

Acél korrózióvédelme alumíniumbevonattal

A tanulmány röviden ismerteti a szénacélokra felvitt alumíniumbevonatok korrózióvédelmi célú alkalmazhatóságának fontosabb anyagszerkezeti és felülettechnológiai ismérveit, és bemutatja a hőszigetelő bevonatok alatti korrózió elleni védekezésre való alkalmasságát például a termikus szórással képzett alumíniumbevonatoknak.

Bevezetés

Acéltárgyaknál a korróziós hatások mérséklésére, azaz az ún. korrózióvédelemre, sokféle megoldás ismert és használatos. Az ún. védőbevonatokat tekintve is rendkívül gazdag a „választék”, melyek közül manapság messze a műgyantabázisú festékek és a műanyag bevonatok a legelterjedtebbek. Ugyanakkor vas- és acéltermékek felületkikészítésére sokféle nemvasfémet és színesfém ötvözetet is használnak, és napjainkban különösen a cink- és cinkötvözet bevonatok alkalmazása a legelterjedtebb, korrózióvédelmi célból. Hasonló célra ugyanakkor alumínium is szóba jöhet, nemcsak belső terekben, hanem kültéri, ún. atmoszférikus körülmények között is, köszönhetően a kiváló, spontán passzíválódási képességének [1, 2]. Emellett viszont a felvitt, felületi alumíniumréteg (bevonat) és a hordozó alapfém közötti kapcsolat milyensége, vagyis a kötés jellege és erőssége, szintén meghatározó. E két alapvető bevonattechnológiai jellemzőre figyelemmel vetődik fel a kérdés, nevezetesen az, hogy metallurgiai és egyéb műszaki és alkalmazástechnikai szempontok alapján megítélve, hol „működhet jól” egy ilyen: *alumínium az acélon* típusú bevonatrendszer. Esetleg alkalmas lehet az acélcsőveken alkalmazott, hőszigetelő burkolat alatti – nagyon „alattomos” – korrózió (az angol szakirodalomban: corrosion under insulation – CUI) veszélyességének mérséklésére is?

Alumíniumbevonatok kialakítása

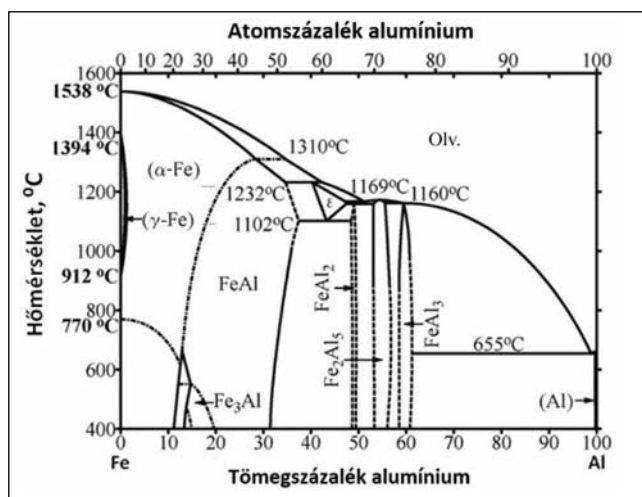
A vashoz képes viszonylag kis olvadáspontú alumínium (~ 660 °C) akár olvadék formájában (tűzi-mártó bevonással vagy termikus szórástechnikákat alkalmazva) viszonylag könnyen felvihető szilárd acéltárgyak felületére, de vékony alumínium fémbevonat az alumínium gőzből vagy alumíniumvegyületek gőzét tartalmazó gőz-/gázelegyekből is leválasztható különféle CVD-technikákkal (Chemical Vapor Deposition – kémiai gőzfázisú leválasztás). A sok más fémnél elterjedten használt, vizes oldatos elektrolízissel (galvanizálással) ugyan alumínium nem választható le, de elvben az olvadékelektrolízis vagy a vízmentes, szerves oldószeres, vagy az ún. ionos folyadékos (ionic liquid) közegekből [3] a szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten is képezhetünk katódos redukcióval alumíniumbevonatot, az erre alkalmasan kiválasztott

és/vagy megfelelően előkezelt tárgyak felületére; noha ez utóbbi eljárások az ipari gyakorlatban egyelőre még nem terjedtek el.

Igényesebb műszaki területeken, mint amilyen például egyes gázturbina-alkatrészek felületkezelése [4], általában a CVD-eljárásokat használják; az olcsóbb szénacél lemeztermékek alumíniummal való bevonására viszont folyamatosan üzemeltetett sorokon készítik elő a tekerceken érkező, majd végtelenített acéllemezt, esetenként huzalt is alumínizálásra, amikor is alumínium olvadákfürdőn történő áthúzás közben jön létre a bevonat [5–7]. Egy ilyen rendszerű, de szakaszosan működtetett, laboratóriumi, kísérleti alumíniumozóberendezést állítottak össze a közelmúltban a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézetében is [8].

Az alumíniumbevonat és az acélhordozó közötti kötés

Amennyiben a hordozó és a bevonófém csak minimális mennyiségben tartalmaz ötvözőket, illetve szennyezőket – ilyen gyakorlati eset a kis széntartalmú, ötvözetlen acélok az amerikai szabvány szerinti, ún. II. típusú mártásos alumínizálása [9] –, akkor az alumíniumolvadékkal a mártás során rövid ideig érintkeztetett acéltárgy felületén kialakuló vegyületi rétegek (intermetallikus fázisok) jól összevethetők a végtelen lassú folyamatok eredményeként kialakuló, illetve termokémiai adatokból számítással is meghatározható fázisokkal. A binár Fe-Al egyensúlyi fázisdiagramon (1. ábra) az összetétel függvényében a Fe-Al vegyületfázisok mind jól láthatók. Az is megfigyelhető, hogy ezek stabilitása ugyan függ a hőmérséklettől, de a



■ 1. ábra. Vas-alumínium binár, egyensúlyi fázisdiagram [10]

Török Tamás István szakmai életrajzát a 2018/5-6. számban közzöltük.

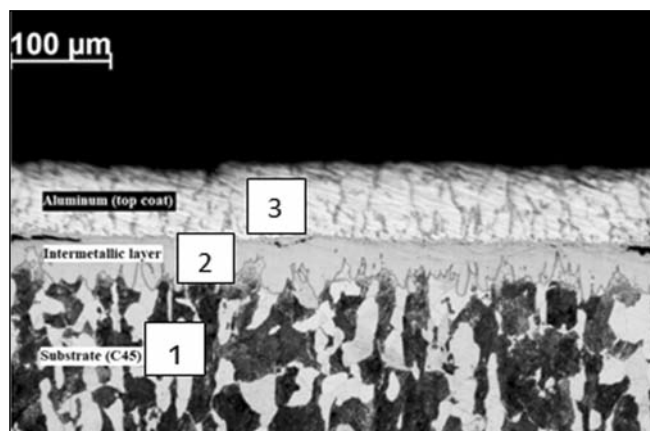
feltüntetett értékek meglehetősen nagy hőmérsékleteket (> 1000 °C) jelentenek. Az olvadékba mártással történő aluminizálás (tűzi mártó alumíniumozás) ipari gyakorlatában 750 °C körüli hőmérsékleten dolgoznak, ahol várhatóan csaknem valamennyi (α -FeAl, ζ -FeAl₂, η -Fe₂Al₅, θ -FeAl₃) vegyületfázis – szilárd halmazállapotban – létrejöhet az alumíniumolvadék és a szilárd vas (illetve a gyakorlatban acélok) közötti interdiffúziós folyamatok során.

A valóságban azonban még ennél is sokkal változatosabb a kép, pontosabban fogalmazva, a bevonatképzés során kialakuló bevonatok tényleges összetétele és szerkezete. Mindenesetre az alumínium és az acél között a mártásos bevonatképzés viszonylag nagy hőmérsékletén kedvezőek a feltételek erős metallurgiai, azaz fémes kötés kialakulásához. Ugyan a nagyobb keménységű fázisok (ζ -FeAl₂, η -Fe₂Al₅, θ -FeAl₃) egyben viszonylag ridegek is, de ezek kiépülése, szerkezete és mennyiségi arányaik a bevonatolás technológiai változóival (bemártási idő, hőmérséklet, olvadékvöztetés) általában kedvezően befolyásolhatók.

Az olvadékba mártással készült alumíniumbevonat szerkezete

Az alumíniumolvadékkal érintkezés hőmérsékletén, majd a lehűlés közben kialakuló ötvözeti (intermetallikus vegyületeket tartalmazó) réteg jól beazonosítható a 2. ábrán, melyre többnyire az acélhordozó felé mutató, fogazott struktúra a jellemző. Végül erre az összetett ötvözeti rétegre kristályosodik rá hűlés közben az alumíniumbevonat. Amennyiben az ilyen módon készült, alumíniumbevonatos acéltermék mintegy 400 °C-nál nem nagyobb hőmérsékletű levegővel érintkezik, akkor a korrózióállóságát elsődlegesen a külső alumíniumréteg fizikai, mechanikai és kémiai tulajdonságai határozzák meg [5].

Ugyanakkor acéltermékek alumíniummal való bevonását még ennél is nagyobb hőmérsékletű, oxidáló hatású, korróziós igénybevételek (pl. forró levegő, forró füstgázok) esetére is ajánlják, természetesen figyelemmel magának az acél hordozóknak a hőhatással szembeni viselkedésére is. Mintegy 700–800 °C-os hőmérséklet-tartományban

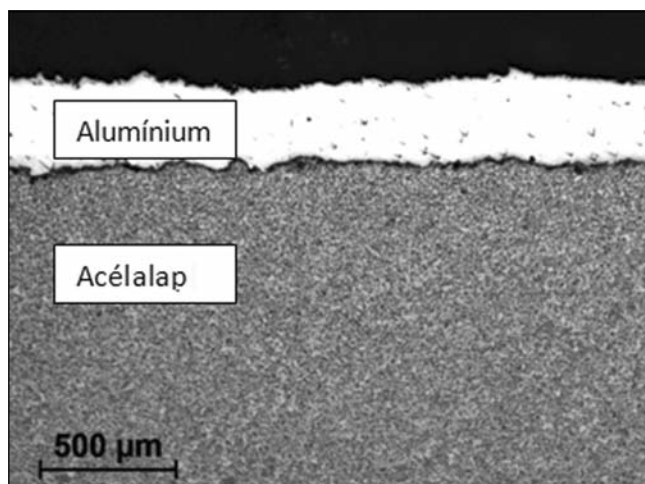


■ 2. ábra. Alumíniumolvadékba mártással, laboratóriumi körülmények között, közepes széntartalmú acélmintán (C45) kiépült bevonat keresztmetszeti csiszolatáról maratás után készült optikai mikroszkópos felvétel [8]. 1 – acélalap; 2 – Fe-Al intermetallikus fázisok rétege; 3 – alumíniumbevonat

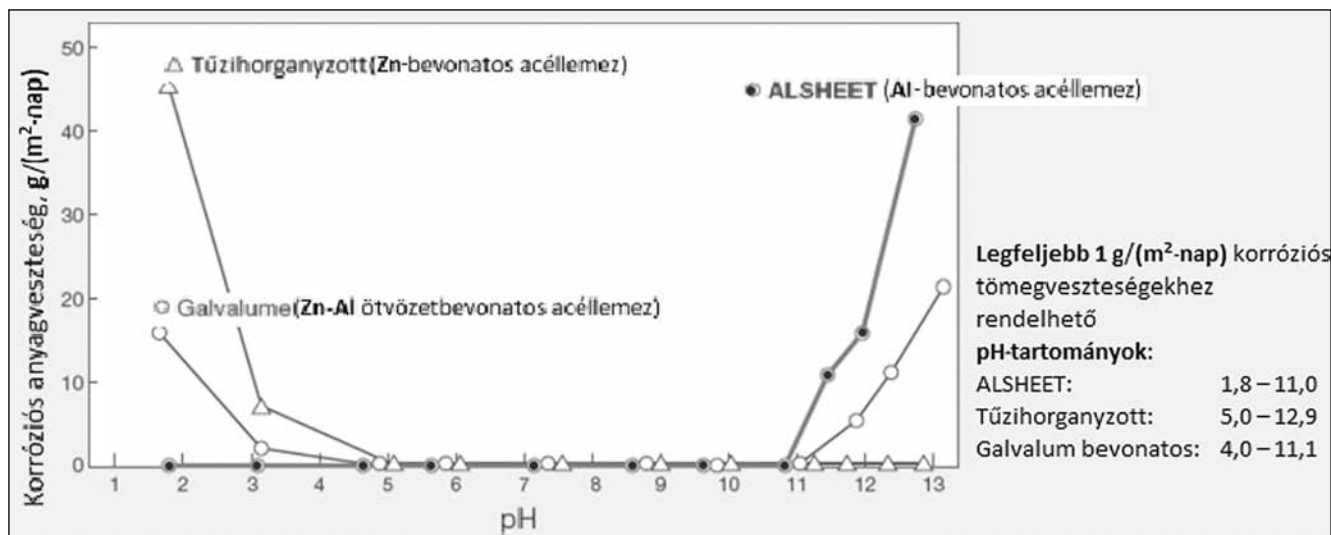
ez a külső alumíniumréteg már néhány nap alatt teljesen összeépül az alatta lévő ötvözeti réteggel (diffúziós és intermetallikus vegyületképződési folyamatok révén), és innentől kezdve már maguk a Fe-Al intermetallikus vegyületek (vas-aluminidek) tulajdonságai fogják meghatározni az aluminizált acéltermékek nagy hőmérsékletű korrózióállóságát. Ezeknek a vas-aluminideknek a nagy hőmérsékletű oxidációja *Martinez et al.* [11] mérései szerint a nagy kémiai stabilitású, kompakt és tiszta, azaz vas-oxidokat nem tartalmazó, Al₂O₃ passzív rétegnek köszönhető, amennyiben a vas-aluminid réteg Al-tartalma ~18 atom%-nál nagyobb. Ez a feltétel pedig még az α -FeAl fázis (1. ábrán: ~20–50 atom% Al-tartalommal) esetében is teljesül. Megállapítható tehát, hogy az aluminizált szénacél szerkezeteknél sokkal kisebb mértékű reveképződéssel lehet számolni, mint az alumíniummal nem felületkezelt esetekben. Ugyanakkor egy-egy adott acéltípusra és ismert, konkrét, korróziós igénybevételi körülmény(ek)re mindig célszerű legalább laboratóriumi kísérleteket is elvégezni a tényleges reveképződési kinetika és egyéb morfológiai jellemzők minél részletesebb feltérképezése céljából.

A termikus szórással készült bevonat szerkezete

Az alumínium a termikus szórás eljárások közé tartozó olvadékszórással is felhordható megfelelően előkészített acéltárgyak felületére. Ezek az ún. TSA-bevonatok viszont néhány fontos műszaki jellemzőjükben eltérnek a fentebb bemutatott, tűzi-mártó eljárásokkal képzett alumínium-, illetve alumíniumtartalmú bevonatoktól. Példaként egy propán-oxigénes lángszórással (Metallization Flame Spray típusú berendezéssel [12]), alumíniummal bevont acéllemez keresztmetszeti csiszolati képén (3. ábra) szemléltetjük a lángszórással készült bevonat kapcsolódását az acélalaphoz. A termikus szórás technikáknak egyébként egyik fontos sajátossága, hogy a nagyon apró fémolvadékcseppeknek a felületen való igen gyors lehűlése és szinte azonnali megszilárdulása miatt, az acélalap és az alumíniumbevonat között kohéziós kötés nem tud kialakulni. Ennek ellenére, ennél az anyagpárnál is legalább 12–14 MPa kötése erősség a jellemző [9], ami nagyobb,



■ 3. ábra. Lángszórással, acéllemezen képzett alumíniumbevonat keresztmetszeti csiszolatáról maratás után készült optikai mikroszkópos felvétel



■ 4. ábra. Ipari bevonatos (Al = ALSHEET; Zn = tűzihorgany; Zn-Al = Galvalume) acéllemez mintákon mért korróziós anyagvesztések a vizes közeg pH-jának függvényében [5]

mint a szerves fémfestékekre általában jellemző tapadás-erősségek.

A termikusan szórt fémbevonatok másik fontos jellemzője a néhány százalékos vagy még ennél is nagyobb porozitás, amelyet a bevonatrendszer tervezésénél ugyancsak figyelembe kell venni. Ezek a bevonatok viszont gyakorlatilag teljes vastagságukban közel azonos összetételűek, és a felületi jellemzőik többféle utókezeléssel kedvezően módosíthatók és könnyen festhetők.

Alumíniumbevonatok alkalmazása szigetelt acélsövek korrózióvédelmére

Ötvözetlen acélból készült szerkezetek, például hőszigetelő köpennyel ellátott csővezetékek esetében a külső hőingadozás és páralecsapódás gyakorta „talál” az acélsövek felületén olyan pontokat, ahol a vas elektrokémiai korróziós roncsolódásához kedvezőbb körülmények alakulnak ki, mint például a jobban szellőző felületrészek. Mivel magának az acéltárgynak vagy csőszakasznak a felületét a szigetelés burkolata eltakarja, ezért ezeken a rejtett helyeken szinte észrevétlenül olyan mértékű lokális anyagvesztések adódhatnak, ami akár katasztrofális kimenetelű is lehet (repedés, csőlyukadás, szivárgás, a szállított veszélyes anyag kiáramlása vagy berobbanása).

Az acélok szigetelésburkolatok alatti korróziója elleni védekezés egyik hatékony megoldása pedig éppen az alumíniumbevonatok alkalmazása lehet, mivel az alumínizált acélok nedves korrózióval szemben bizonyítottan jó védőképességet mutatnak [5]. Ebből a szempontból még érdemes lehet összevetni az alumíniumbevonatok (pl. az ALSHEET) korróziós viselkedését az egyelőre még elterjedtebben használt tűzihorganyzott, illetve a cink-alumínium ötvözetrel (pl. Galvalum) bevont acéltermékekével. Egy szemléltető példaként e háromféle korrózióvédő fémbevonatnál a kísérleti mérésekkel meghatározott [5] korróziós anyagvesztéseket hasonlíthatjuk össze a 4. ábrán.

A 4. ábrán jól látható, hogy a semlegeshez közeli (7-es pH), legfeljebb csak enyhén savas, illetve csak enyhén lúgos vizes oldatokban (pH = 5–11 tartományban) mind a

három vizsgált fémbevonat jól ellenáll a korrózióknak. Jelentősebb korróziós anyagvesztést az ALSHEET esetében csak a pH > 11 lúgos oldatokban mértek. Az is megállapítható a közölt mérések alapján, hogy ez az alumíniumbevonatos termék a mérsékelt savas (pH = 2–5) vizes közegekkel szemben viszont ellenállóbbnak bizonyult, mint a cinkkel, illetve cink-alumínium ötvözetrel bevont és vizsgált másik két termék [5]. Ennek a megfigyelésnek a szénacél termékek fémbevonatos védelme szempontjából azért nagy a jelentősége, mivel a tiszta vas, illetve a szénacél erősebben lúgos, vizes oldatokban már kevésbé reakcióképesek (felületükön passziválódnak), viszont a savasabb pH-tartományban (pH = 2–5) a vas aktív kémiai oldódását az alumíniumbevonat még hatásosan képes mérsékelni.

Összegzés

Az alumíniumbevonatok a nagy hőmérsékletű levegő és füstgáz okozta korróziós igénybevételével szemben az acélszerkezeteknél is ígéretes védelmet, illetve jó műszaki megoldást jelenthetnek, ami elsődlegesen a vas-alumínid intermetallikus fázisok oxidációval (revésedéssel) szembeni kiváló ellenálló képességének köszönhető. Az alumínizálással történő bevonatképzés módszerei Magyarországon ugyan még kevésbé ismertek, de a fémtechnológiai felhasználók számára e rövid áttekintés talán éppen ezért is hasznos lehet, akár csak a nagyon változatos korrózióvédelmi megoldás- és termékkínálatban eligazodást segíteni. Az alumínizált vagy akár termikus szórással képzett alumíniumbevonatok emellett olyan, kisebb hőmérsékletű területeken is hatásosan alkalmazhatók és „jól működő” megoldást jelenthetnek, mint amilyenre a szigetelésburkolatok alatti korrózió mérséklésére vonatkozó példa utalt.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom egykori és jelenlegi hallgatóimnak, Sályi Zsoltnak, Hompoth Szabolcsnak és Hawkar Jalal Muhammednek a felhasznált dokumentumok és vizsgálati

eredmények összegyűjtésében nyújtott segítségükért. A termikus szórással (TS) készített, alumíniumbevonatos mintákat *Redele György* (R-Trade Kft. MetalSpray Hungary) bocsátotta rendelkezésre.

Irodalom

- [1] *Lichtenbergerné dr. Bajza E., Komjáti I., dr. Vértes K.*: Alumíniumkorrózió, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983
- [2] *Kunkel J., Longáné Kozlík I., Tóth Zs., Haskó F.*: Fém-szóró alumíniumbevonatok összehasonlító korróziós vizsgálata, *Korróziós figyelő: korrózióvédelmi műszaki tudományos folyóirat* 29/2 (1989) 42–45.
- [3] *H. Matsushima, H. Takahashi, T. Suzuki, M. Ueda, I. Mogi*: Effect of a high magnetic field on aluminum electrodeposition using an ionic liquid, *Electrochemistry Communication* 115 (2020) 106733
- [4] *Dr. Thomas M. Gartner*: Fundamental aspects of airfoil repair (előadás), *Korrózióvédelmi és felülettechnológiai Munkabizottság ülése, MTA-MAB, Miskolc, 2019. nov. 21.*
- [5] Hot-dip aluminum-coated steel sheets, *Nippon Steel Product Catalog*, https://www.nipponsteel.com/product/catalog_download/pdf/U034en.pdf.
- [6] *Prohászka J., Baranyi Z.*: A tűzi alumíniumozás fázisátalakulással kísért diffúziós folyamatai, *BKL Kohászat*, 117/6 (1984) 256–261.
- [7] *Prohászka J., Dobránszky J., Szabó P.*: Az acél karbon-tartalmának hatása az intermetallikus Al-Fe vegyületek kialakulására, *BKL Kohászat* 130/4 (1997) 131–137.
- [8] *M. J. Hawkar, M. Benke, D. Koncz-Horváth, Z. Sályi, and T. I. Török*: Characterization of Hot-Dip Aluminized C45 Carbon Steel Before and After Cyclic Heat in Air, *Surf. Eng. & Appl. Electrochem.*, 2020 (kézirat közlésre leadva).
- [9] Type 2 aluminized steel, *ASTM A463/A463M T2-300 szabvány*.
- [10] *R. Mitra and R. J. H. Wanhill*: Structural intermetallics, Chapter 10, *Aerospace Materials and Material Technologies*, Vol. 1, Eds.: Prasad N. E. et al., Springer, 2017
- [11] *M. Martinez, B. Viguier, P. Maugis, J. Lacaze*: Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides, *Intermetallics* 14 (2006) 1214–1220
- [12] *Redele György*: R-Trade Kft. MetalSpray Hungary, személyes közlés, 2020. május.

HARCSIK BÉLA – NYITRAY DÁNIEL – SIPOS ISTVÁN

A Fazolák öröksége – Fejezetek a diósgyőri kohászat történetéből

Fazola Henrik egri kovácmester kezdeményezésére Mária Terézia magyar királynő 250 évvel ezelőtt, 1770. július 28-án írta alá a Szentléleki Vasgyár alapítását engedélyező oklevelet, megalapítva ezzel a 238 éven át működő diósgyőri vasművet. A gyár meghatározó szerepet töltött be nemcsak Diósgyőr-Miskolc, hanem az egész ország életében. A gyár több száz éves működése alatt elért eredmények pozitív hatása máig él emlékeztűnkben, ezért is fontos megemlékezni a jeles évfordulóról.

A Diósgyőr-Hámori Vasmű megalmodója és építője, *Fazola Henrik* 1730 körül született Würzburgban. Feltehetően lakatos családból származott, és szülővárosában a leghíresebb lakatosműhelyben, *Johann Georg Oegg* mester kezei alatt tanulta ki a mesterség fogásait, melyet művészi fokra fejlesztett. A würzburgi érsekségi szék utódlásában az 1750-es évek közepén beállott változás jelentősen csökkentette az Oegg-műhely megrendeléseit, ami a segédek számának csökkentését tette szükségessé. Nem így volt Egerben, ahol Mária Terézia 1741-ben *gr. Erdődy Gábor* halálát követően, *gr. Barkóczy Ferencet* ültette a püspöki székbe, aki elődeihez

képest még nagyobb városépítő volt, és saját pompájának megteremtését bemutató tervei szerint végezte munkáját. Sok művészt, művészi érzékű mesterembert foglalkoztatott. Ebbe a mestertársaságba, feltehetően bécsi kapcsolatai révén hívta meg 1758-ban *Fazola Henrik* lakatos- és órásmestert.

Fazola Henrik pár év alatt komoly vagyona tett szert Egerben kovácsoltvas munkáival, gondot jelentett azonban a vas alapanyag beszerzése a távoli mecenzéfi és csetneki hámorokból. A beszerzések nehézsége miatt felmerült annak gondolata, hogy Eger közelében vasművet kellene létesíteni.

Dr. Harcsik Béla 2000-ben okl. kohómérnöki diplomát, 2012-ben PhD-fokozatot szerzett a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán. 2017. június 1-től a Magyar Műszaki és Közlekedési Múzeum Kohászati Gyűjteményének muzeológusa.

Dr. Nyitray Dániel okl. kohómérnök, a bezárásra került Diósgyőri Kohászat nyugalmazott igazgatója, az OMBKE Vaskohászati Szakosztály diósgyőri helyi szervezetének elnöke, az OMBKE tiszteleti tagja.

Sipos István okl. kohómérnök, a bezárt Diósgyőri Kohászat nyugalmazott főmérnöke, a lebontott Diósgyőri Öntöde Kft. volt ügyvezető igazgatója, az OMBKE Öntödei Szakosztály diósgyőri helyi szervezetének elnöke, az Északkelet-Magyarország Ipartörténetének Ápolásáért Alapítvány kuratóriumának elnöke.