

POWŁOKI OCHRONNE
W KOROZJI WYSOKOTEMPERATUROWEJ

PLAN PREZENTACJI

- 1) Podstawowe definicje
- 2) Metody nakładania powłok
- 3) Powłoki ochronne w procesach korozji wysokotemperaturowej
 - atmosfery utleniające
 - atmosfery siarkujące
 - atmosfery utleniająco-siarkujące
 - atmosfery silnie nawęglające
- 4) Bariery termiczne (TBC)

DEFINICJE

Powłoka, to zewnętrzna warstwa danego obiektu, różniąca się od niego własnościami fizykochemicznymi lub strukturą.

Powłoka ochronna, to zewnętrzna warstwa materiału zapewniająca jego ochronę przed korozją.

LITERATURA

1. Ochrona przed Korozją. Poradnik. (Praca zbiorowa)
Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 1986.
2. Developments in high-temperature corrosion and protection of materials. Ed. Wei Gao, Zhengwei Li. Woodhead Publishing Ltd. Cambridge, England, 2008.
3. High-temperature oxidation of metals. N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit. Cambridge University Press. New York, USA 2008.
4. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. ASM Handbook, vol. 13A. ASM International. Ohio Park, USA, 2003.

METODY NAKŁADANIA POWŁOK

1. Metoda elektrolityczna
2. Metody chemiczne (bezprądowe)
3. Metoda ogniowa (zanurzeniowa)
4. Natryskiwanie cieplne
5. Metody dyfuzyjne
6. Platerowanie
7. Naparowanie próżniowe metodą bezprądową

METODY PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI STALI POD POWŁOKI

1. Metody mechaniczne:

- obróbka strumieniowo-
cierna,
- szczotkowanie

2. Metody fizyko-chemiczne:

- odtłuszczenie w
rozpuszczalnikach,
- odtłuszczenie emulsyjne,
- odtłuszczenie alkaliczne,
-

wytrawianie w kwasach i zasadach (usuwanie tlenków i wodorotlenków),

- odtłuszczenie
elektrolityczne,

POWŁOKI ELEKTROLITYCZNE (GALWANICZNE)

Elektrolityczne nakładanie powłok metalowych na podłoża przewodzące prowadzi się przez osadzanie metali z roztworu ich soli lub anod z tego metalu pod wpływem prądu elektrycznego. Przedmiot powlekany stanowi katodę, anodą jest natomiast płyta metalu powłokowego.

Powłoki powstają przez tworzenie się ośrodków krystalizacji (zarodków), a następnie ich wzrost, aż do utworzenia ciągłej warstwy o określonej grubości.

Czynniki wpływające na własności powłok: rodzaj metalu podłoża, rodzaj i stężenie elektrolitu, substancje dodatkowe (np. zwiększające przewodnictwo elektryczne kąpeli, powodujące powstawanie powłok drobnokrystalicznych lub wybłyszczenie powłoki), gęstość prądu, temperatura kąpeli, czas procesu, sposób mieszania kąpeli (mechaniczne, sprężonym powietrzem, itp.).

POWŁOKI CHEMICZNE

Chemiczne (bezprądowe) nakładanie metali polega na redukcji związków metali z roztworów ich soli za pomocą reduktorów (sole kwasu podfosforowego lub inne). Dotychczas opracowano metody chemicznego osadzania niklu, kobaltu, cyny, miedzi, srebra, złota, palladu i platyny. W metodzie kontaktowej nakładania powłok chemicznych – również bezprądowej – powlekanie polega na wypieraniu jonów metalu z roztworu przez metal podłoża. Powłoki metalowe naniesione metodami chemicznymi rzadko stosuje się do celów ochrony przed korozją.

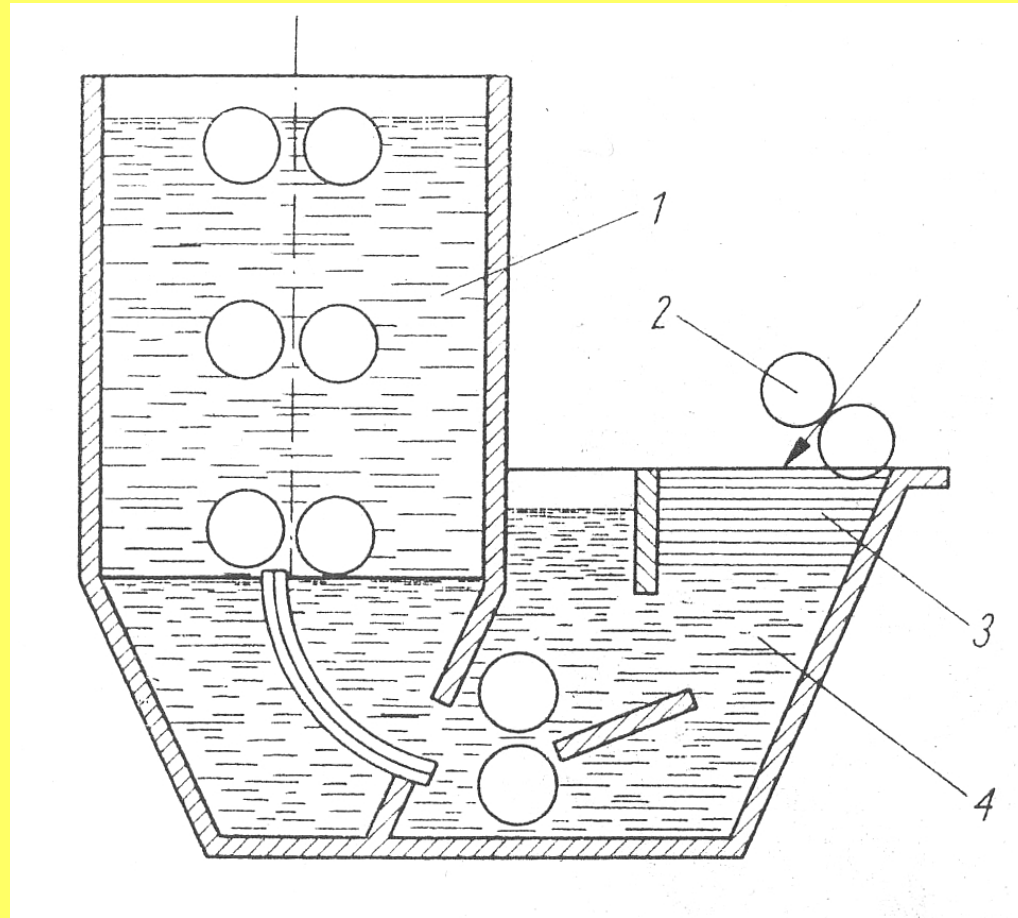
POWŁOKI OGNIOWE (ZANURZENIOWE)

Powłoki ogniowe uzyskuje się poprzez powlekanie w kąpielach stopionego metalu mającego stanowić powłokę. Metoda ta jest najstarszym i najtańszym sposobem wytwarzania metalowych powłok ochronnych, trwale związanych z podłożem.

Wyroby o dużej długości (taśmy, druty) są powlekane przez ciągłe ich przepuszczanie przez kąpiel stopionego metalu, natomiast wyroby pojedyncze są powlekane w sposób cykliczny, tj. przez pojedyncze ich zanurzeniem lub partiami za pomocą odpowiednich uchwytów, zawieszek i przenośnika. Jako materiały powłokowe stosuje się tylko te metale, których temperatura topnienia jest niższa od temperatury topnienia metalu podłoża. W praktyce stosuje się te metodę do nakładania powłok cynowych (232°C), ołowiowych (327°C), cynkowych (419°C) i aluminiowych (660°C).

POWŁOKI OGNIOWE (ZANURZENIOWE)

- schemat urządzenia do cynowania ogniowego



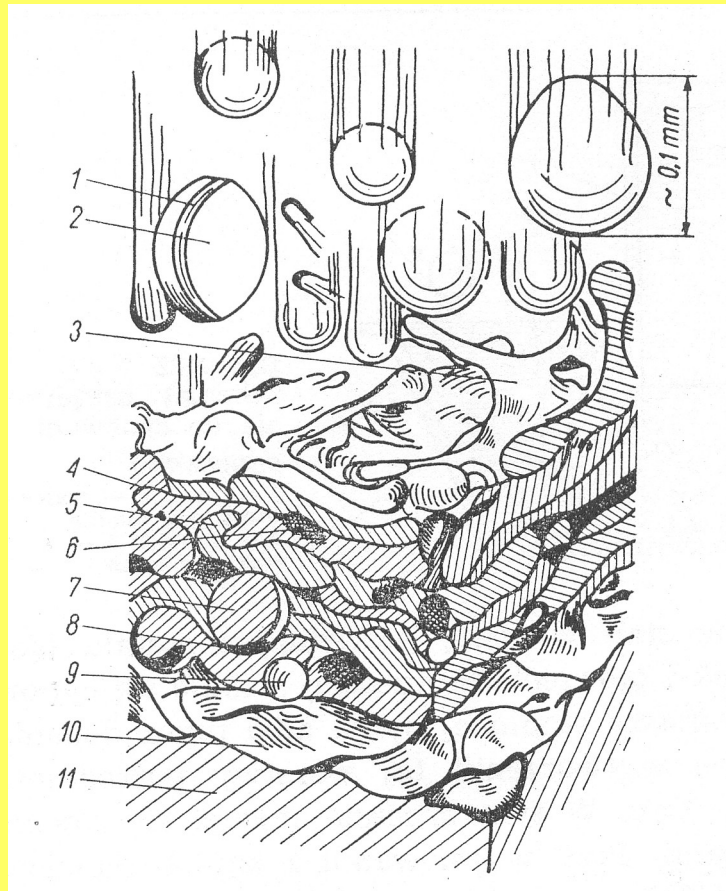
1 – olej, 2 – walec kierujący blachę, 3 – topnik, 4 – stopiona cyna

POWŁOKI NATRYSKIWANE CIEPLNIE

Natryskiwanie cieplne metali (metalizacja natryskowa) polega na stopieniu, przy użyciu różnych źródeł ciepła (płomienia, łuku elektrycznego, łuku plazmowego lub przy wykorzystaniu prądów wielkiej częstotliwości), metalu powłokowego podanego w postaci drutu lub proszku, rozpyleniu po stopieniu i skierowaniu cząstek na podłoże za pomocą strumienia sprężonego gazu (najczęściej powietrza). W wysokiej temperaturze płomienia lub łuku, cząstki metalu ulegają częściowemu utlenieniu, a po uderzeniu w podłoże ulegają spłaszczeniu i zakleszczeniu się w jego nierównościach. Po uderzeniu w podłoże dochodzi do pęknięcia cienkiej błony tlenkowej, w wyniku czego powłoka jest zbudowana z natryskwanego metalu, jego tlenku i porów. Całkowita objętość porów z reguły nie przekracza 15 %.

POWŁOKI NATRYSKIWANE CIEPLNIE

Schemat procesu tworzenia się natryskanej warstwy metalowej



- 1 – błonka tlenowa na cząstce, 2 – ciekłe wnętrze cząstki, 3 – cząstka rozpryskująca się przy uderzeniu, 4 – resztki błonki tlenkowej pozostające między natryskanymi cząstkami, 5 – zakleszczanie cząstki, 6 – cząstki złączone przez wzajemne zespawanie, 7 – cząstka o niskiej temperaturze (nie plastyczna), 8 – szczelina między cząstkami nie plastycznymi, 9 – mikropory (wskutek gazów spalinowych na cząstkach), 10 – powierzchnia podłoża (widoczne schropowacenia, 11 - podłoże

POWŁOKI DYFUZYJNE

Powłoki dyfuzyjne wytwarzane są na drodze zmiany składu chemicznego warstwy przypowierzchniowej materiału podłoża w wyniku wprowadzania obcych pierwiastków. Powłoka dyfuzyjna stanowi część materiału podłoża nasyconą obcymi pierwiastkami i nie może być od niego oddzielona. Metale wprowadzone do podłoża dyfundują do sieci krystalicznej bez widocznej zmiany ich wymiarów.

Typowe procesy dyfuzyjne:

- Aluminiowanie
- Chromowanie
- Chromoaluminiowanie
- Cynkowanie
- Chromokrzemowanie

PROCESY DYFUZYJNE - ALUMINIOWANIE

Proces aluminiowania może być prowadzony w środowisku stałym, ciekłym lub gazowym.

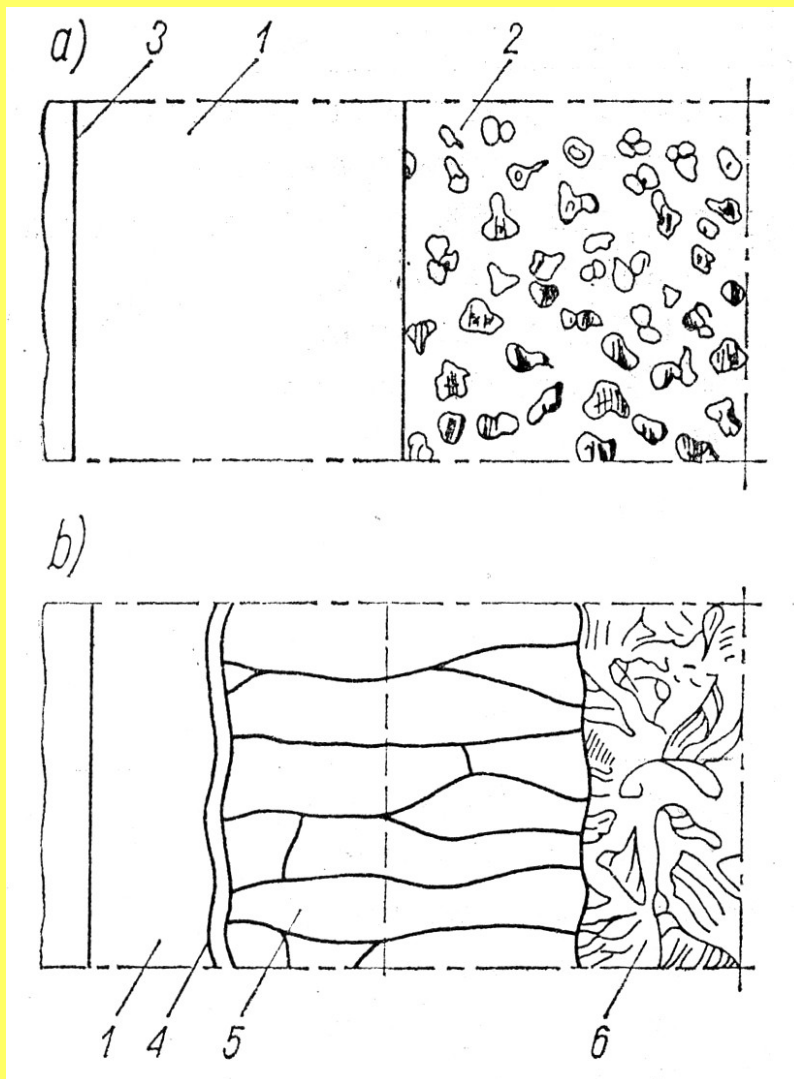
Do aluminiowania w środowisku stałym stosuje się sproszkowane aluminium, tlenek aluminium, żelazoglin, kaolin oraz chlorek amonu. Proces prowadzony jest w temperaturze 850-1050 °C i atmosferze azotu lub wodoru. Czas obróbki cieplnej wynosi od 1 do 3 godzin w przypadku drobnych części i od 10 do 14 godzin dla części o dużym przekroju.

Aluminiowanie w środowiskach ciekłych zawierających 92-94 % Al i 6-8% Fe prowadzi się w temperaturze 750-800 °C przez 0,5-1 godziny.

Do aluminiowania w środowisku gazowym stosuje się retorty zawierające mieszaninę aluminium (45%), tlenku glinu (45%) i chlorku amonowego (10%) oraz gaz ochronny: azot lub wodór. Temperatura procesu wynosi 900-1050 °C, a czas trwania 2 h.

PROCESY DYFUZYJNE - ALUMINIOWANIE

Dyfuzyjna powłoka aluminiowa na stali



- a) – po powlekanii,
 - b) – po wyżarzaniu dyfuzyjnym;
- 1 – powłoka Al, 2 – podłoże stalowe, 3 – warstwa chroniąca Al w czasie wyżarzania, 4 – warstwa Al_2O_3 , 5 – roztwór stały pseudostopu Al-Fe, 6 – stal (podłoże) po rekrytalizacji

PROCESY DYFUZYJNE - CHROMOWANIE

Proces dyfuzyjny chromowania może być prowadzony:

- w proszkach (żelazochrom lub chrom, chlorek amonowy, piasek kwarcowy, kaolin) w temperaturze ok. 950 °C.
- w kąpielach solnych (chlorek chromu, chlorek sodu i żelazochrom) w temperaturze 950-1000 °C.
- w środowisku gazowym (chlorek chromu CrCl_2) w temperaturze 950-1000 °C.

PROCESY DYFUZYJNE - CHROMOALUMINIOWANIE

Jest to proces dyfuzyjny, w którym powierzchnię stali węglowej nasyca się obu pierwiastkami.

Chromoaluminowanie prowadzi się w proszkach (aluminium, żelazochrom, tlenek aluminium) lub w atmosferze gazowej zawierającej halogenki chromu i glinu oraz gaz nośny (argon, azot lub wodór) w zakresie temperatur 950-1000 °C przez okres 5-10 godzin.

PROCESY DYFUZYJNE - CYNKOWANIE

Cynkowanie dyfuzyjne (szerardyzacja) prowadzi do powstania powłoki składającej się zwykle z 89,9 % żelaza, przy czym zawartość cynku przy powierzchni zewnętrznej powłoki wzrasta do ok. 80 %. Metoda ta ma znacznie mniejsze zastosowanie niż cynkowanie ogniowe. Zwykle stosuje się ją jedynie do nanoszenia powłok cynkowych na elementy o małych wymiarach.

PROCESY DYFUZYJNE - CHROMOKRZEMOWANIE

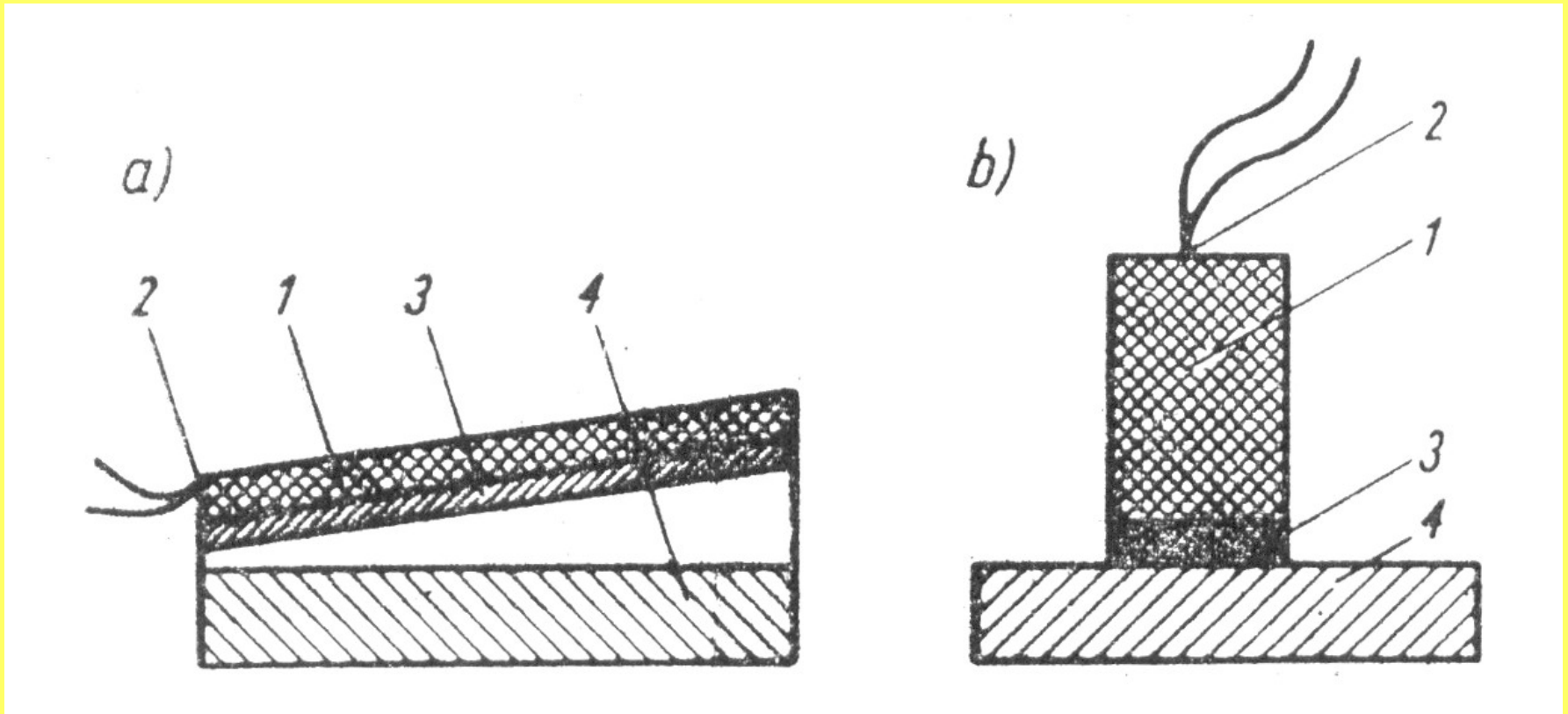
Obróbkę dyfuzyjną stali konstrukcyjnych i żeliwa prowadzi się w atmosferze czterochlorku chromu i czterochlorku krzemu, otrzymywanej przez przepuszczanie chloru, chlorowodoru i azotu przez nagrzaną do 1000-1150 °C mieszaninę żelazochromu i żelazokrzemu. Czas trwania obróbki wynosi ok. 8 godzin.

PLATEROWANIE

Platerowanie polega na mechanicznym nakładaniu stosunkowo grubych warstw metalowych na arkusze blachy lub taśmy metalowe oraz na drut. Metal powłokowy (szlachetniejszy lub bardziej dekoracyjny) może być nakładany przez odlewanie, zgrzewanie, lutowanie, walcowanie lub tzw. metodą platerowania wybuchowego. Wnikanie metalu powłokowego do podłoża następuje pod wpływem nacisku i temperatury, zapewniającej zgrzewanie. Stale węglowe plateruje się najczęściej miedzią, niklem, aluminium oraz stalami kwasoodpornymi.

METODA PLATEROWANIA WYBUCHOWEGO

Zestaw materiałów do łączenia wybuchowego



a) układ płaski, b) układ walcowy; 1 – materiał wybuchowy
2 – detonator, 3 – materiał наносzony (lub łączony),
4 – materiał przyjmujący platerę

POWŁOKI NAPAROWYWANE PRÓŻNIOWO

Metody próżniowego naparowywania metali:

- Naparowywanie próżniowe bezprądowe
- Napyłanie katodowe
- Metalizowanie jonowe

POWŁOKI OCHRONNE STOSOWANE W KOROZJI ZACHODZĄCEJ W ATMOSFERACH UTLENIAJĄCYCH

Cr – Cr₂O₃

Al – Al₂O₃

Si – SiO₂

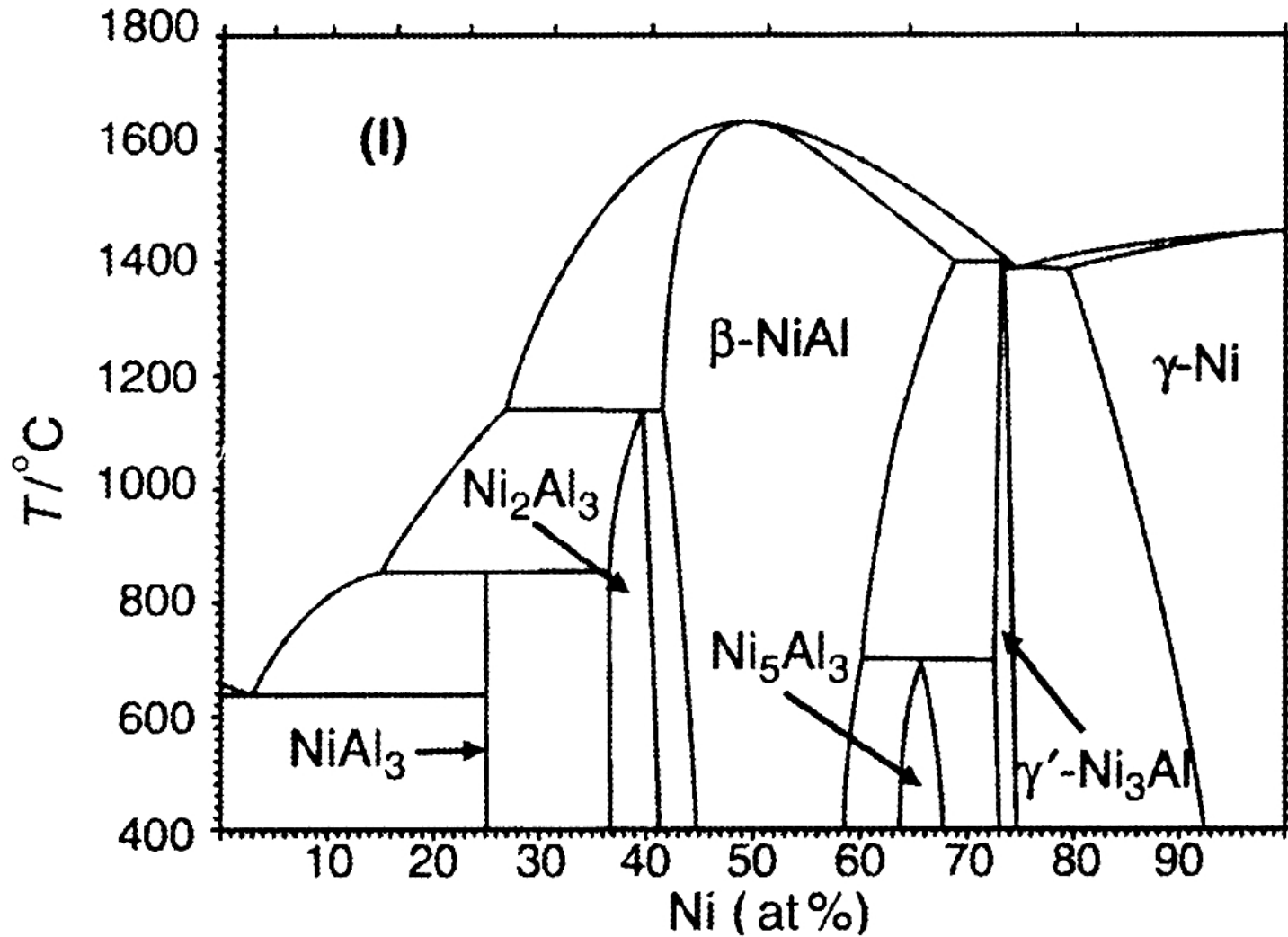
MCrAlY (gdzie M = Co, Ni, Co/Ni) – Al₂O₃, Cr₂O₃

MCrAlY-Si – Al₂O₃, Cr₂O₃

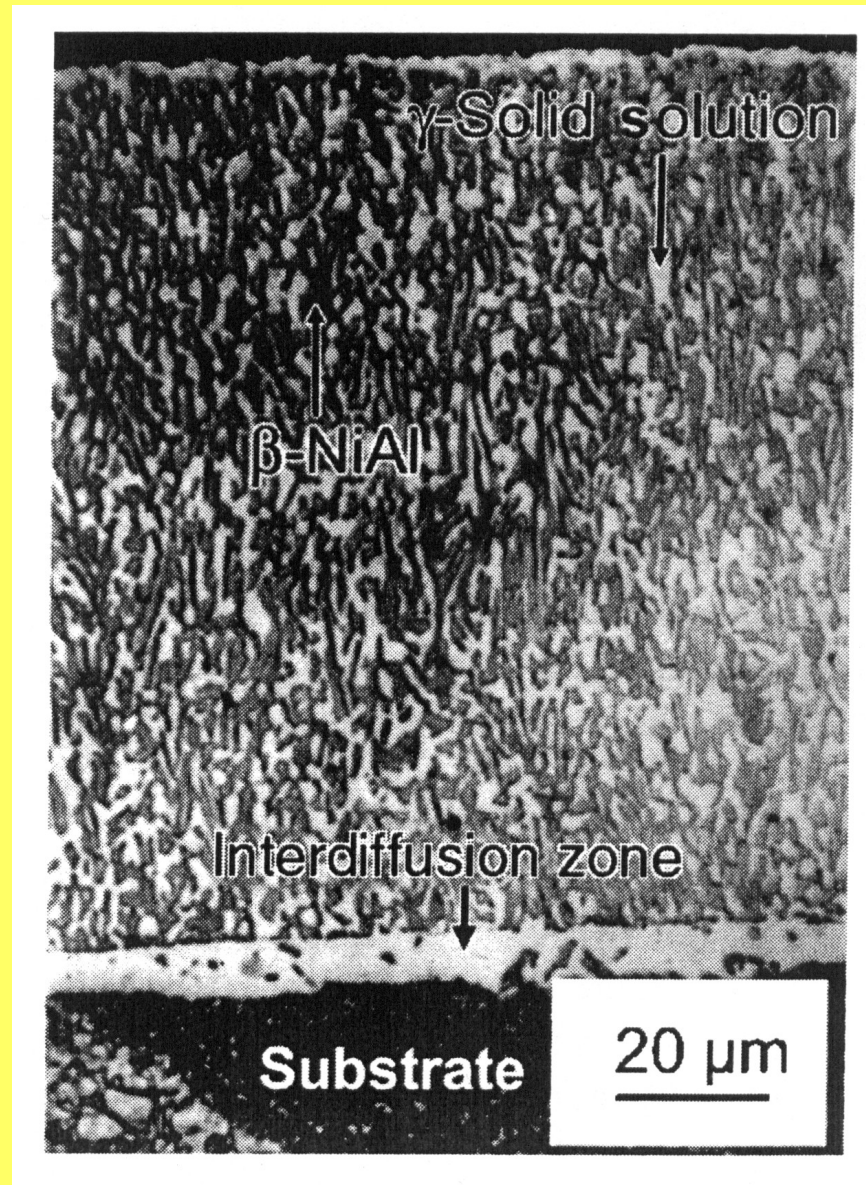
MCrAlY-RE (gdzie RE = Y, Hf, Zr) – Al₂O₃

NiAl – Al₂O₃

Diagram fazowy układu Ni-Al

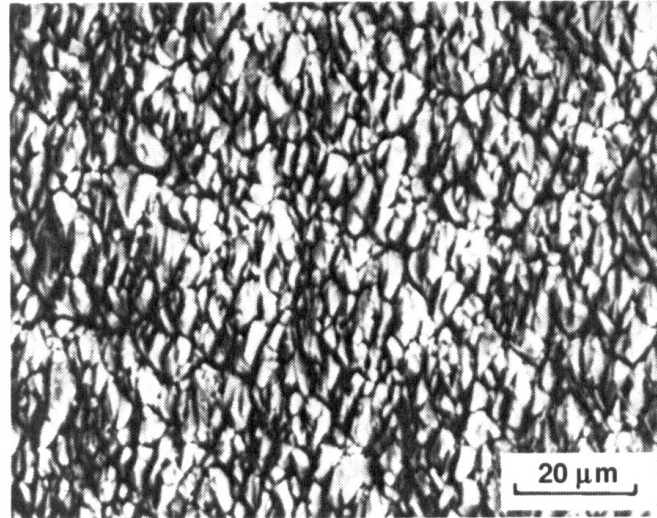


Przekrój powłoki Ni-Cr-Al-Y nałożonej metodą EB-PVD

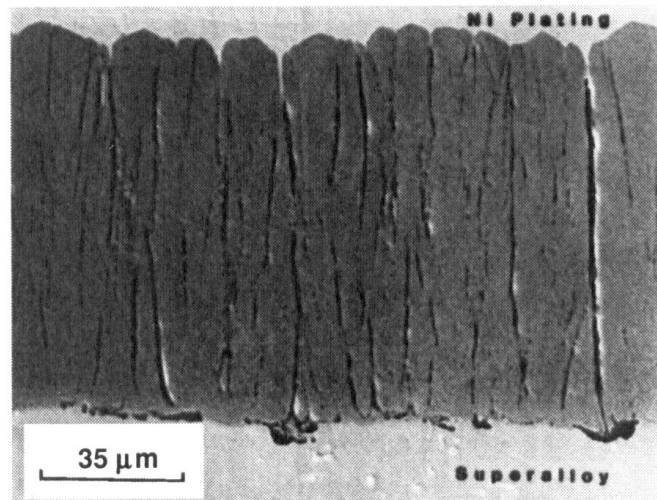


Powierzchnia i przekrój powłoki Co-Cr-Al-Y nałożonej metodą EB-PVD na stopie IN-738

(a)



(b)



POWŁOKI OCHRONNE STOSOWANE W KOROZJI ZACHODZĄCEJ W ATMOSFERACH SIARKUJĄCYCH

Mn – MnS

Ti – TiS₂

Mo – MoS₂

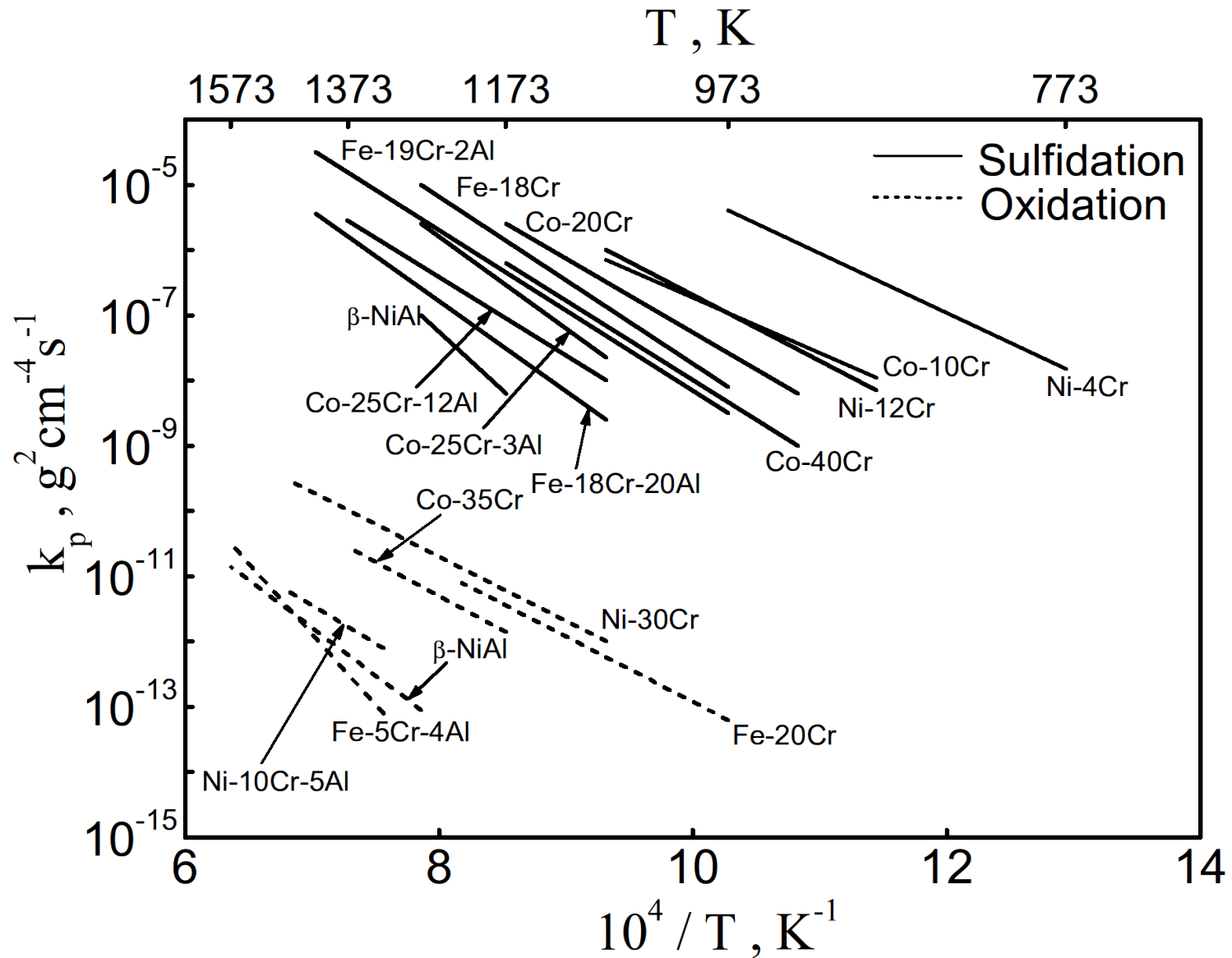
Nb – NbS₂

Ta – TaS₂

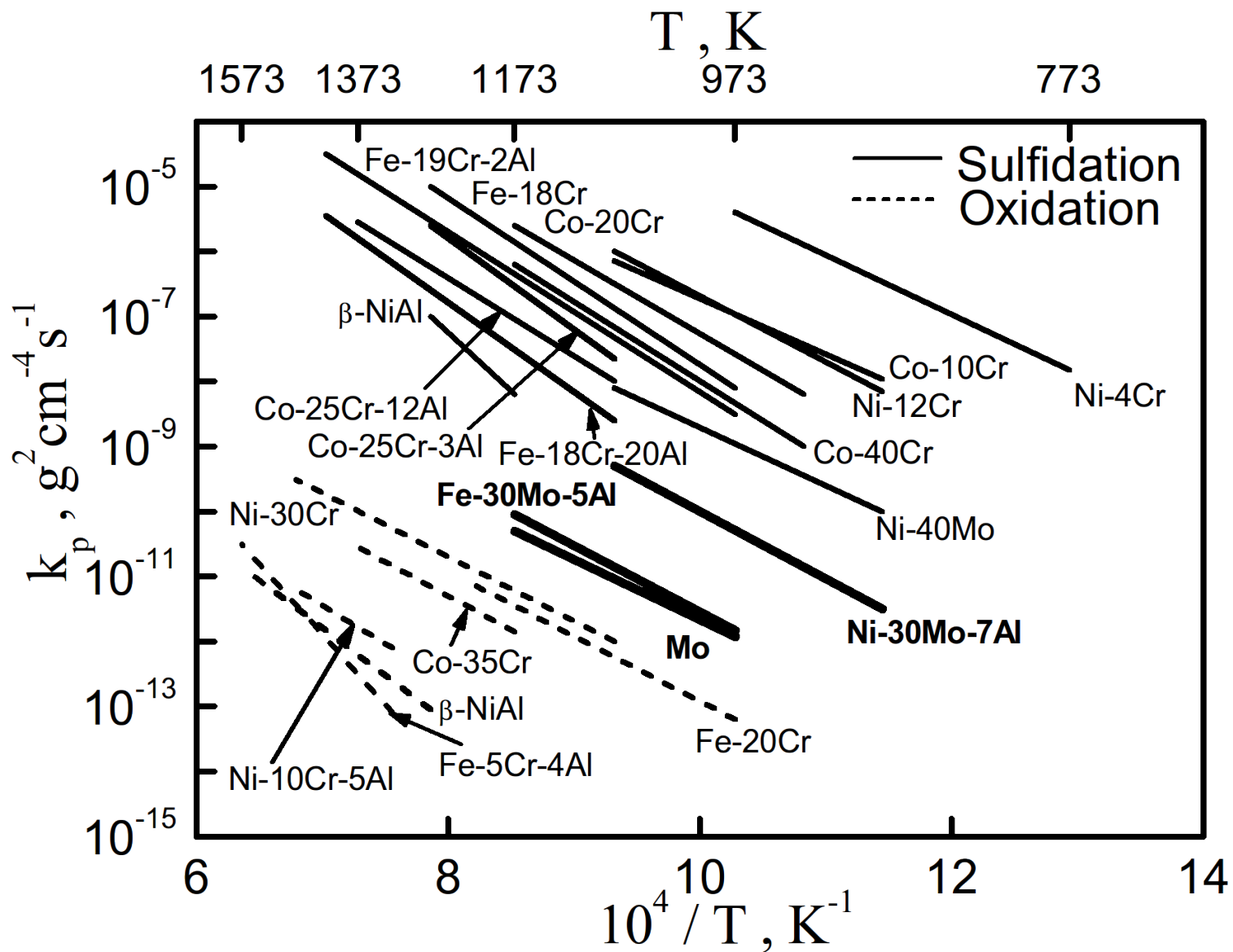
Ni-Mo, Fe-Mo, Co-Mo

Fe-Mo-Al

Porównanie szybkości siarkowania i utleniania szeregu stopów



Szybkości siarkowania szeregu stopów Ni i Fe z Mo oraz Al



POWŁOKI OCHRONNE STOSOWANE W KOROZJI ZACHODZĄCEJ W ATMOSFERACH UTLENIAJĄCO-SIARKUJĄCYCH

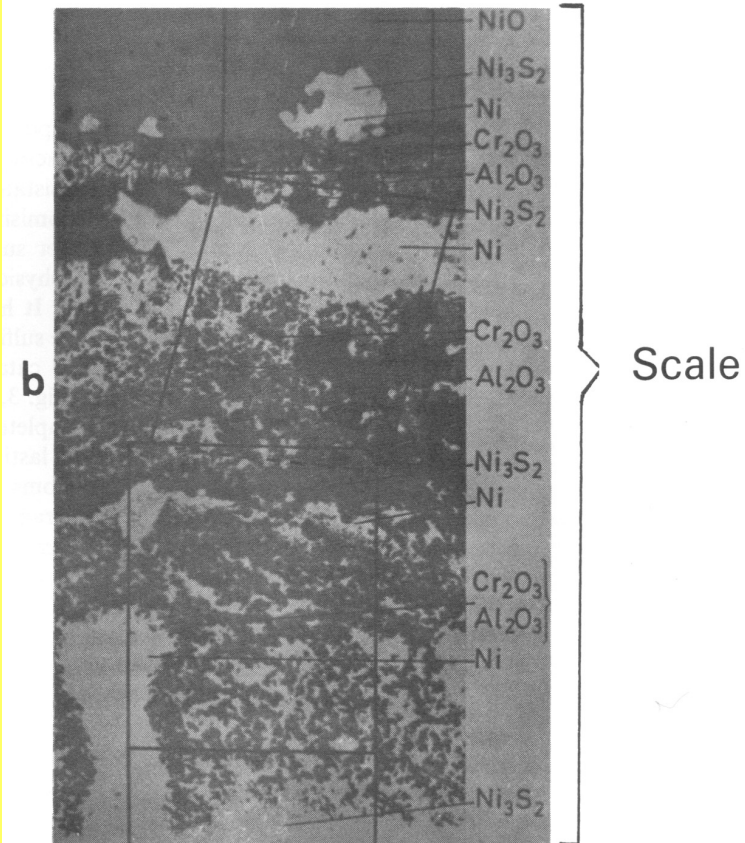
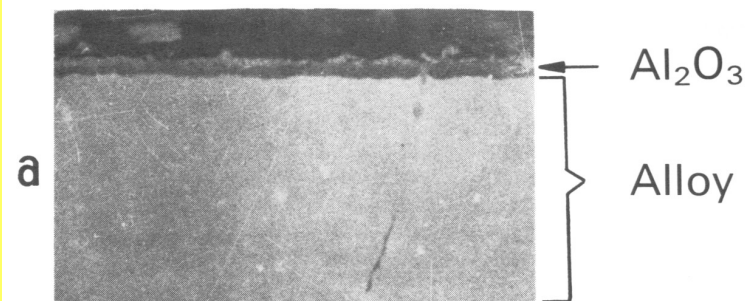
Fe-Mo-Al

Mo-Al

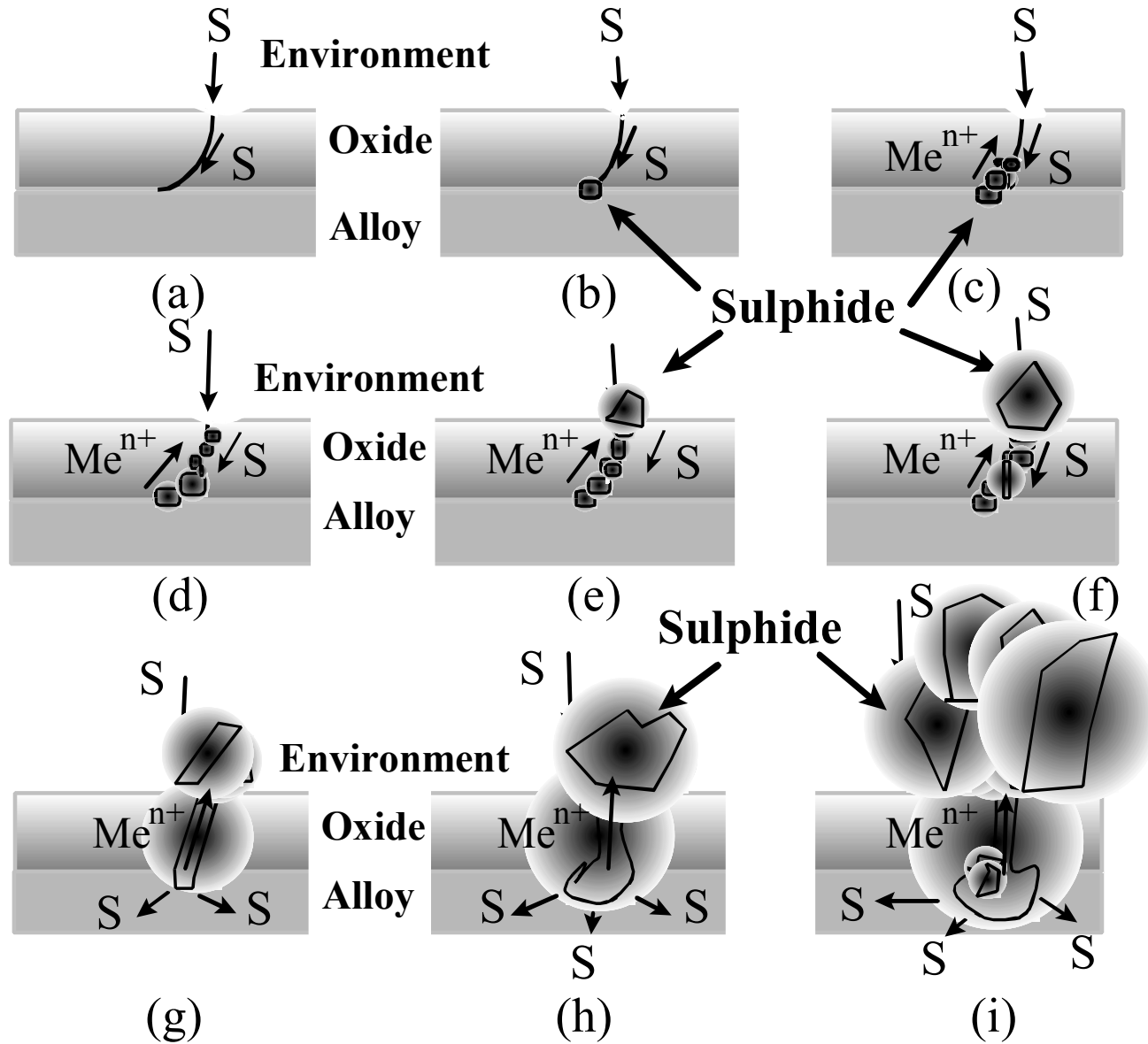
Mo-Al-Si

Nb-Al

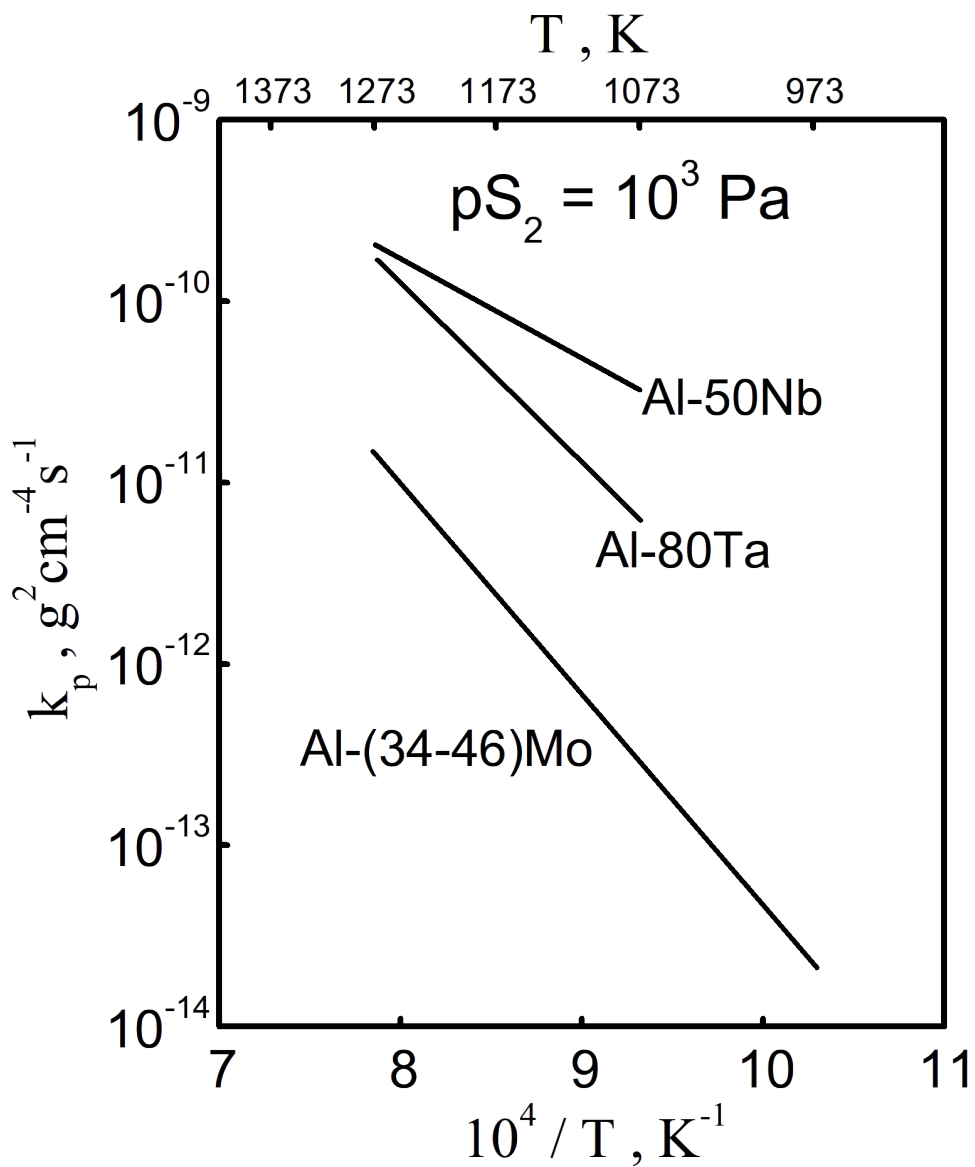
Obraz zgorzeliny powstającej na superstopie w atmosferze utleniającej i utleniająco-siarkującej



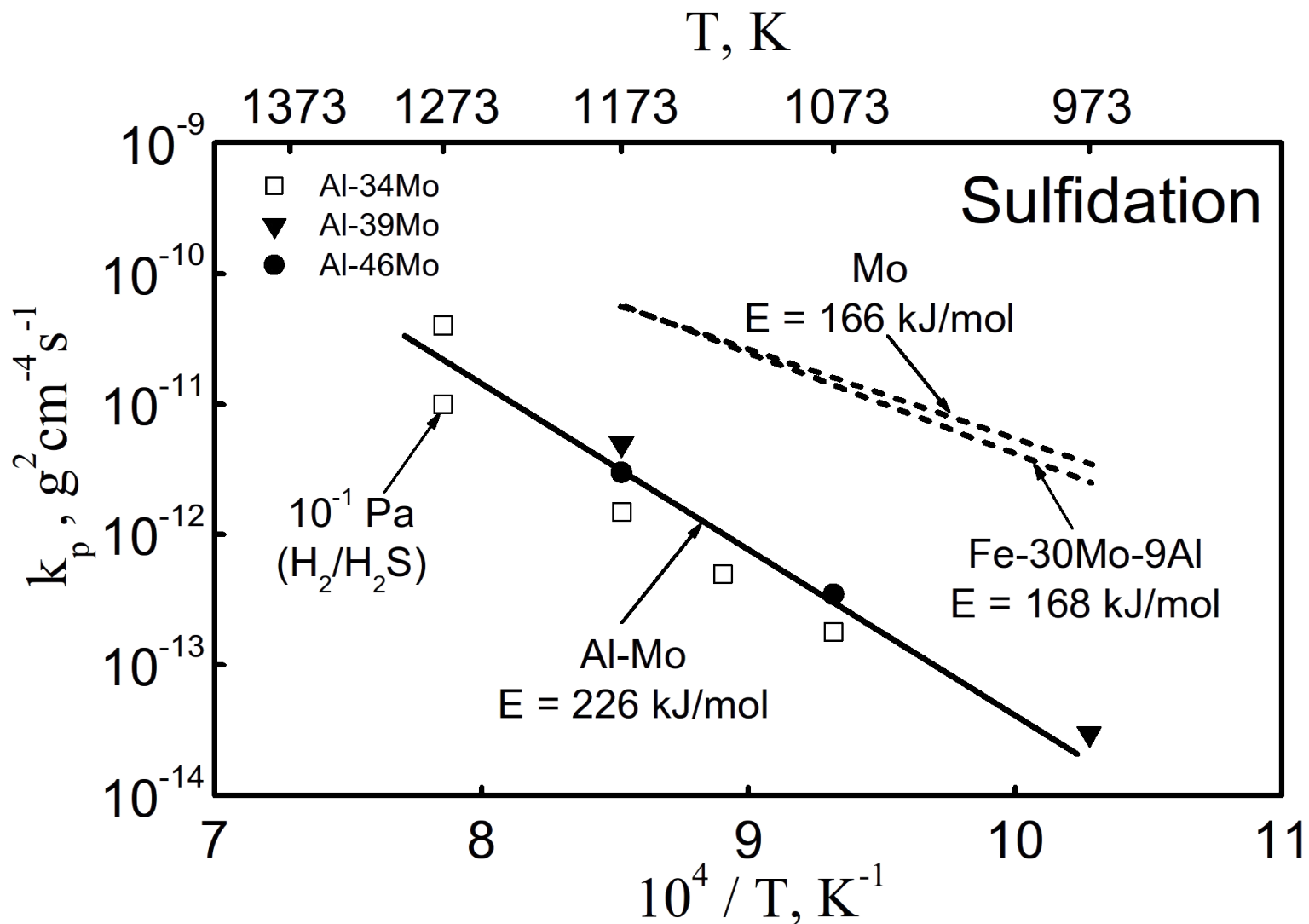
Schemat degradacji materiałów w atmosferach utleniająco-siarkujących



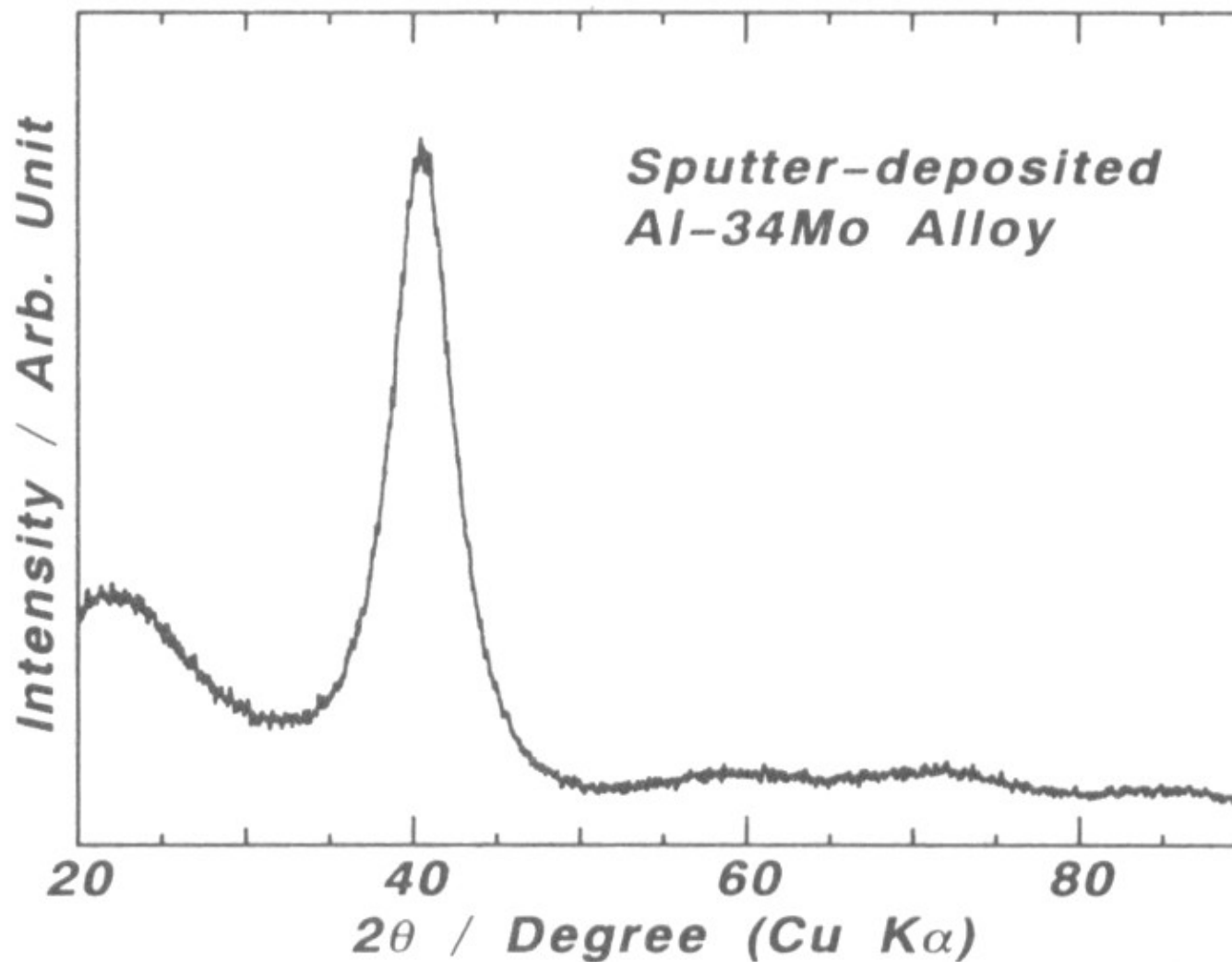
Szybkości siarkowania stopów metali wysokotopliwych z glinem



Szybkości siarkowania stopów molibdenu z glinem

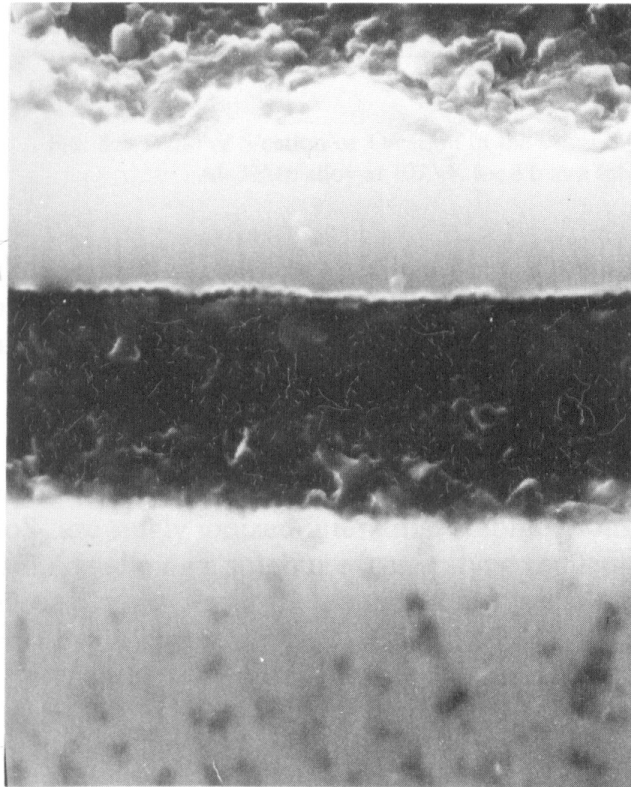


Wynik analizy rentgenograficznej stopu Al-34 Mo



Przekrój zgorzeliny siarczkowej narastającej na stopie Al-46 Mo

Al-46Mo



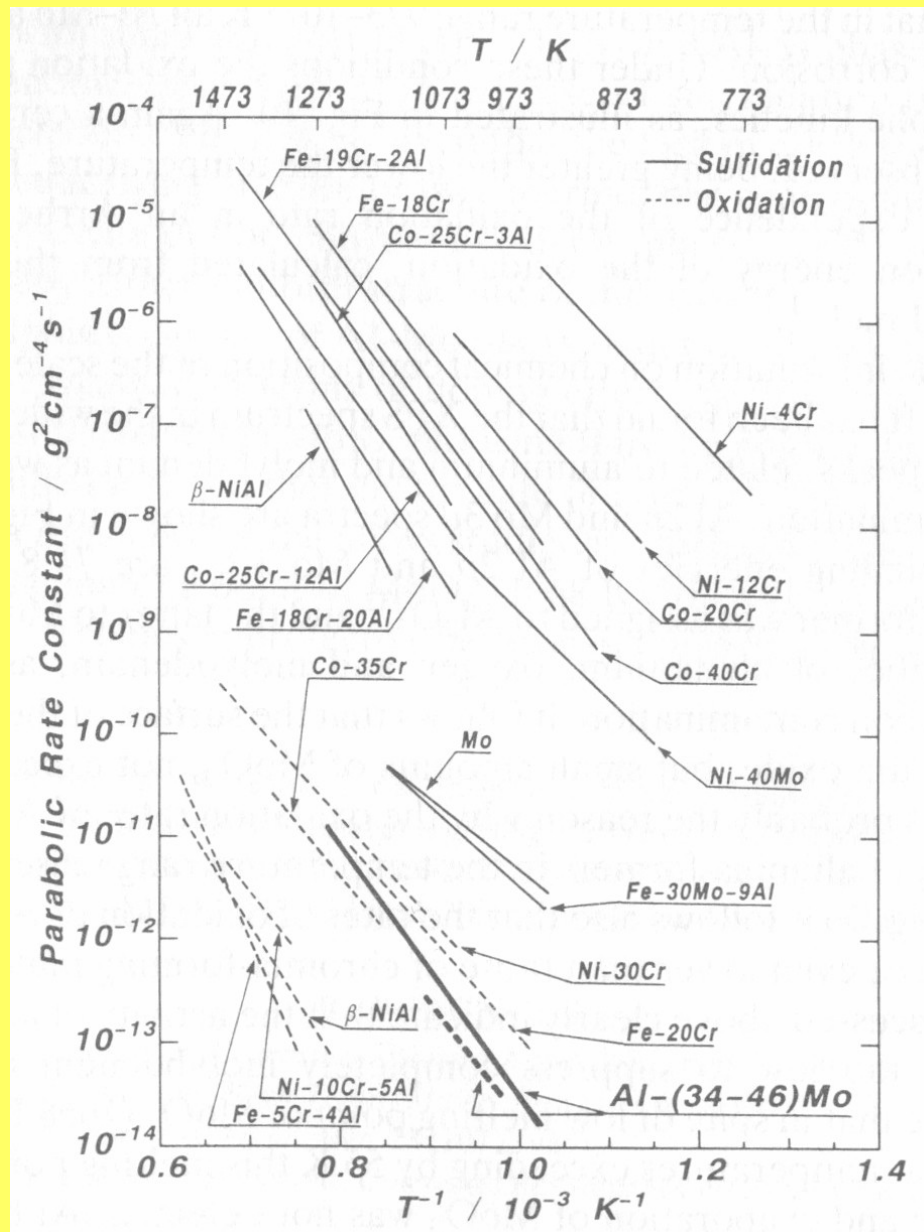
Outer Scale

Inner Scale

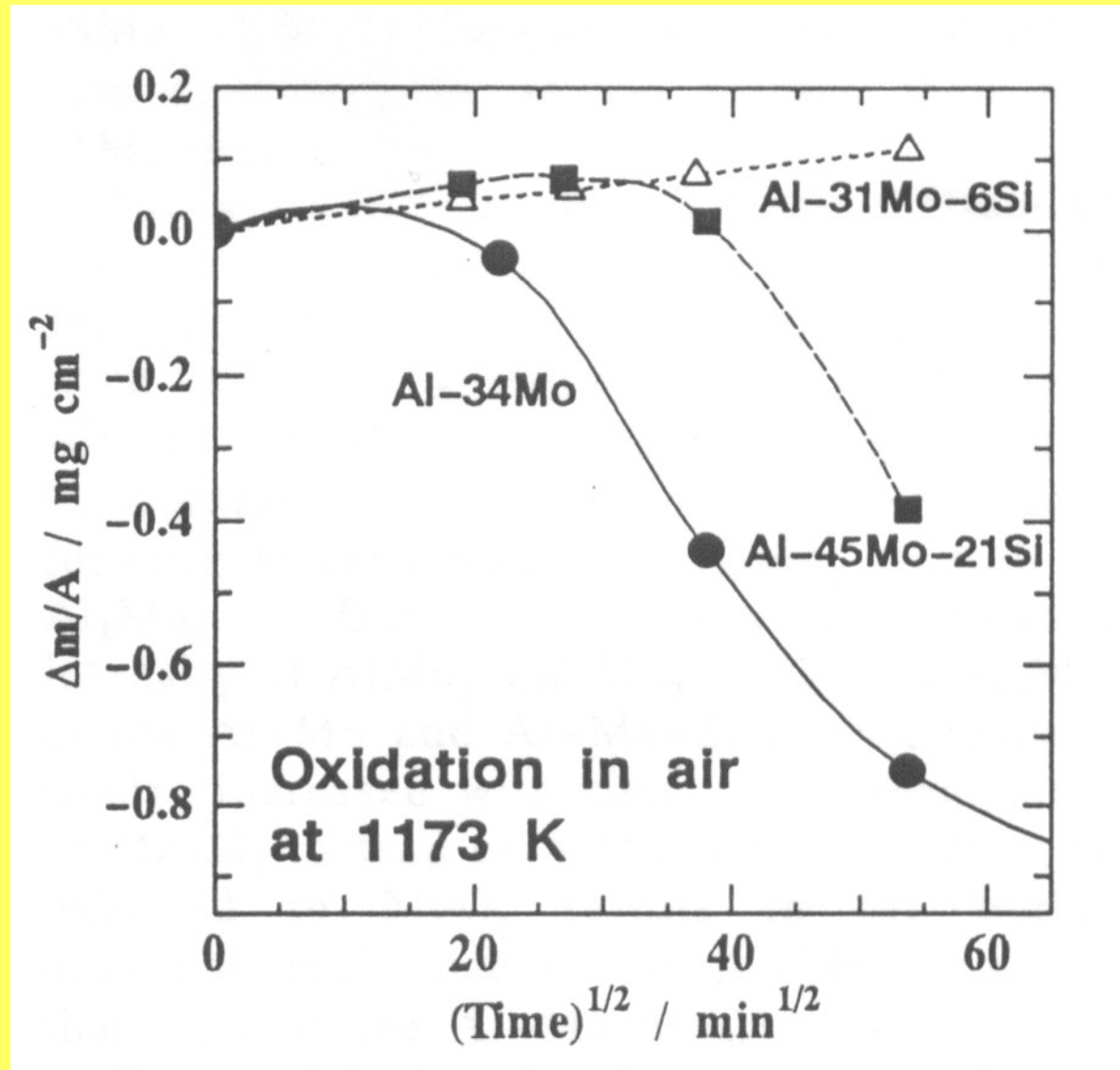
Sputtered Film

1 μm

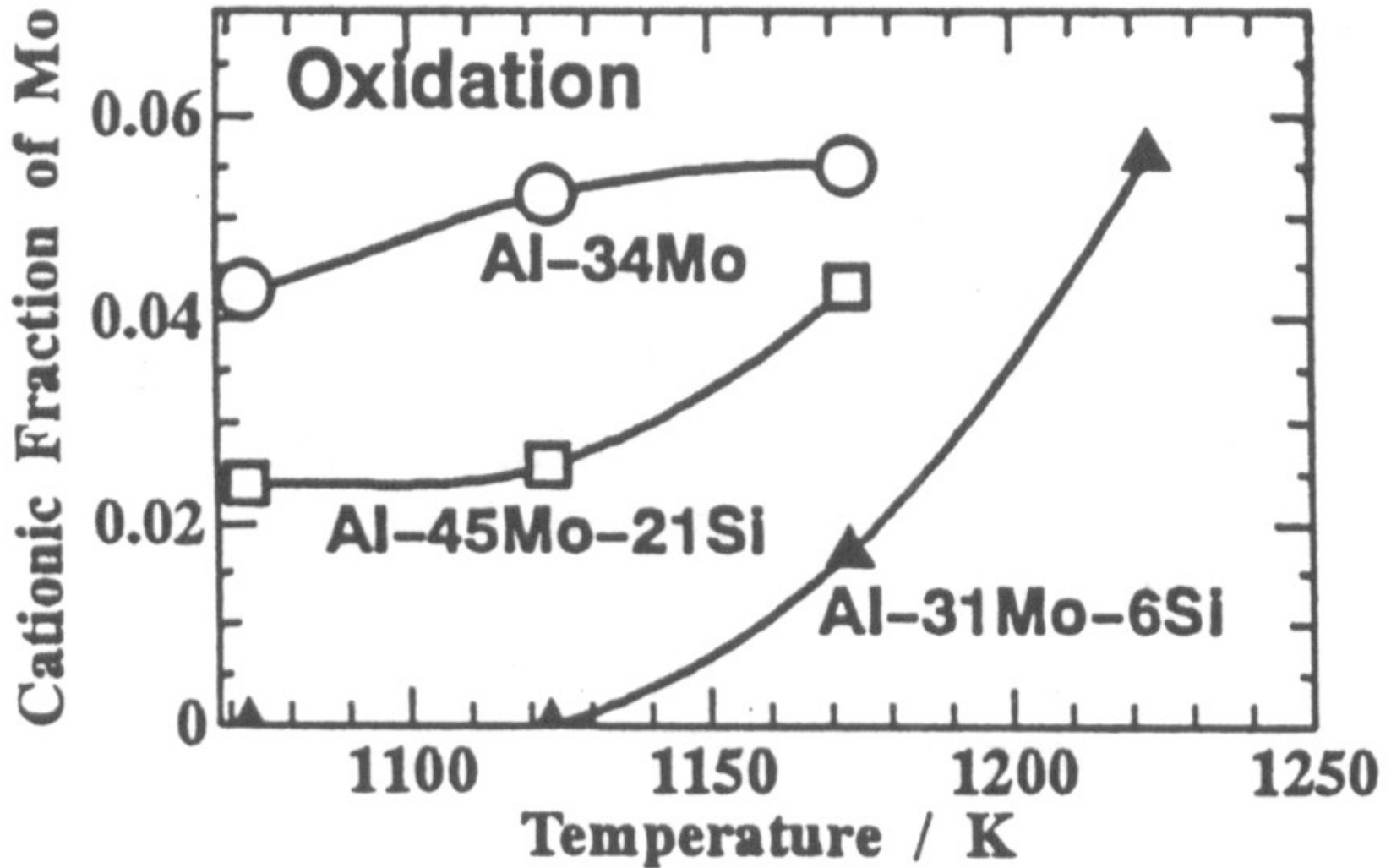
Porównanie szybkości siarkowania i utleniania szeregu stopów



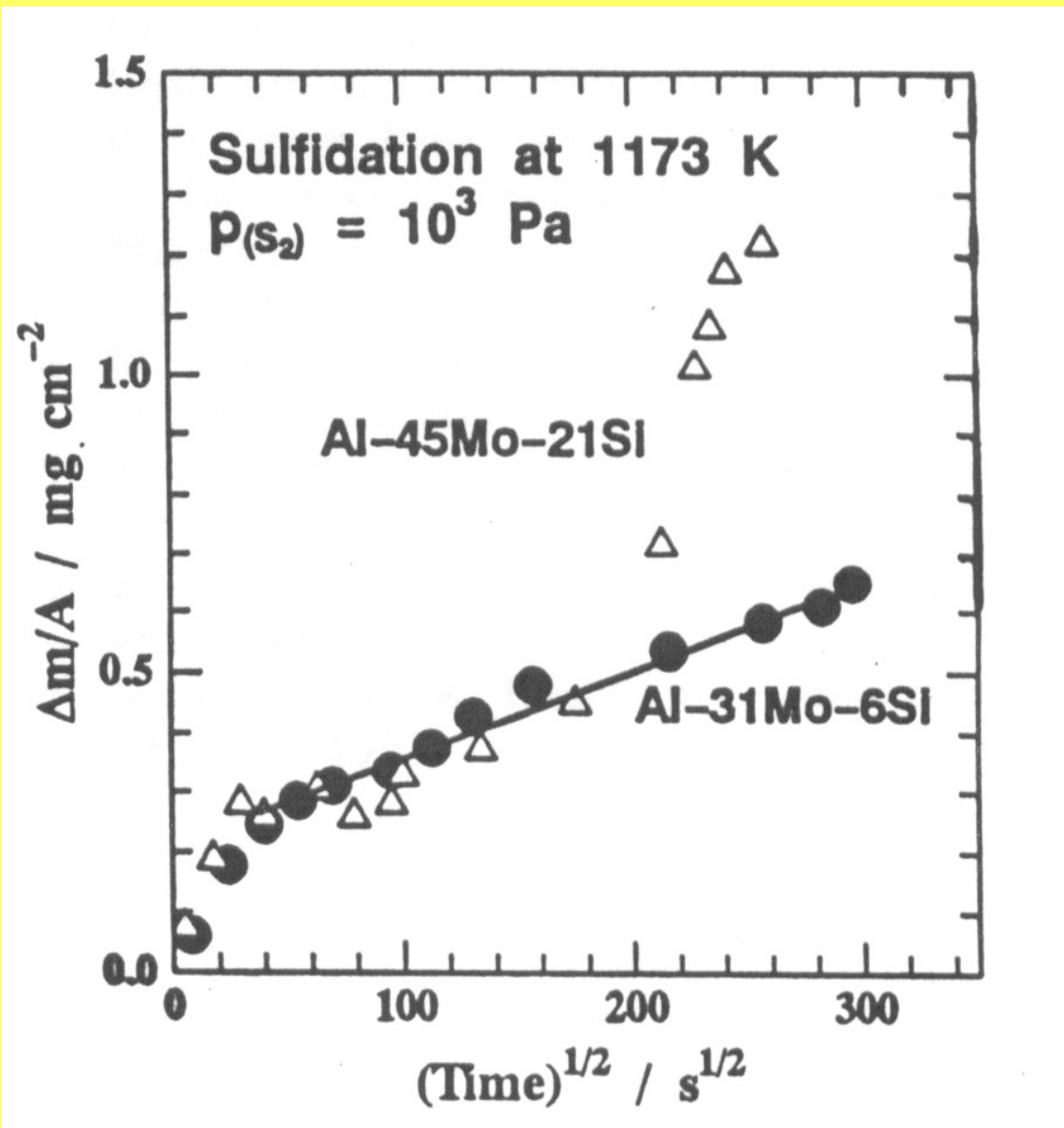
Porównanie szybkości utleniania szeregu stopów Al-Mo-Si



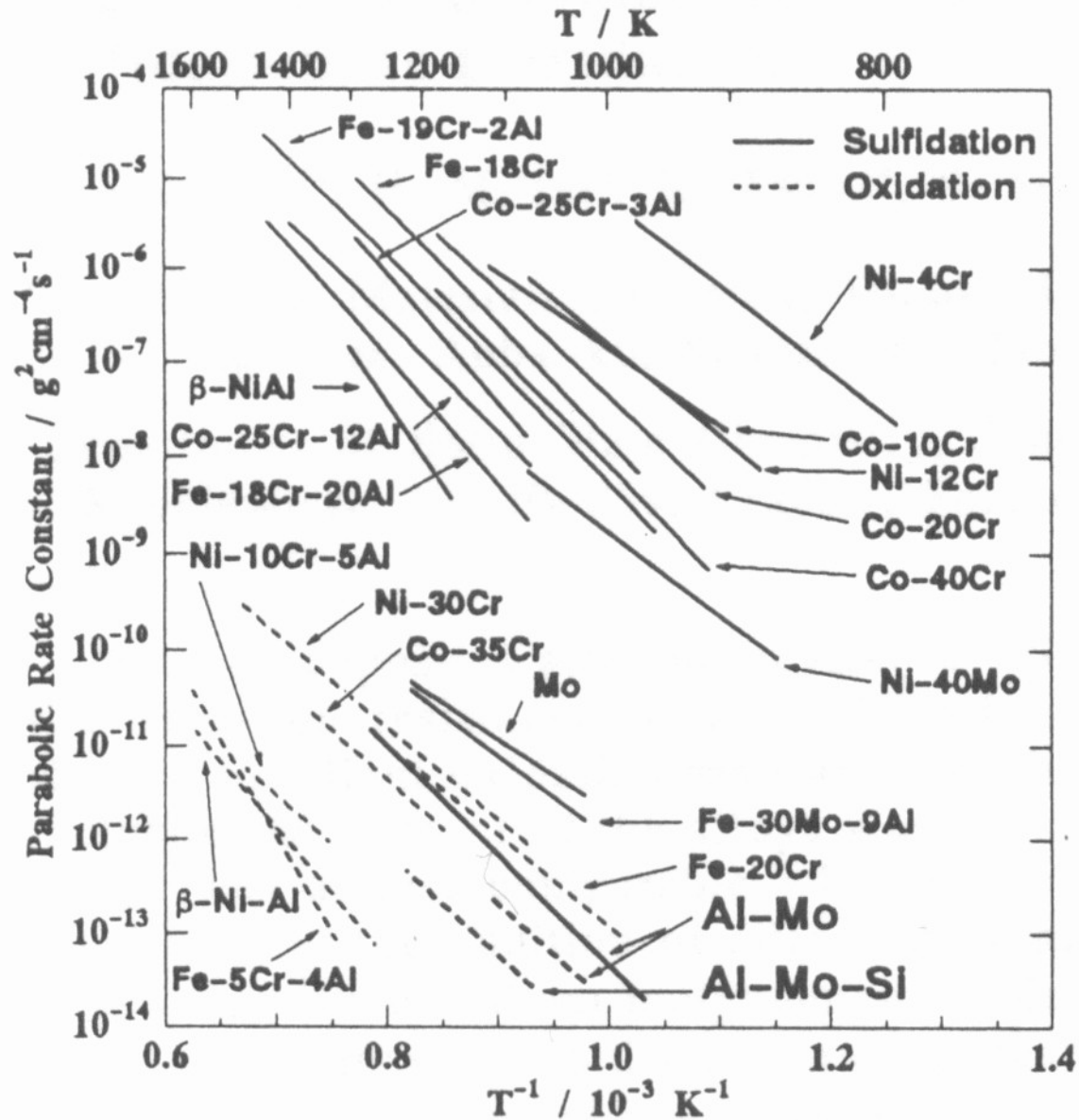
Zawartość molibdenu w zgorzelinach powstających na szeregu stopach Al-Mo-Si



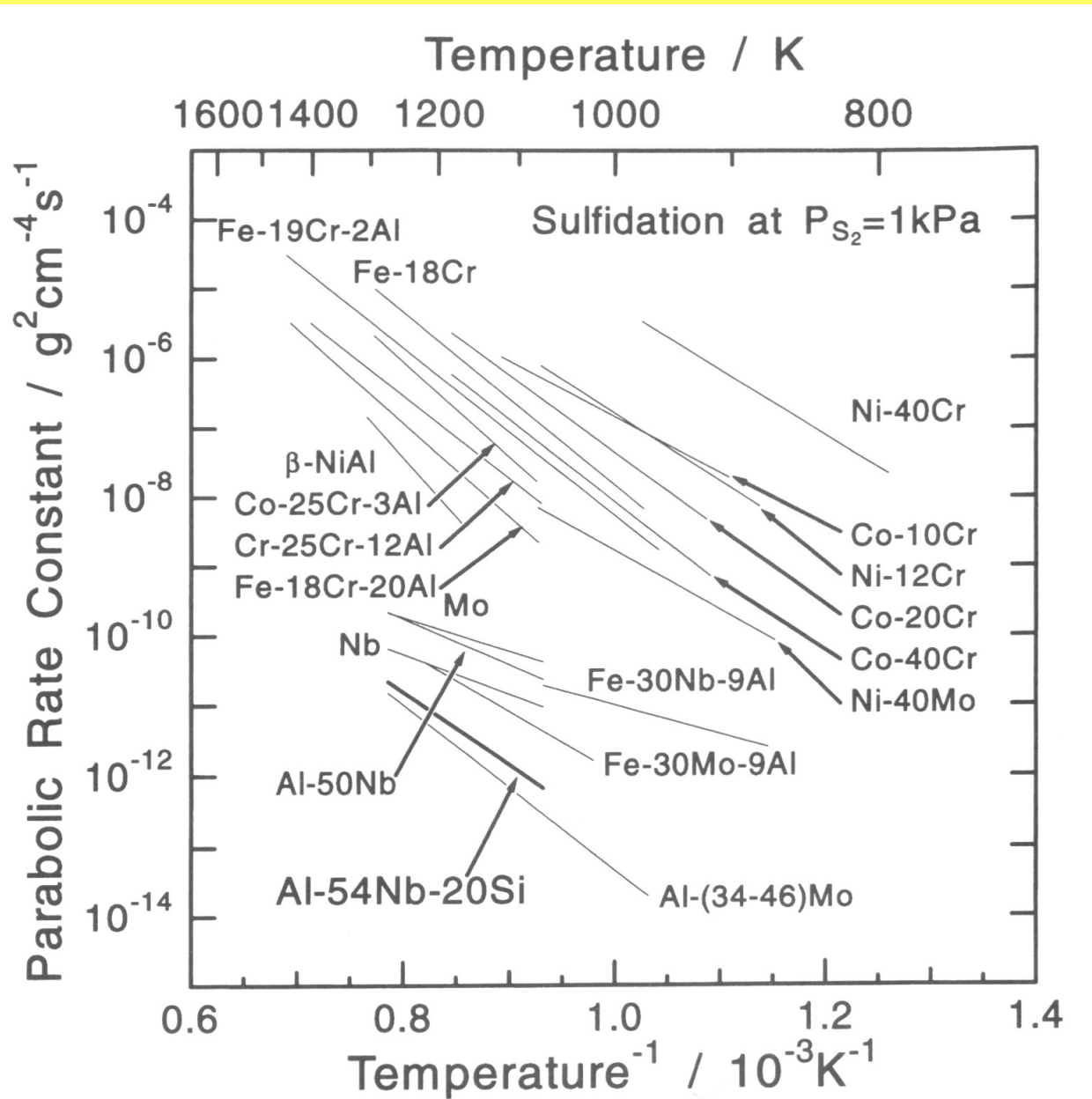
Porównanie kinetyki siarkowania dwu stopów Al-Mo z różną zawartością krzemu



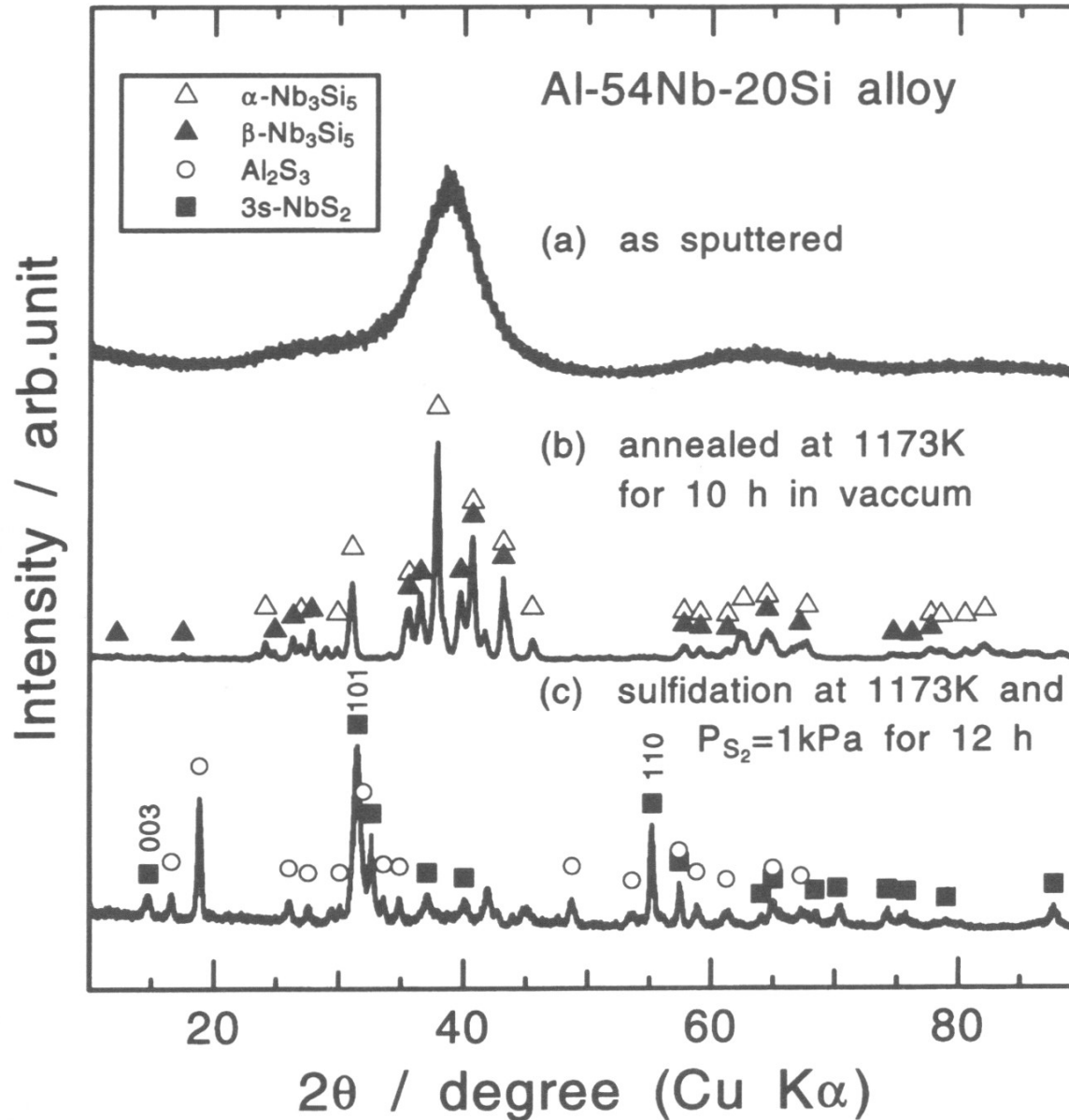
Porównanie szybkości siarkowania i utleniania szeregu stopów



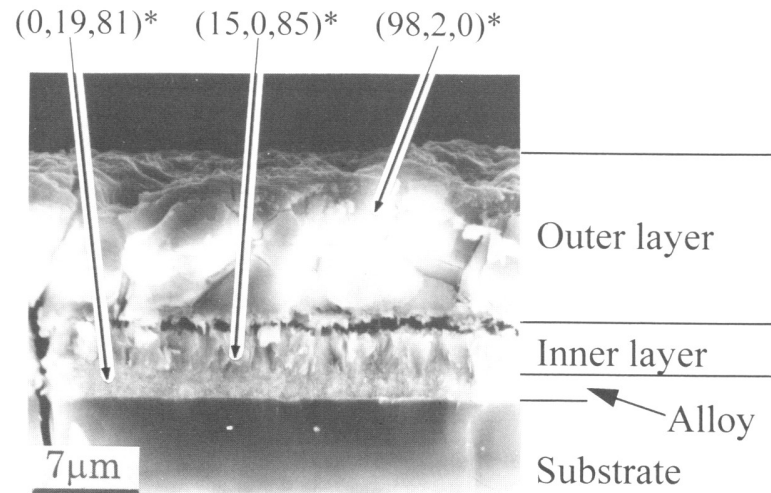
Porównanie szybkości siarkowania szeregu stopów



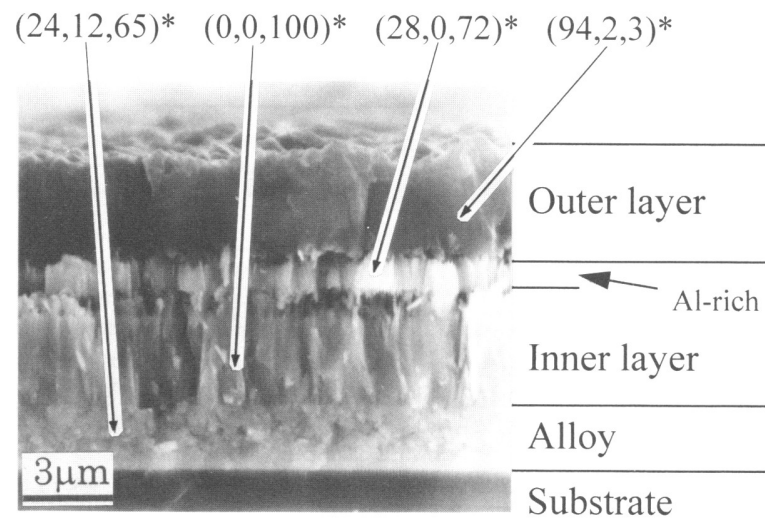
Wynik analizy rentgenograficznej stopu Al-54Nb-20Si



Przekrój zgorzeliny siarczkowej narastającej na stopie Al-32Nb-6Si



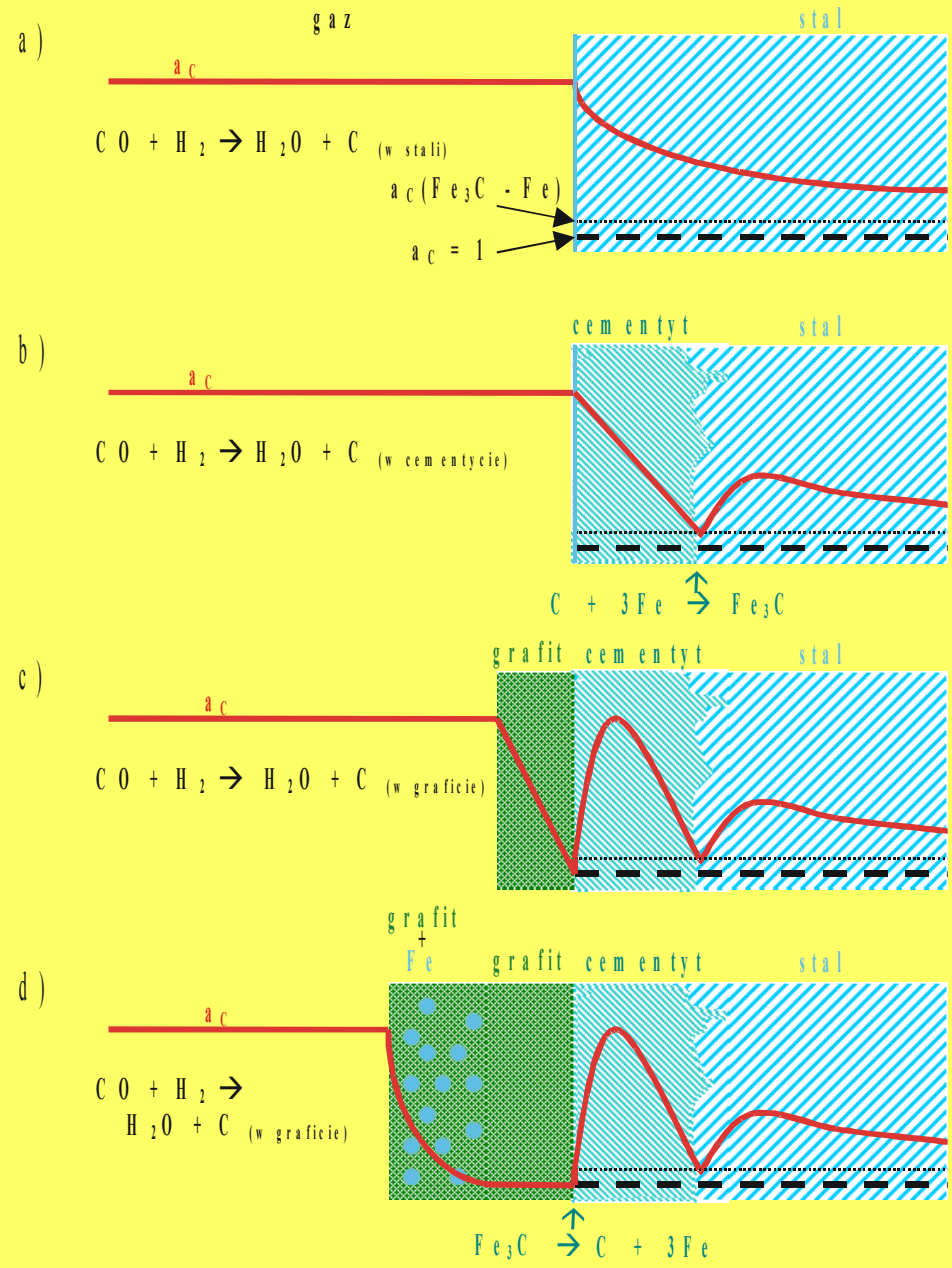
(a) Al-32Nb-6Si



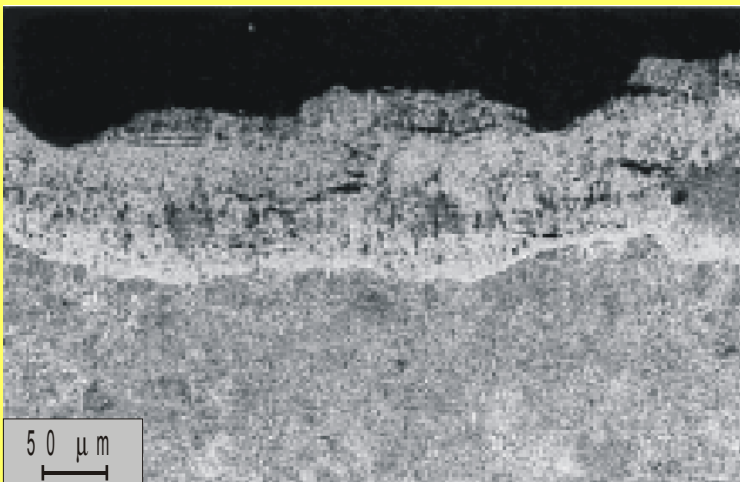
(b) Al-53Nb-10Si

Powłoki w ochronie przed korozją w atmosferach silnie nawęglających

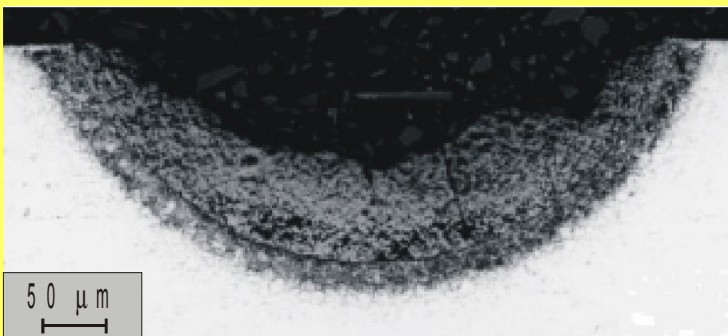
Mechanizm korozji typu *metal dusting* żelaza i stali niskostopowych



Typowe zniszczenia korozyjne

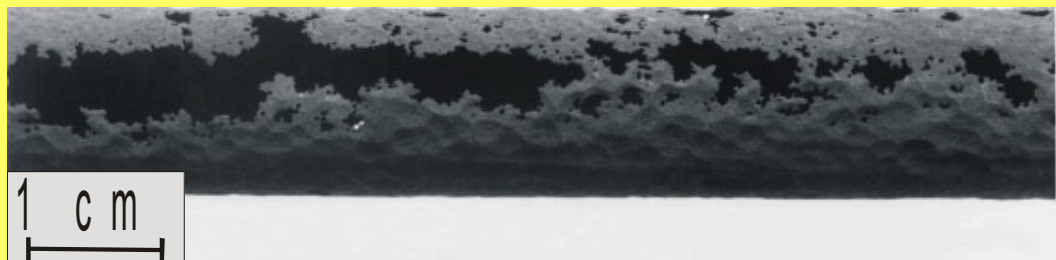
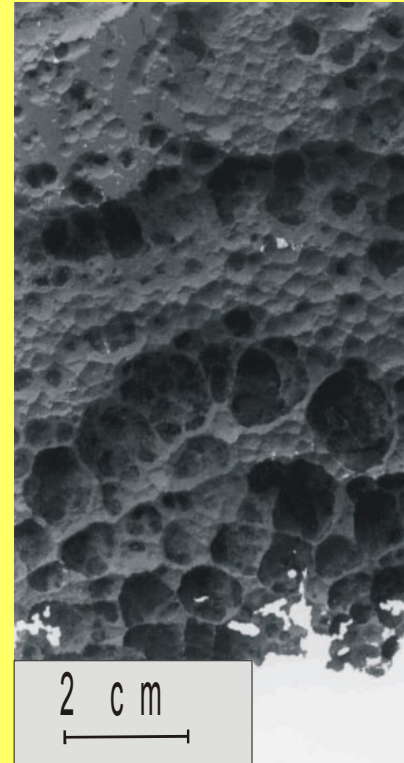
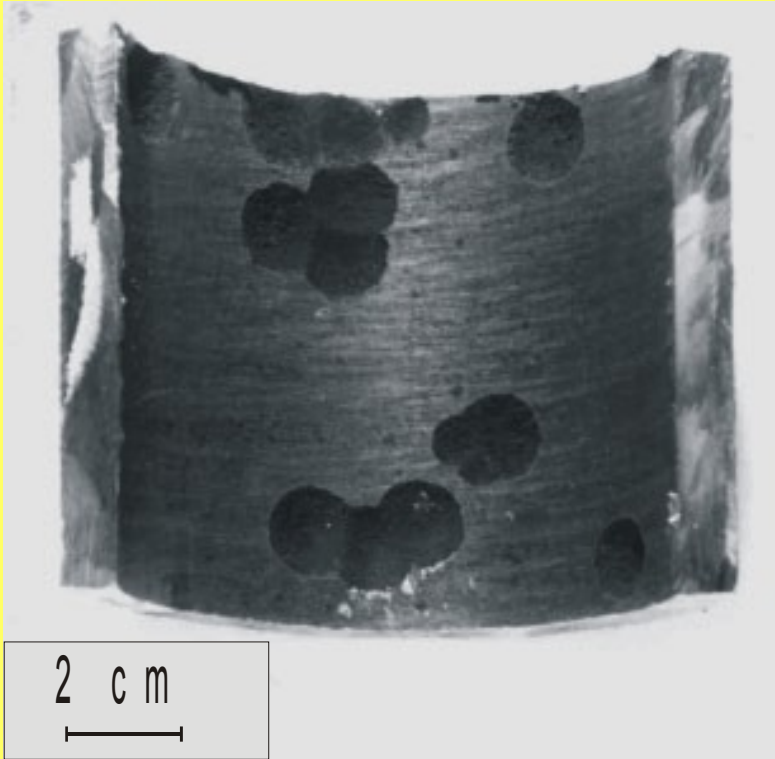


stal niskostopowa



stal wysokostopowa

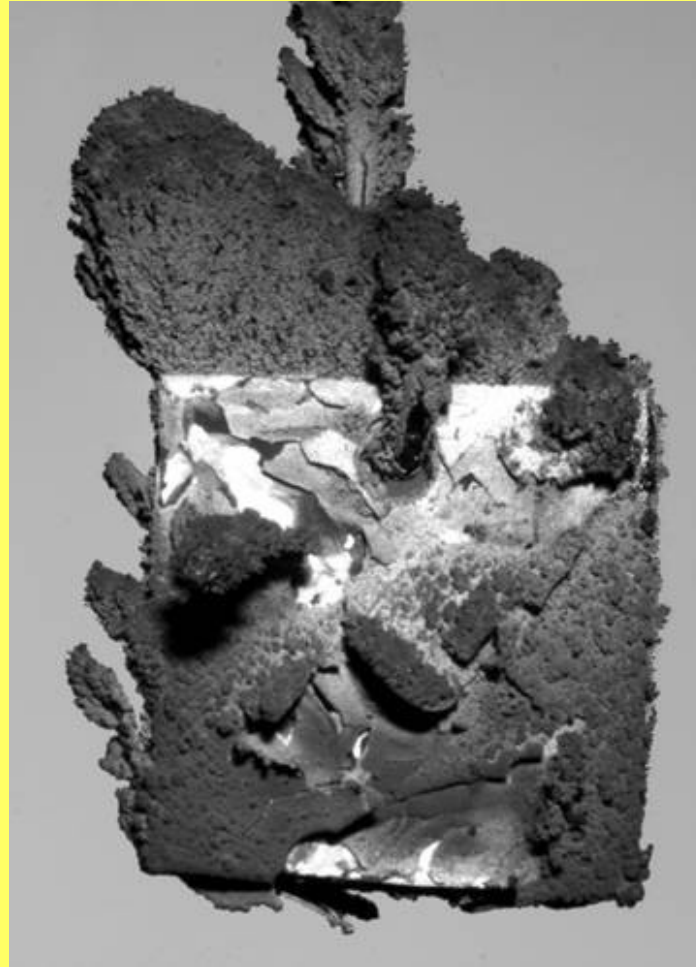
Typowe zniszczenia korozyjne



Typowe zniszczenia korozyjne

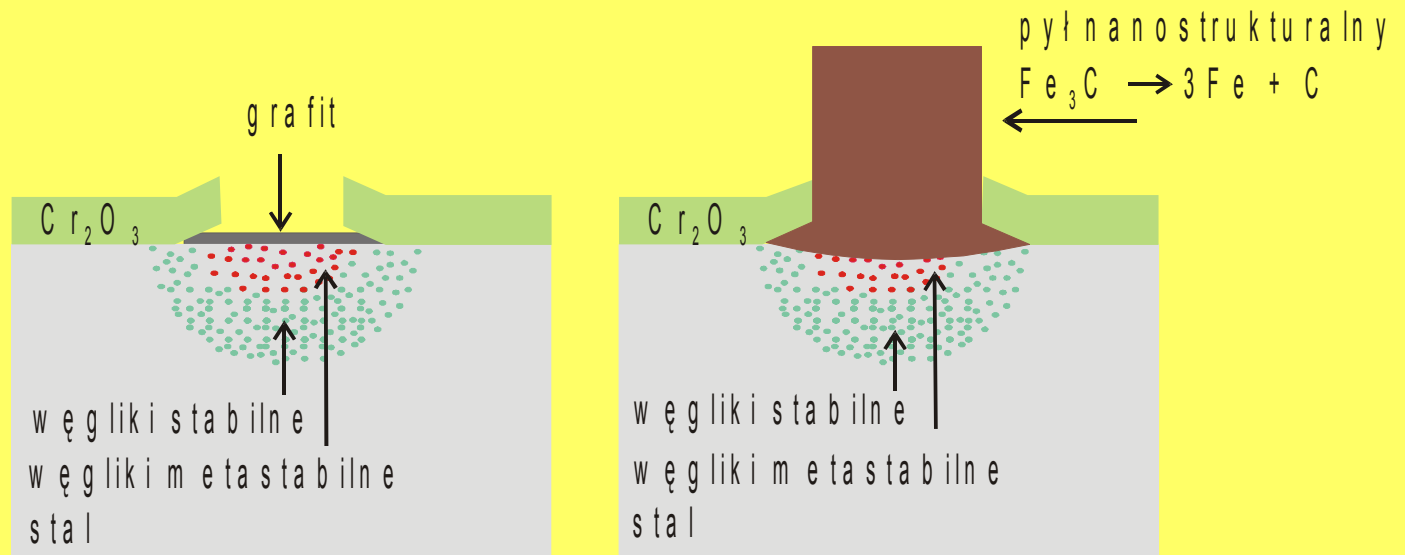
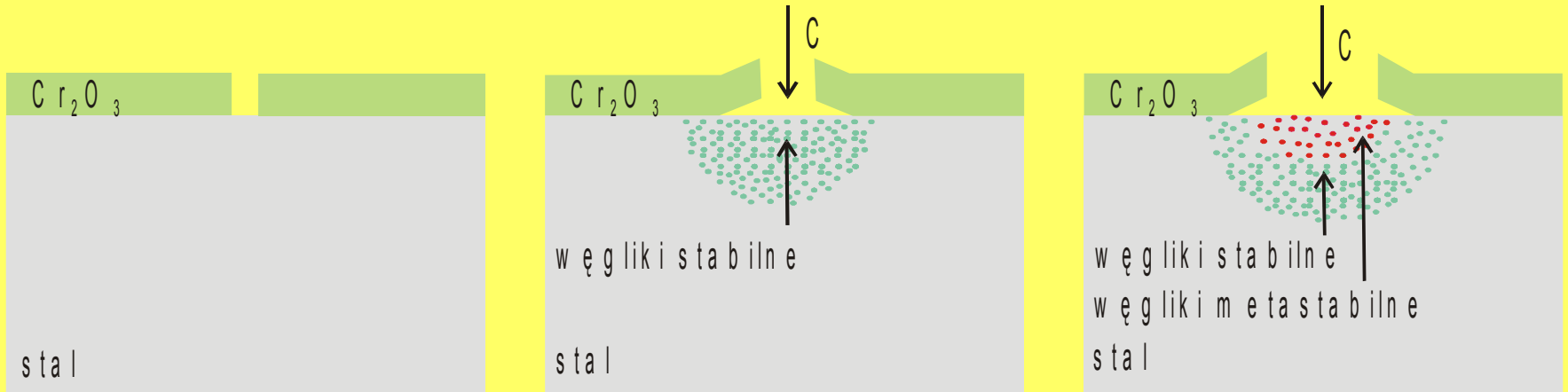


Obraz próbki stali 9Cr-1Mo po 3 godzinach reakcji w temperaturze 1173 K w atmosferze mieszaniny propanu-butanu



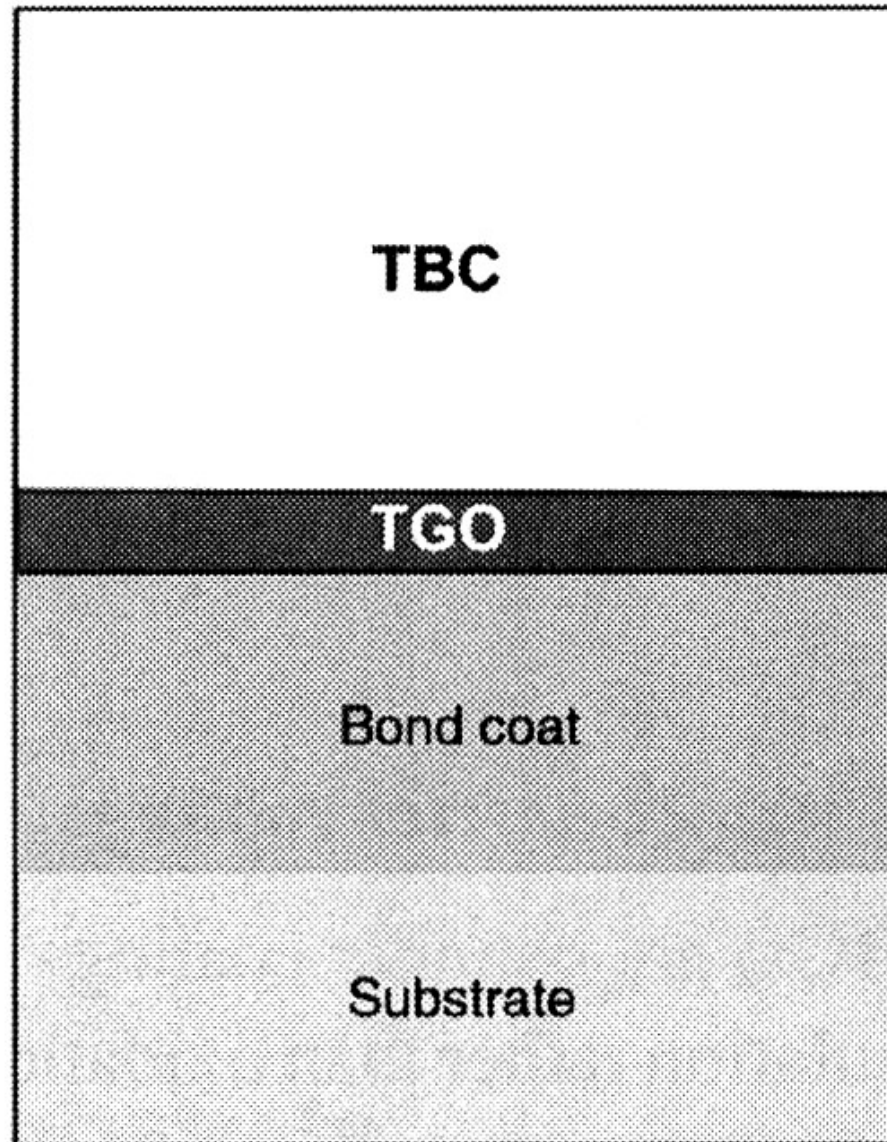
10 mm

Mechanizm korozji typu *metal dusting* stali wysokostopowych



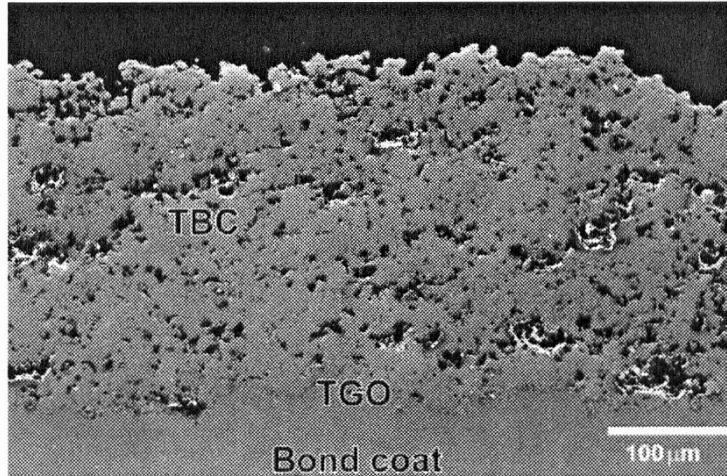
Bariery termiczne TBC

Schemat typowego układu TBC



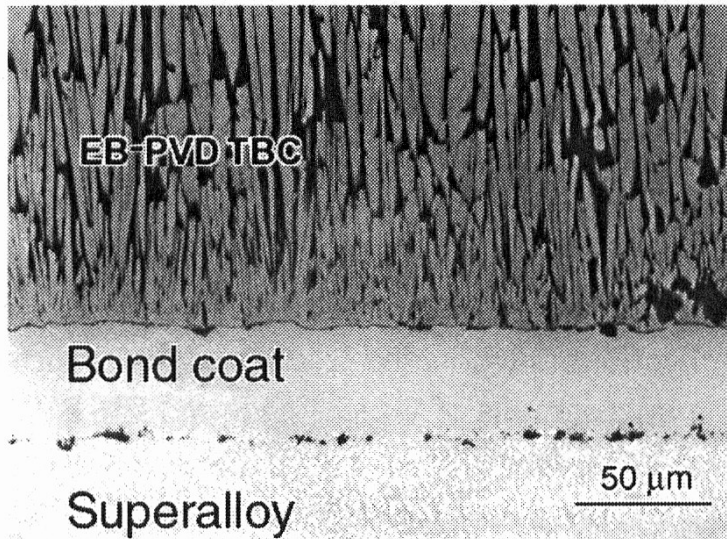
Przekroje powłok TBC

(a)



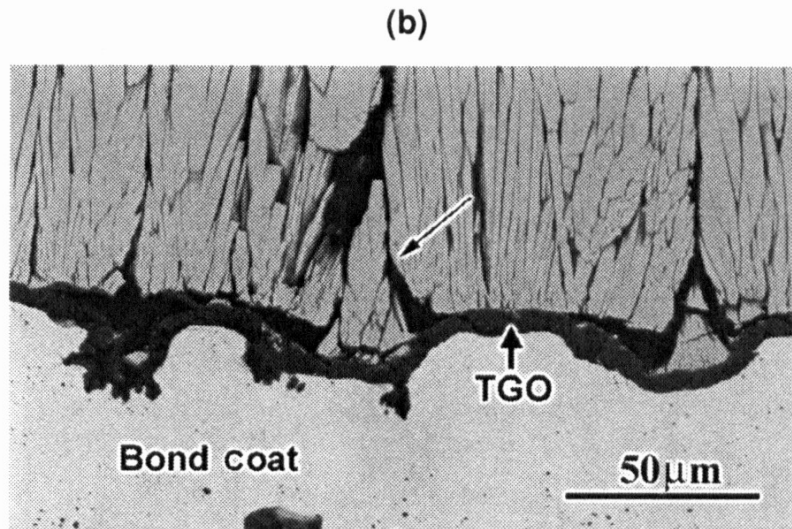
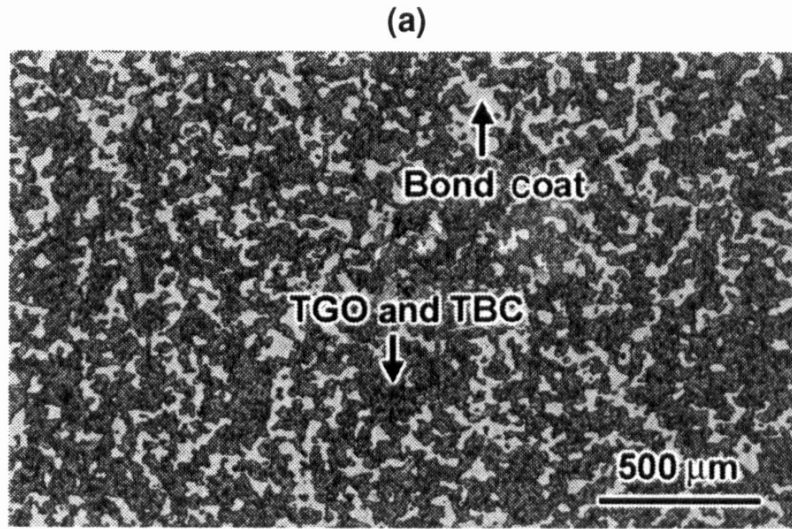
APS

(b)



EB-PVD TBC

Powierzchnia i przekrój powłoki ochronnej z warstwą TBC po procesie utleniania

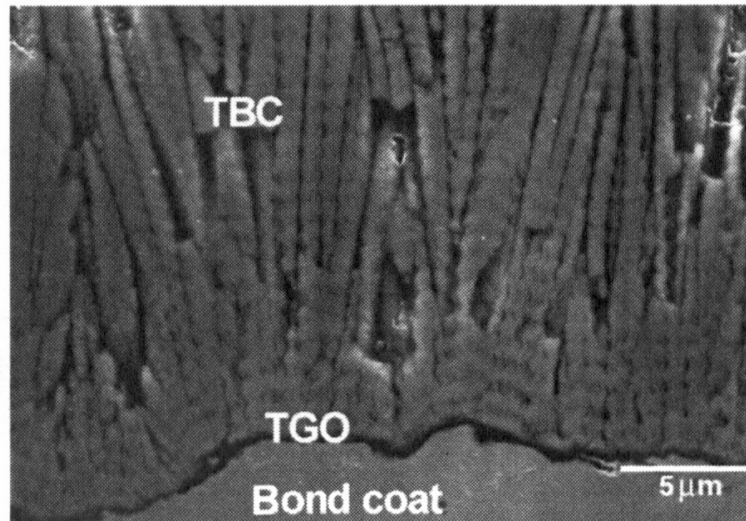


EB-PVD YSZ TBC

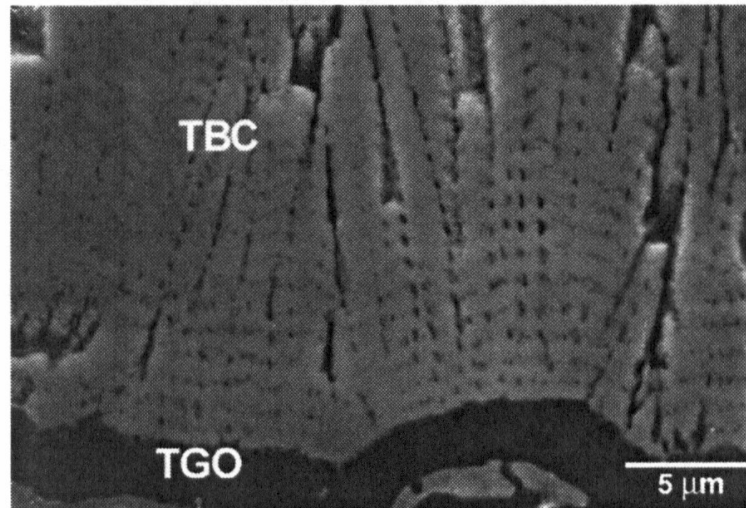
Pt-modified bond coat

Przekrój powłoki ochronnej z warstwą TBC po procesie utleniania

(a)

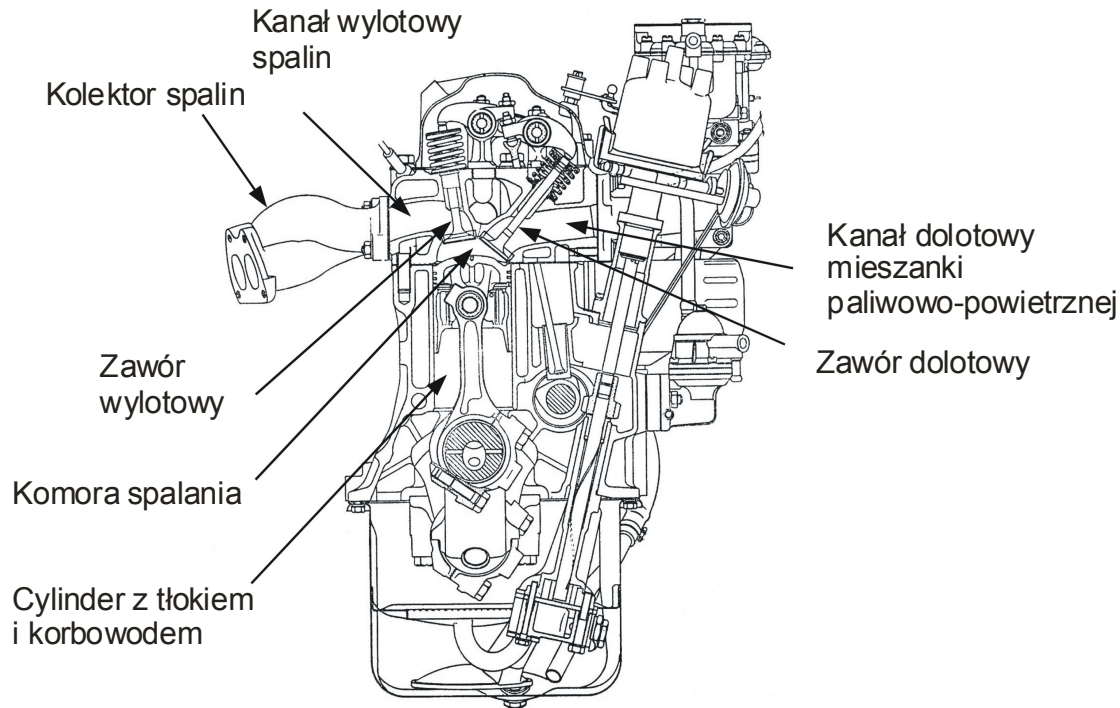


(b)



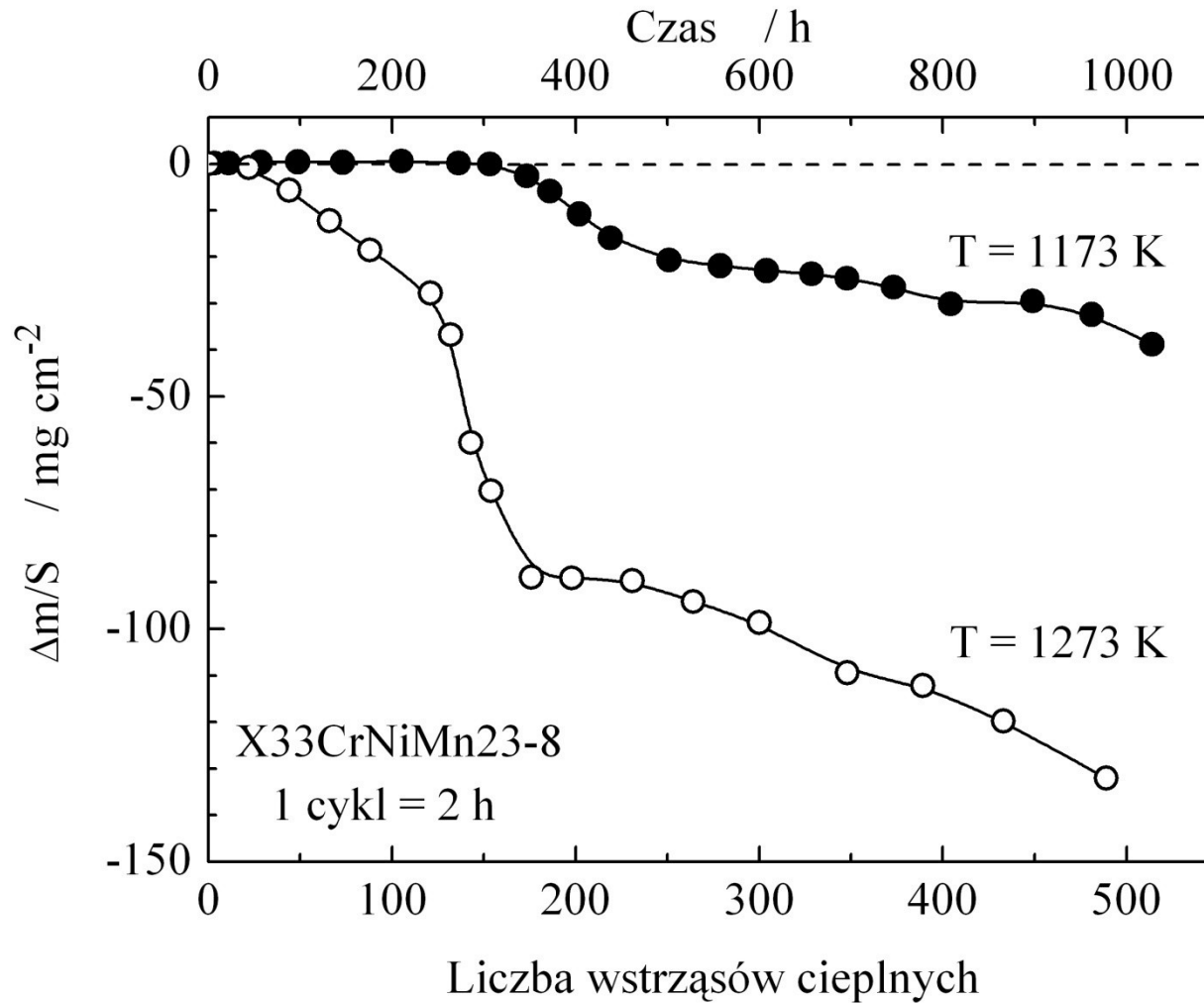
EB-PVD YSZ TBC

Przekrój poprzeczny silnika czterosuwowego rzędownego o zapłonie iskrowym, Fiat

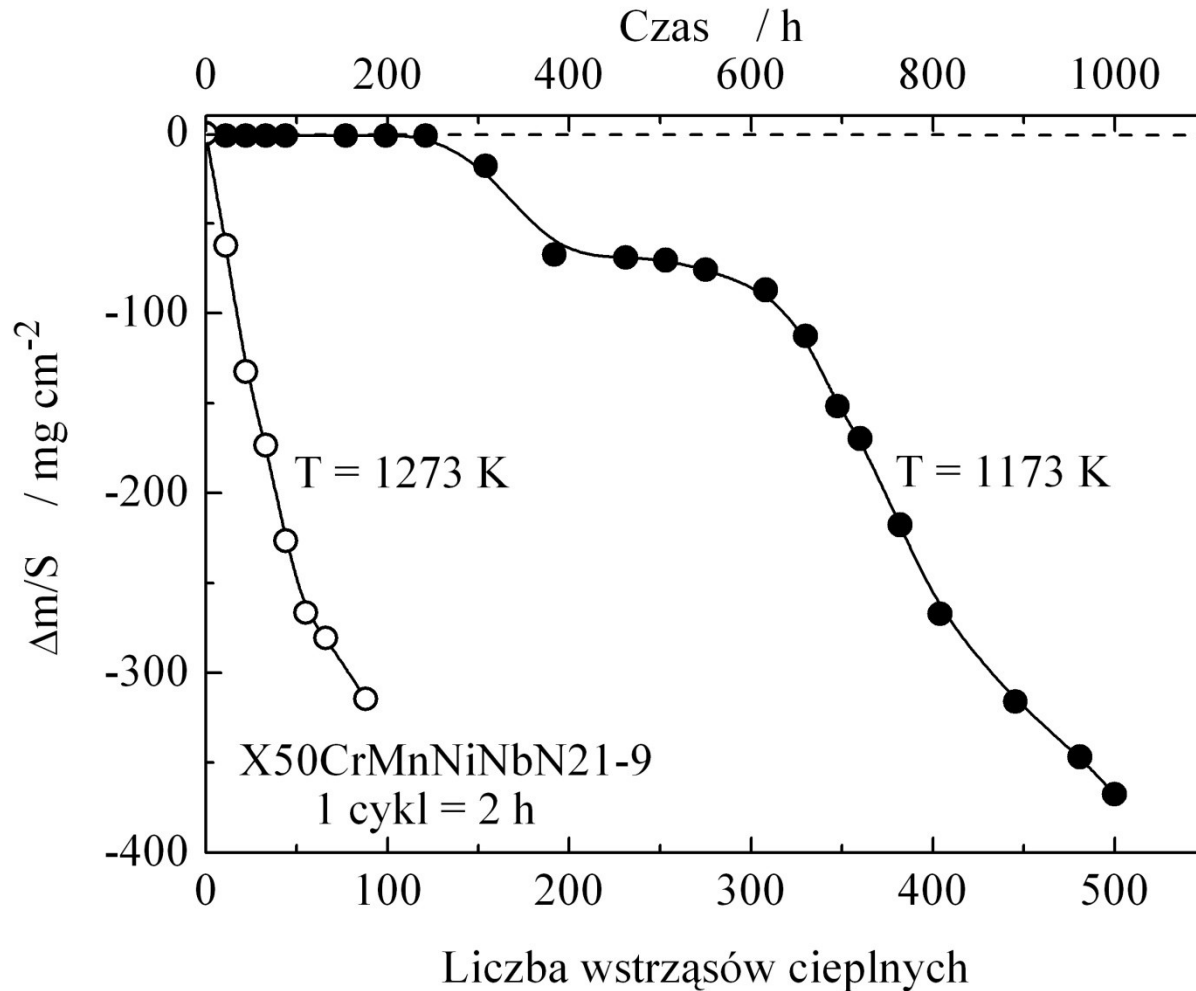


M. Bernhardt, S. Dobrzyński, E. Loth, *Silniki samochodowe*,
Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1988, s.327

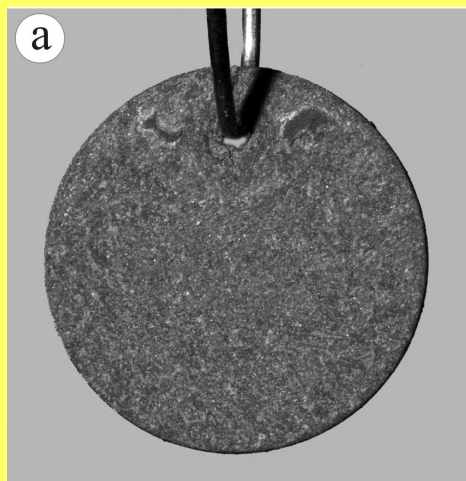
Wyniki badań utleniania stali X33CrNiMn23-8 w warunkach wstrząsów cieplnych



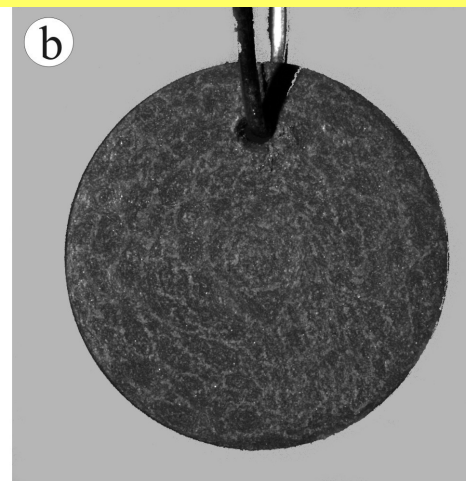
Wyniki badań utleniania stali X50CrMnNiNbN21-9 w warunkach wstrząsów cieplnych



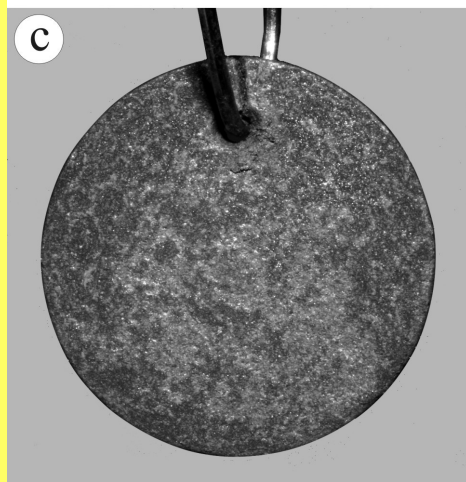
Makroskopowy obraz próbek wykonanych ze stali X33CrNiMn23-8 po różnej liczbie szoków cieplnych w temperaturze 1173 K



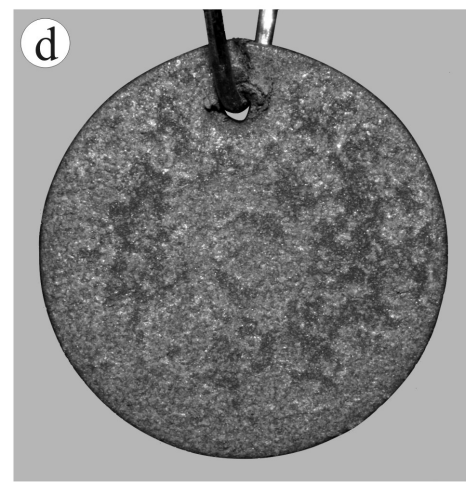
50 szoków



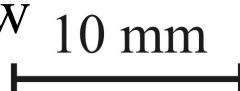
100 szoków



250 szoków



500 szoków



Makroskopowy obraz powierzchni próbek wykonanych ze stali
X50CrMnNiNbN21-9 po różnej liczbie szoków cieplnych
w temperaturze 1173 K



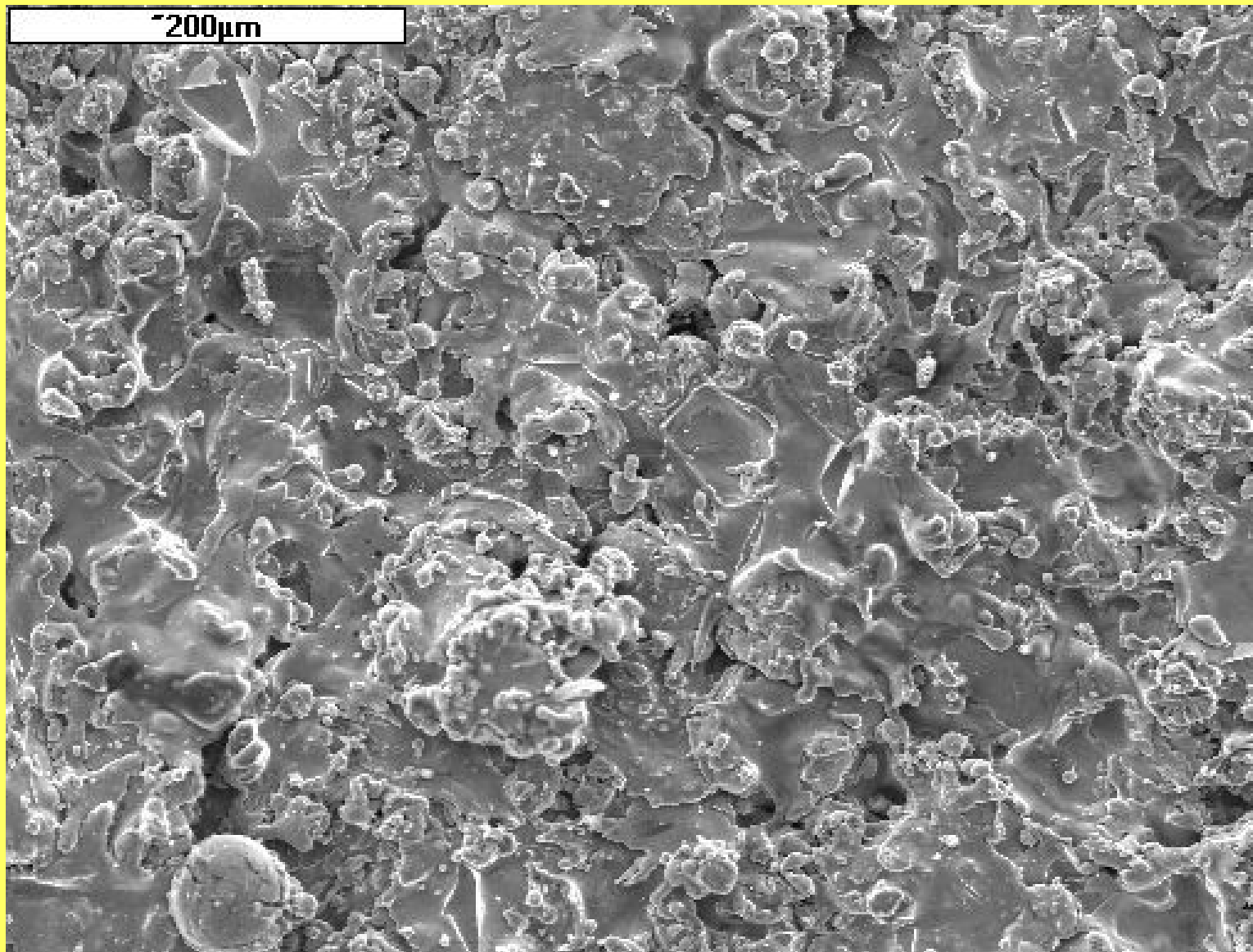
300 szoków



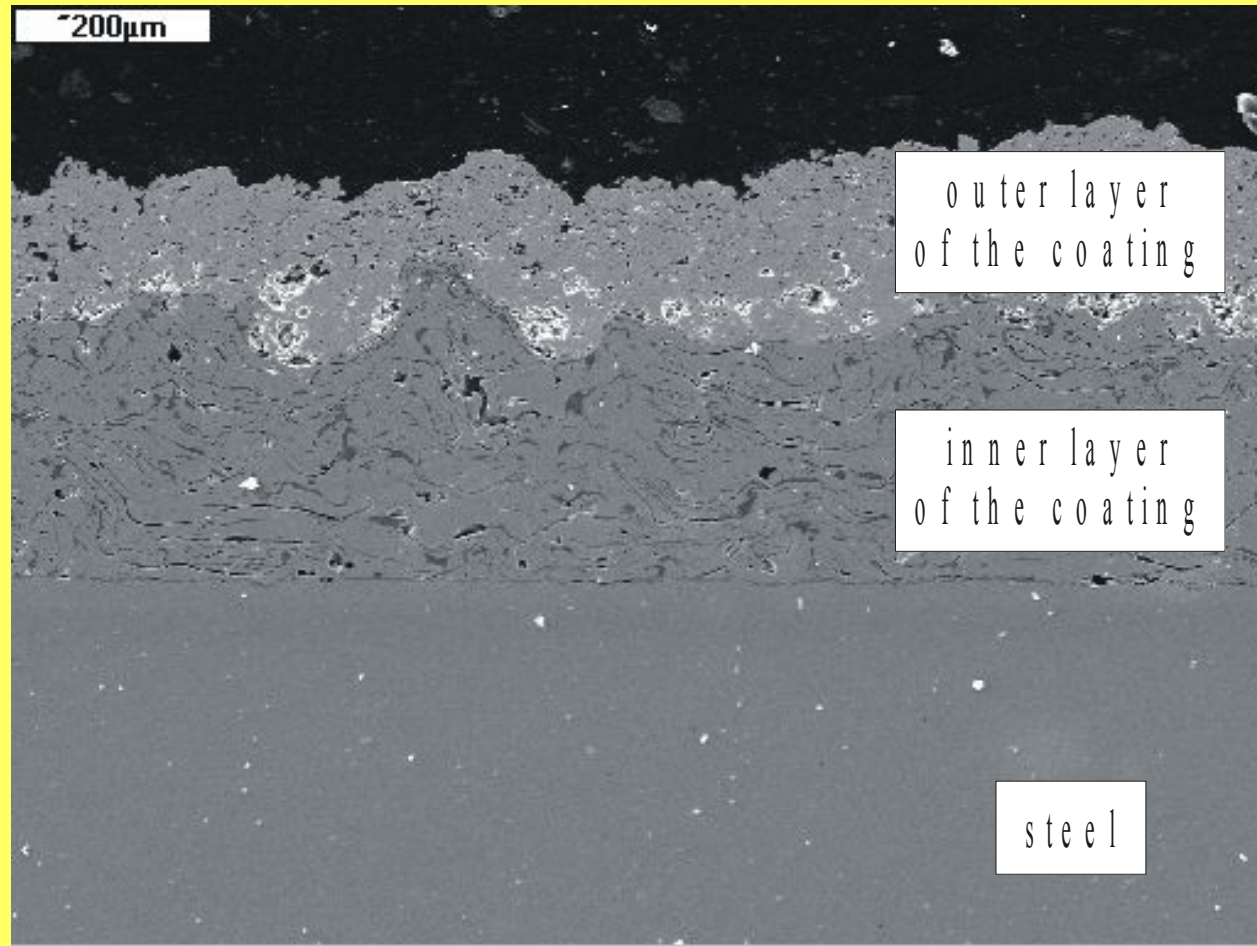
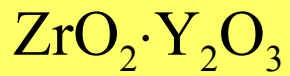
500 szoków

10 mm

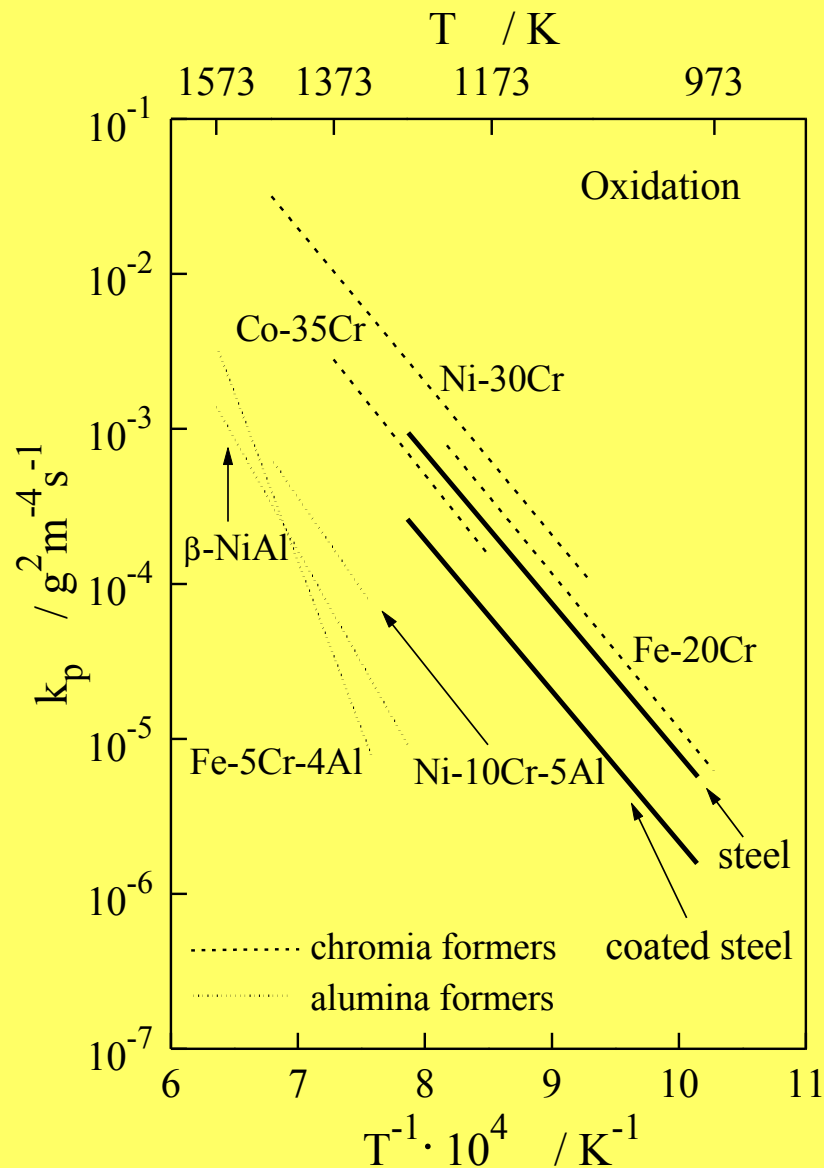
Powierzchnia warstwy TBC



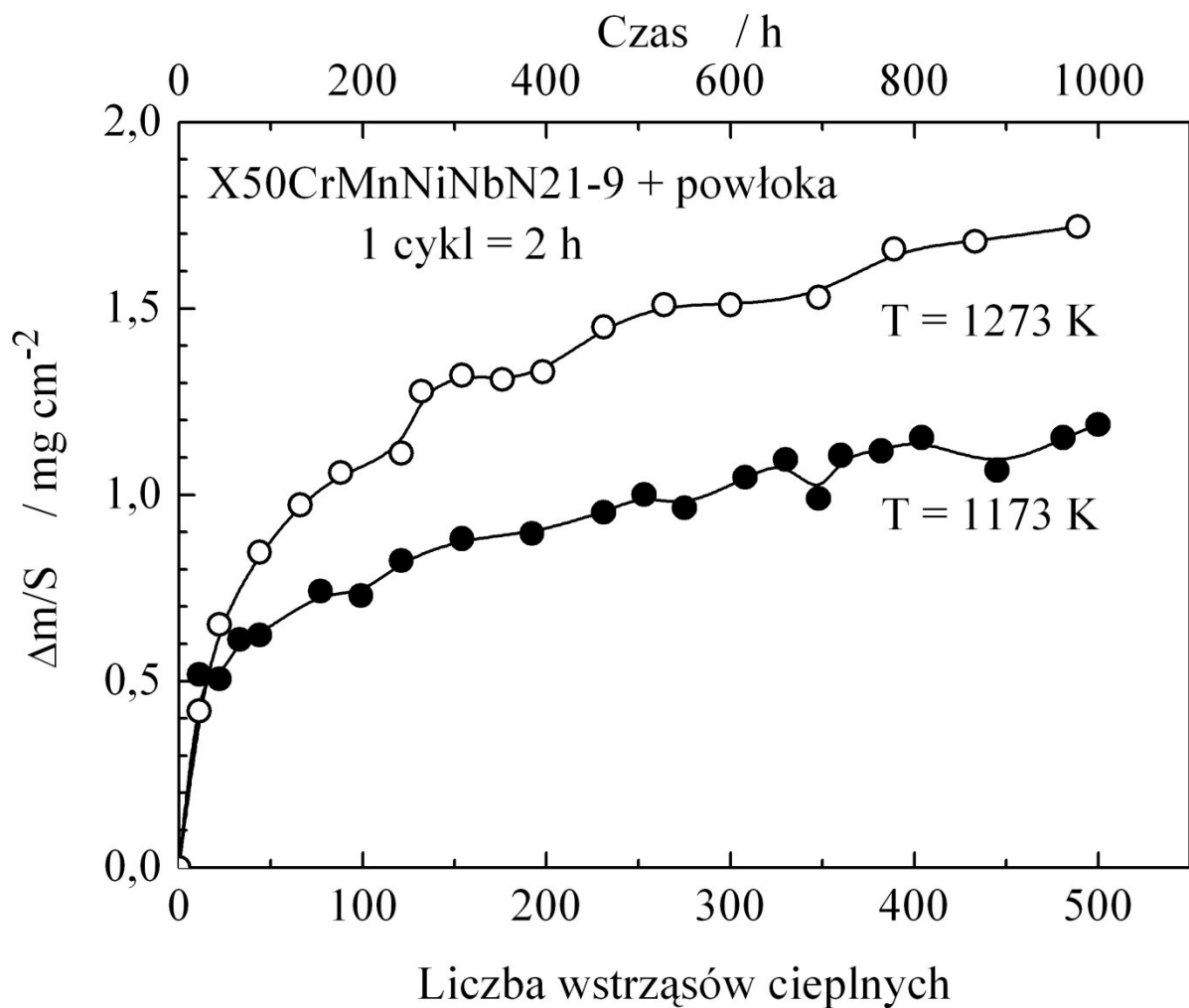
Przekrój powłoki ochronnej z warstwą TBC naniesioną na stal



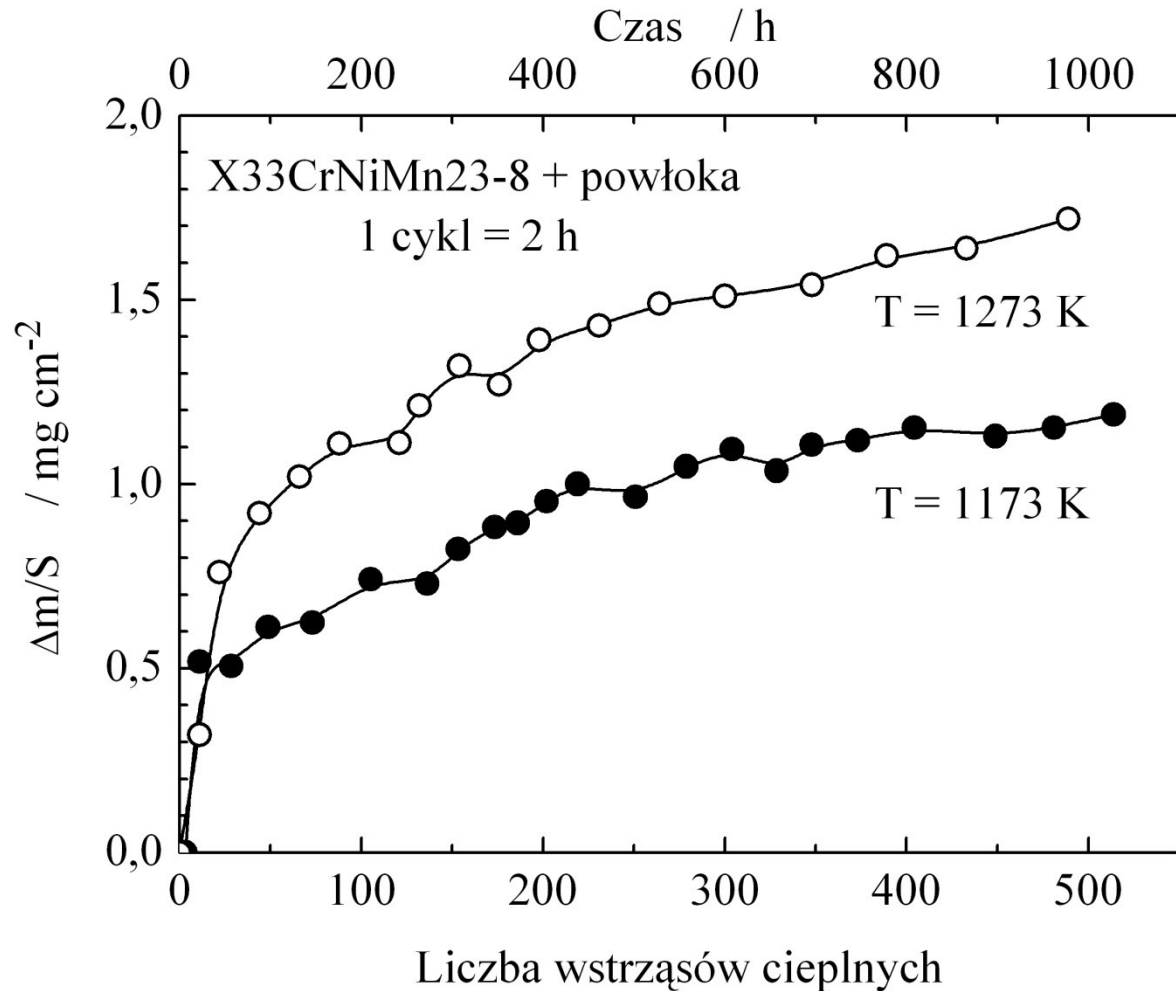
Temperaturowa zależność szybkości utleniania stali z naniesioną powłoką ochronną



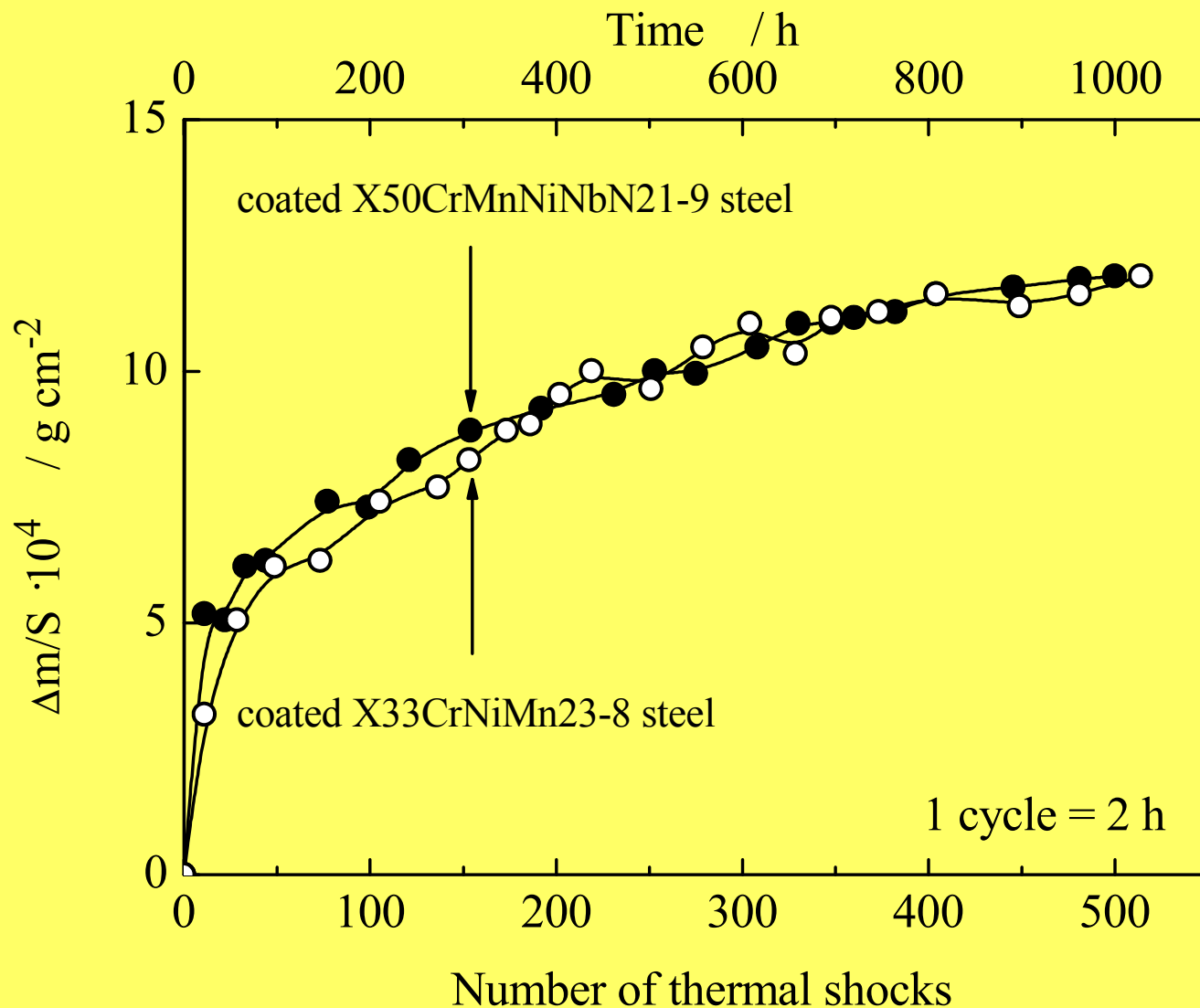
Wyniki badań utleniania stali X50CrMnNiNbN21-9 pokrytej powłoką ochronną w warunkach wstrząsów cieplnych



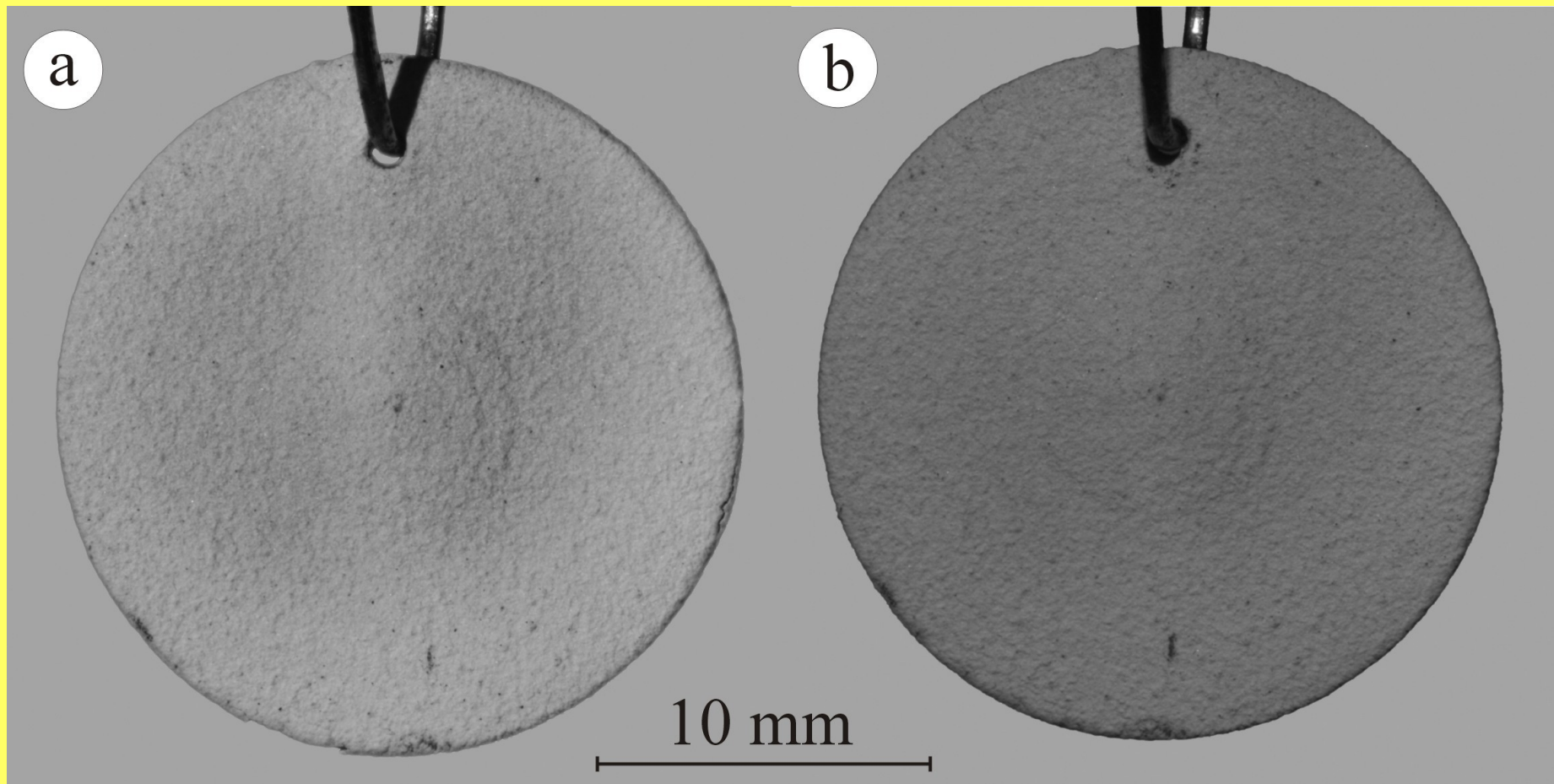
Wyniki badań utleniania stali X33CrNiMn23-8 pokrytej powłoką ochronną w warunkach wstrząsów cieplnych



Wyniki badań utleniania dwu stali zaworowych pokrytych powłoką ochronną w warunkach wstrząsów cieplnych



Makroskopowy obraz próbki ze stali X33CrNiMn23-8 pokrytej powłoką przed i po 500 szokach cieplnych w temperaturze 1173 K



KONIEC