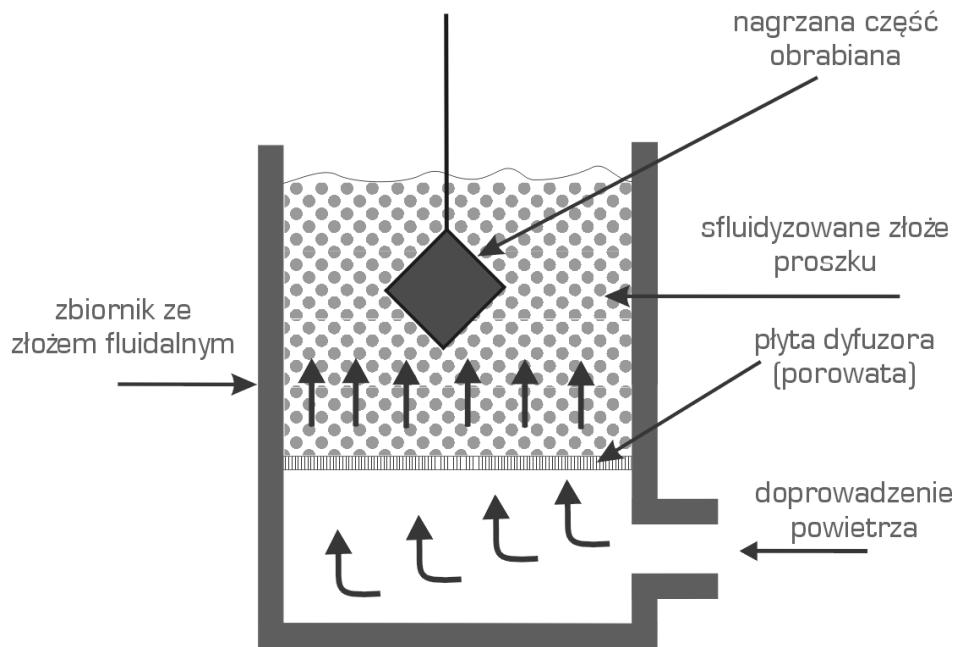
Nanoszony materiał osadza się na malowanym przedmiocie pod wpływem pola elektrycznego, więc ze względu na konieczność zanurzenia w ciekłej kąpieli metoda ta jest zbliżona do malowania zanurzeniowego, a ze względu na oddziaływanie stałego prądu elektrycznego jest zbliżona do galwanicznych sposobów nakładania powłok ochronnych. W polu elektrycznym następuje ruch jonów powstałych w wyniku rozpadu nanoszonego materiału na aniony, stanowiące cząstki żywicy, i kationy, którymi są aminy lub amoniak, neutralizującymi spoiwo w celu umożliwienia rozpuszczalności w wodzie. Aniony farby o ujemnym ładunku elektrycznym przesuwiają się do bieguna dodatniego, gdzie tracą swoje ładunki i przechodzą w stan nierozpuszczalny, natomiast reszty aminowe jako kationy dodatnio naładowane przemieszczają się do bieguna ujemnego, gdzie przechodzą w wolne aminy obojętne elektrycznie. Metody osadzania elektroforetycznego wymagają alternatywnie stałego napięcia (prąd maleje podczas procesu), stałego prądu (napięcie rośnie podczas osadzania), roztworów wodnych (wydzielanie H_2 i O_2 na elektrodach) oraz rozpuszczalników organicznych (alkohole, aceton). W procesach anaforezy obecnie najczęściej stosowanych, materiały pokrywające osadzają się na anodzie stanowiącej pokrywany element, natomiast odwrotnie jest w przypadku katarforezy, która jest rzadziej stosowana.

4.7. Nakładanie powłok organicznych proszkowych z fazy stałej

Od ponad ćwierćwiecza wzrasta znaczenie przemysłowego pokrywania powierzchni przedmiotów użytkowych proszkami organicznymi. Polimery przeznaczone do nanoszenia powłok mają postać proszków, past lub folii. Dyspersyjne cząstki materiału na powłokę w postaci proszku nakłada się na powierzchnię podłoża, a następnie poddaje się stopieniu. Po stopieniu proszku na powierzchni powstaje warstwa ciekłej żywicy, która po zakrzepnięciu tworzy powłokę. Żywice na powłoki proszkowe można podzielić na termoplastyczne i termoutwardzalne. Na powłoki proszkowe częściej używa się tych pierwszych (polichlorku winylu, nylonu, poliestru, polietylenu i propylenu). Grubość powłok proszkowych jest stosunkowo duża (0,08-0,3 mm). Na termoutwardzalne powłoki proszkowe używa się żywic epoksydowych, poliestrów i akryli. Tego rodzaju żywice samorzutnie polimeryzują w czasie nagrzewania. Grubość powłok z termoutwardzalnych tworzyw sztucznych waha się w granicach 0,025-0,075 mm.

Do pokrywania proszkami służą dwie metody:

- natryskiwanie,
- zanurzanie w złożu fluidalnym.



Rysunek 91. Schemat pokrywania powierzchni w złożu zawieszinowym (według [537])

W metodzie natryskiwania każda cząstka proszku zostaje zjonizowana i dlatego przyciągana jest przez powierzchnię podłoża zagruntowaną farbą elektrostatyczną. Strumień sprężonego powietrza wraz z cząstkami lakieru jest nadmuchiwany na powierzchnię podłoża. Cząstki, które nie zostały przyciągnięte do powierzchni, wracają do zbiornika i ponownie zostają użyte do natrysku. Natrysk proszku może być prowadzony w temperaturze pokojowej, następnie element powlekany jest nagrzewany aż do stopienia się proszku (temperatury mięknienia polimeru). Proszek może być również natrykiwany na podłoże nagrzane do temperatury wyższej od temperatury topnienia proszku. W tym przypadku uzyskuje się powłoki grubsze.

Metoda pokrywania w złożu fluidalnym proszku jest mniej powszechna w porównaniu z metodą natryskiwania. Schemat pokrywania proszkami tą metodą ilustruje rysunek 91. Przedmiot nagrzany do temperatury wyższej od temperatury topnienia proszku zostaje wstawiony do złoża i pokryty proszkiem, który ulega stopieniu tworząc powłokę.