

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY

UTLENIANIE STOPÓW

<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>



AGH

Literatura podstawowa

1. P. Kofstad, „High-Temperature Oxidation of Metals”, John Wiley & Sons, Inc, New York-London-Sydney, 1978.
2. S. Mrowec, Kinetyka i mechanizm utleniania metali, 1980.
3. S. Mrowec, „An Introduction to the Theory of Metal Oxidation”, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., 1982.
4. A.S. Khanna, „Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, Materials Park, 2002.
5. Wei Gao and Zhengwei Li ”Developments in high-temperature corrosion and protection of metals”, Ed, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2008.
6. N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.
7. R. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, J. Richardson, J. Scantlebury, F. Stott, „Basic Concepts, High Temperature Corrosion, tom I” w „Shreir’s Corrosion”, Elsevier, Amsterdam, 2010.
8. D. J. Young, „High temperature oxidation and corrosion of metals”, Elsevier, Sydney 2016.

Zagadnienia

1. Utlenianie stopów zawierających metale szlachetne
2. Utlenianie wewnętrzne
3. Utlenianie stopów dwuskładnikowych
4. Utlenianie stopów wieloskładnikowych



Grubości zgorzelin powstałych na wybranych metalach podczas ich utleniania przez 100 godzin w temperaturze 800 °C w tlenie

Metal	Scale thickness (mm)
Fe	1.1
Ni	0.01
Cr	0.003
Al ^a	0.001

a – mierzone na Al-50%Ni



AGH

Modelowy charakter procesu utleniania stopów Ni-Pt

- nikiel z platyną tworzą substytucyjny roztwór stały w całym zakresie stężeń (>800 K)
- podczas utleniania niklu tworzy się jedynie jeden tlenek NiO o małym stężeniu defektów

Podstawowe założenia teorii Wagnera utleniania stopów dwuskładnikowych zawierających metal szlachetny:

- współczynniki dyfuzji wzajemnej w stopie nie zależą od stężenia składników
- przez cały proces utleniania panuje stan równowagi termodynamicznej na granicy faz stop-zgorzelina

Modelowy charakter procesu utleniania stopów Ni-Pt

Wagner wyprowadził równanie analityczne umożliwiające obliczenie stężenia niklu w stopie, powyżej którego najwolniejszym procesem cząstkowym reakcji utleniania jest odrdzeniowa dyfuzja niklu w NiO. W tych warunkach szybkość utleniania stopu nie zależy praktycznie od składu stopu i jest taka sama jak szybkość utleniania niklu.

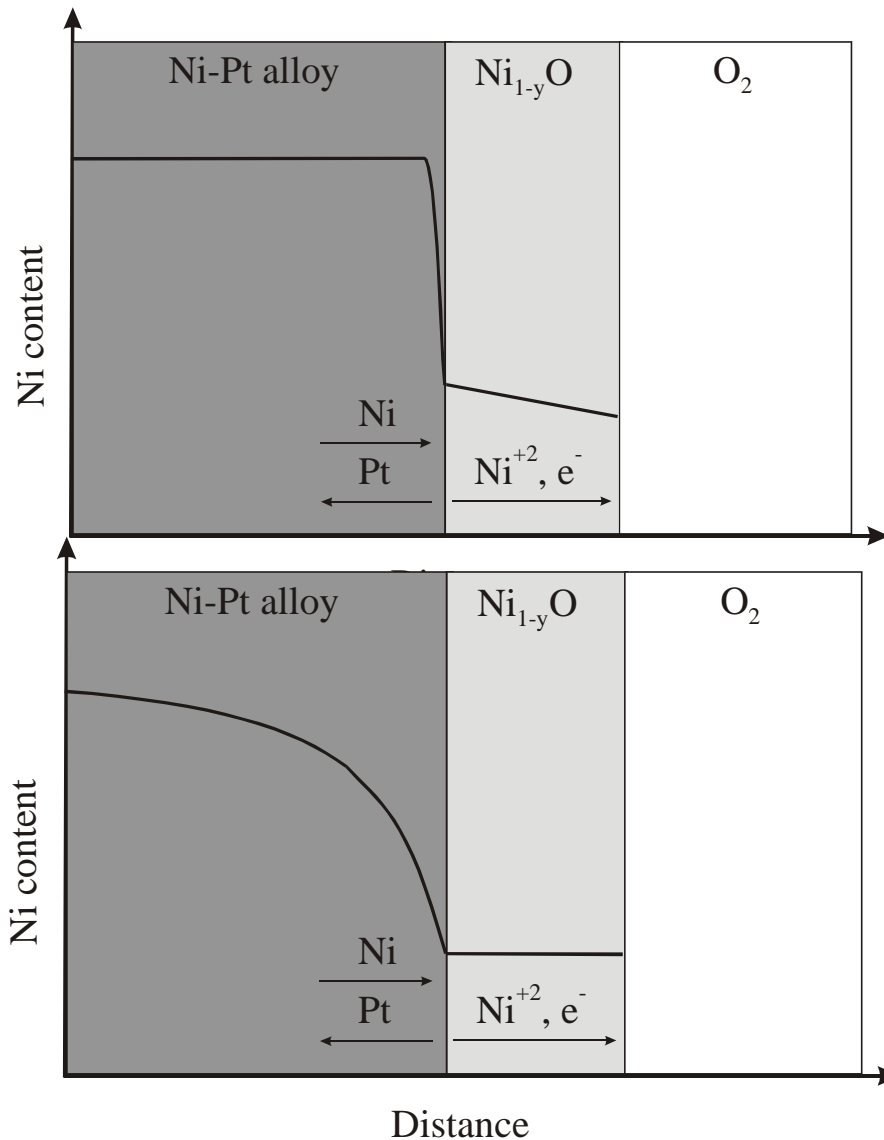
W przypadku mniejszego stężenia niklu w stopie od wartości krytycznej, proces utleniania jest determinowany dyfuzją niklu w stopie, a szybkość utleniania jest mniejsza niż czystego niklu i maleje ze spadkiem koncentracji niklu.

$$N_{\text{Ni}}^{\text{stop}} = \frac{V_m}{V_{\text{NiO}}} \left(\frac{\pi k_p}{2\tilde{D}} \right)^{1/2}$$

$N_{\text{Ni}}^{\text{stop}}$ – stężenie niklu w stopie, V_m – objętość molowa stopu,

k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania, \tilde{D} – współczynnik dyfuzji niklu w stopie

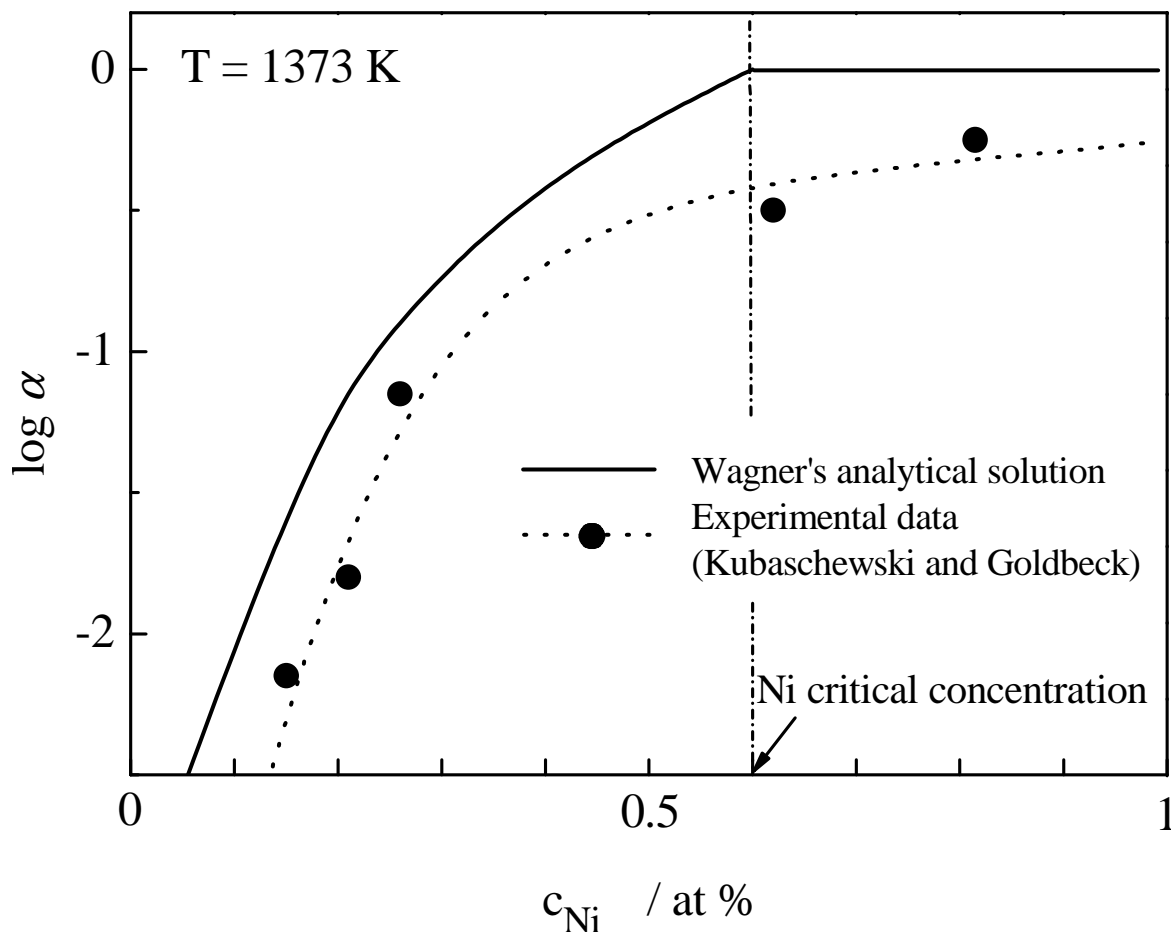
Schemat procesów dyfuzyjnych występujących podczas utleniania stopów Ni-Pt



Przypadek I:
Proces utleniania
determinowany jest dyfuzją
niklu w NiO.

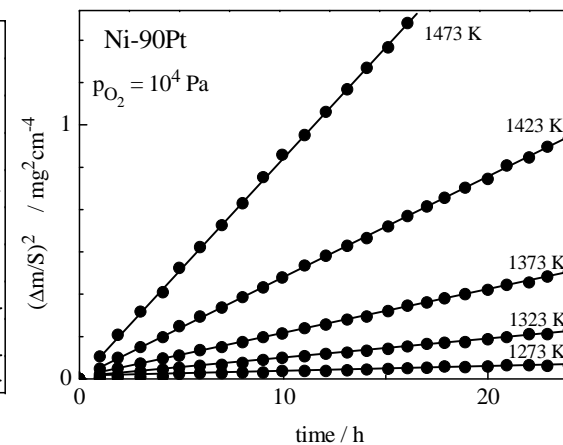
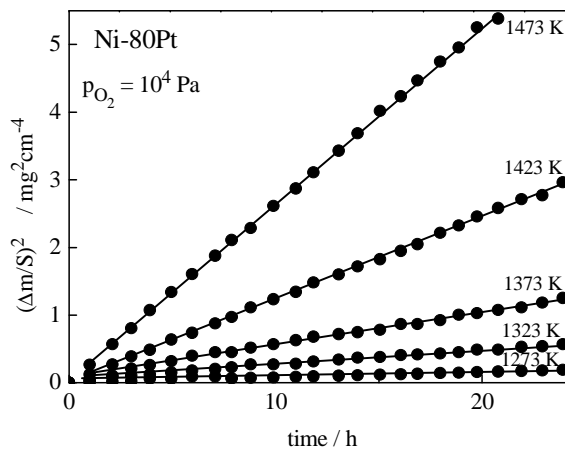
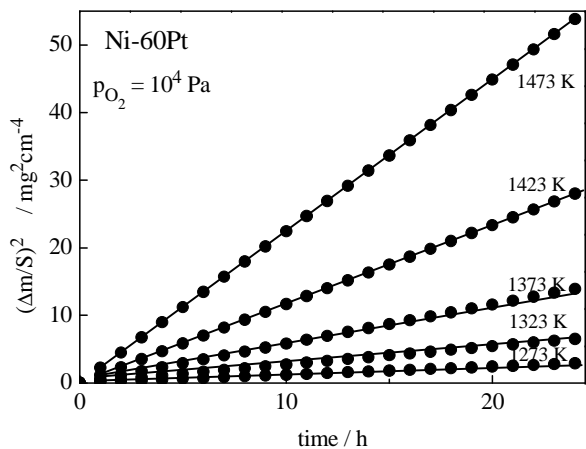
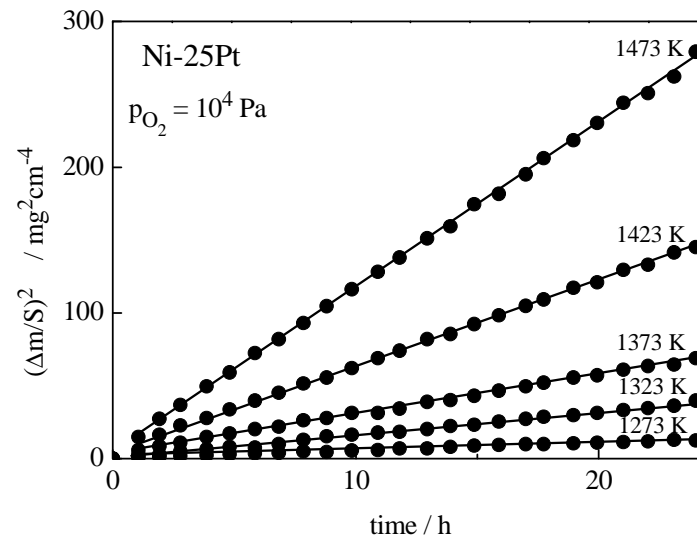
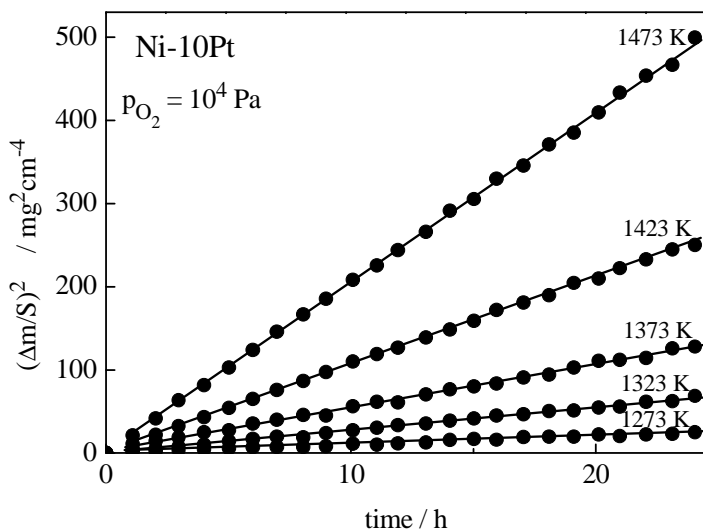
Przypadek II:
Proces utleniania
determinowany jest dyfuzją
wzajemną składników
stopowych w stopie Ni-Pt.

Porównanie obliczonych szybkości utleniania stopów Ni-Pt z danymi eksperymentalnymi



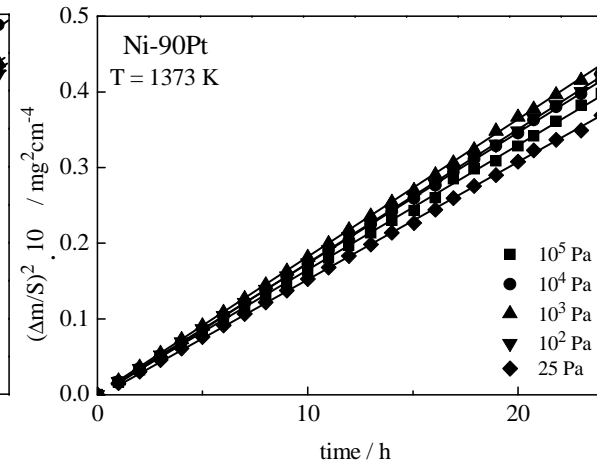
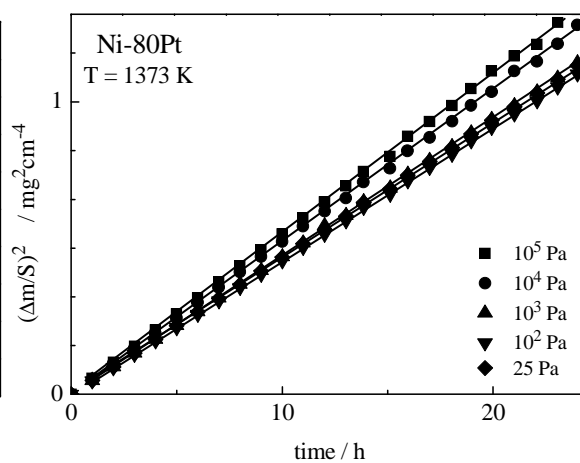
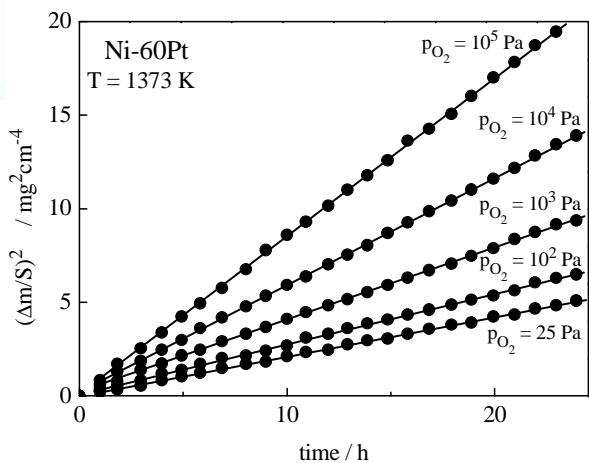
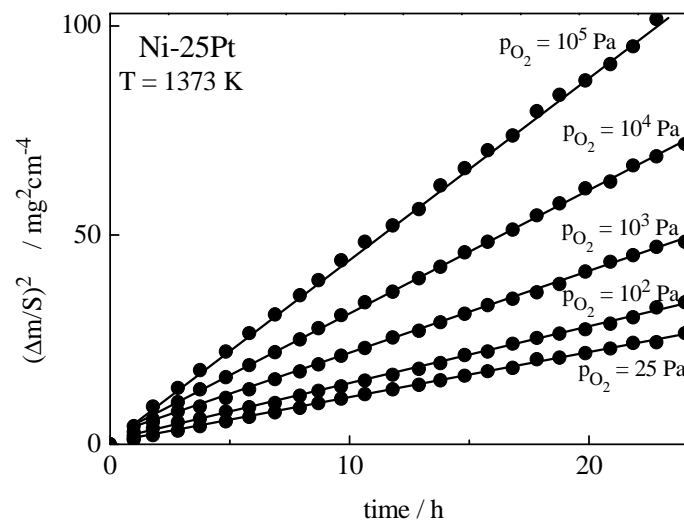
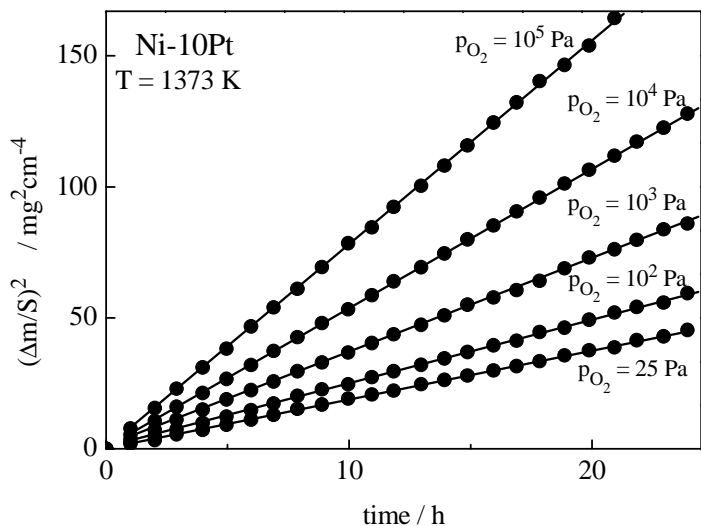
α - stosunek parabolicznych stałych szybkości utleniania stopu i czystego niklu

Kinetyka utleniania stopów Ni-Pt



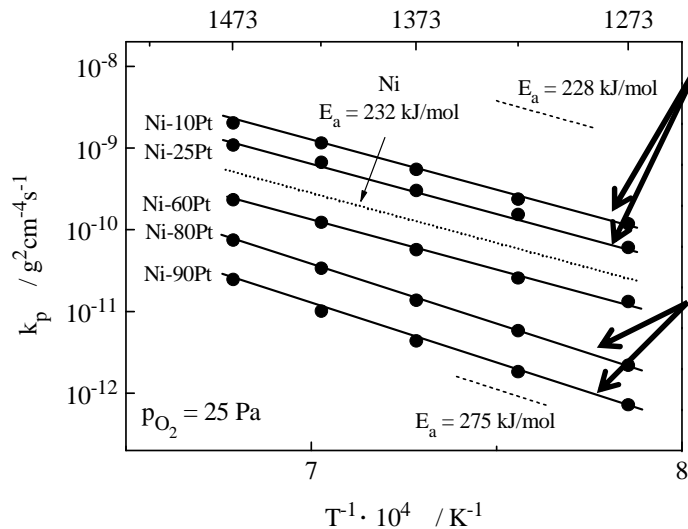
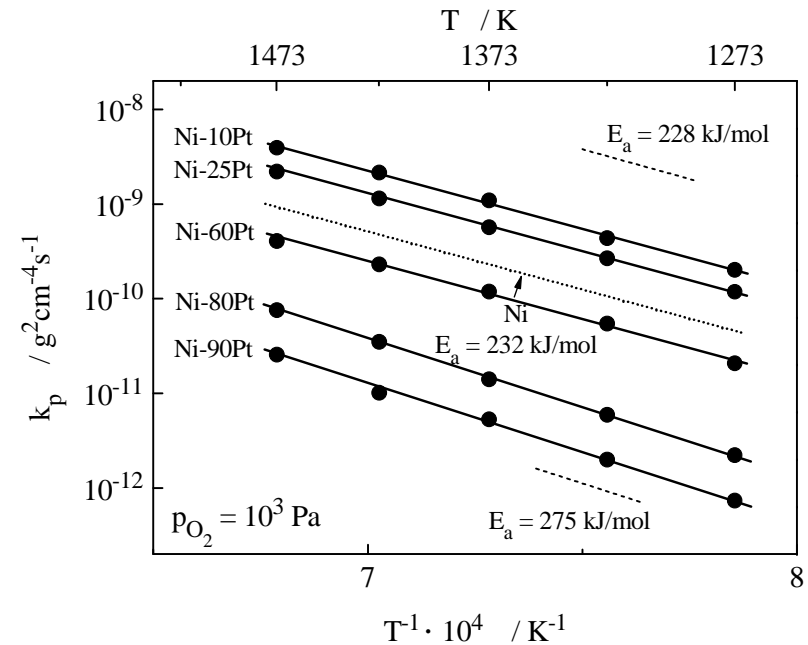
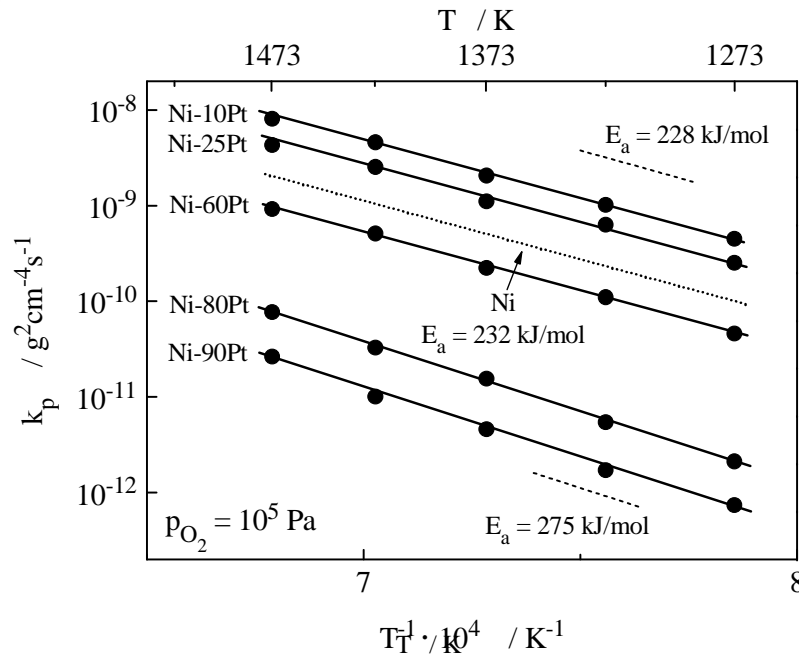
Wniosek: stopy Ni-Pt utleniają się zgodnie z prawem parabolicznym

Kinetyka utleniania stopów Ni-Pt



Wniosek: proces utleniania stopów Ni-Pt wykazuje złożoną zależność ciśnieniową

Temperaturowa zależność szybkości utleniania stopów Ni-Pt



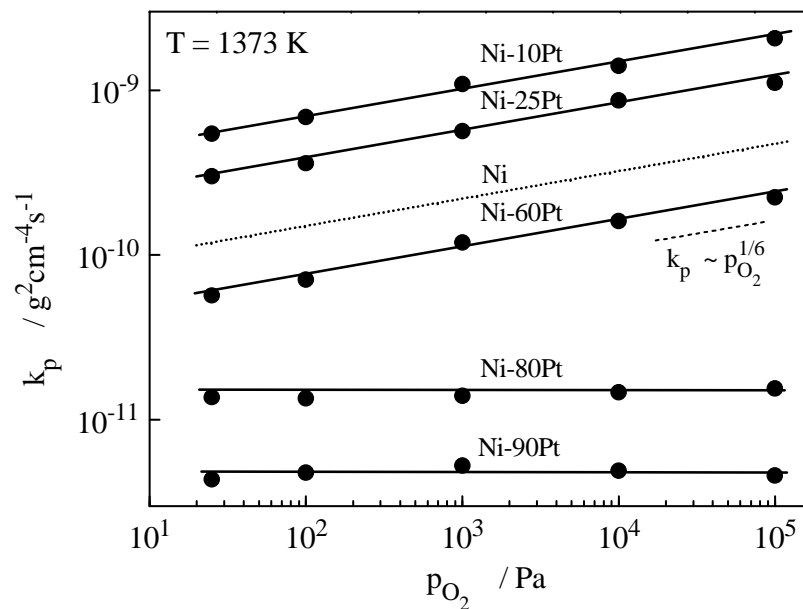
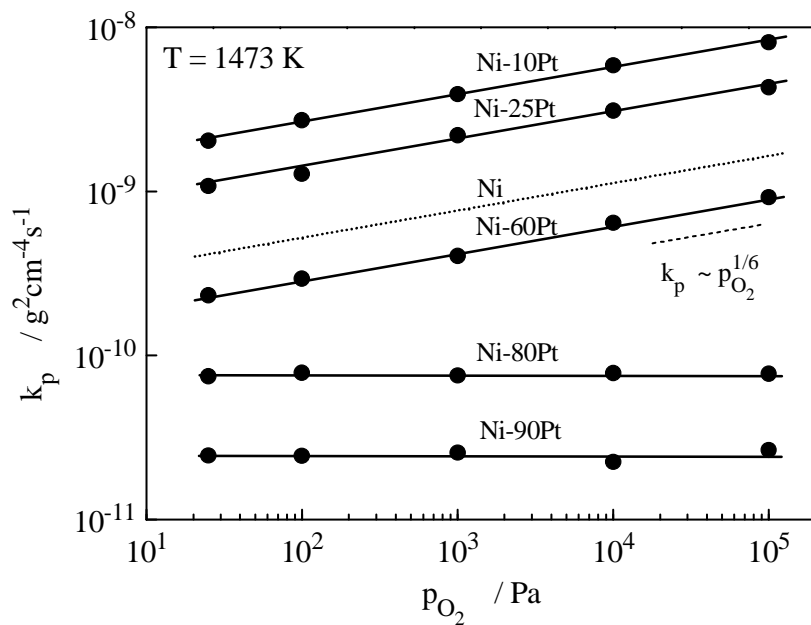
$E_a (\text{Pt-Ni}) = 228 \text{ kJ/mol}$

$E_a (\text{Ni}) = 232 \text{ kJ/mol}$

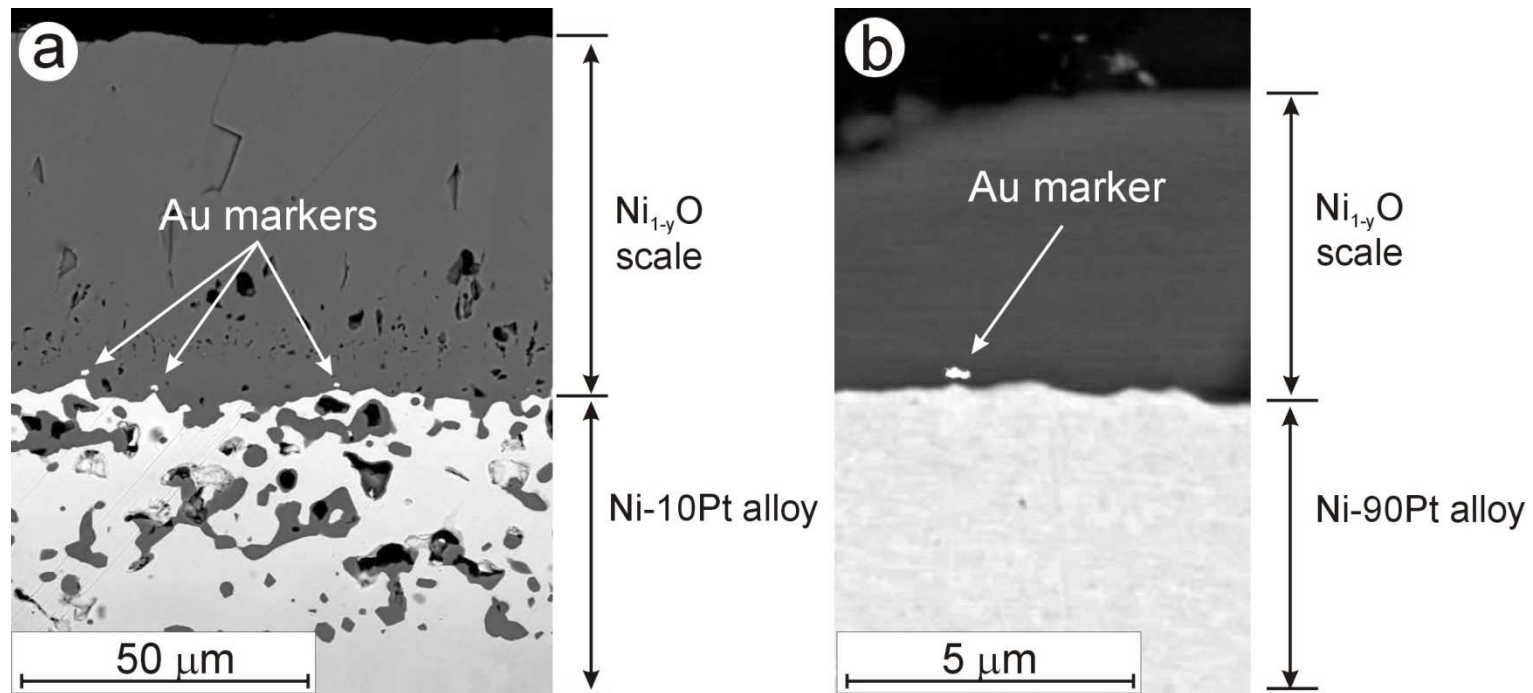
$E_a (\text{Pt-Ni}) = 275 \text{ kJ/mol}$

$E_a (D_{\text{inter}}, \text{Pt-Ni}) = 280 \text{ kJ/mol}$

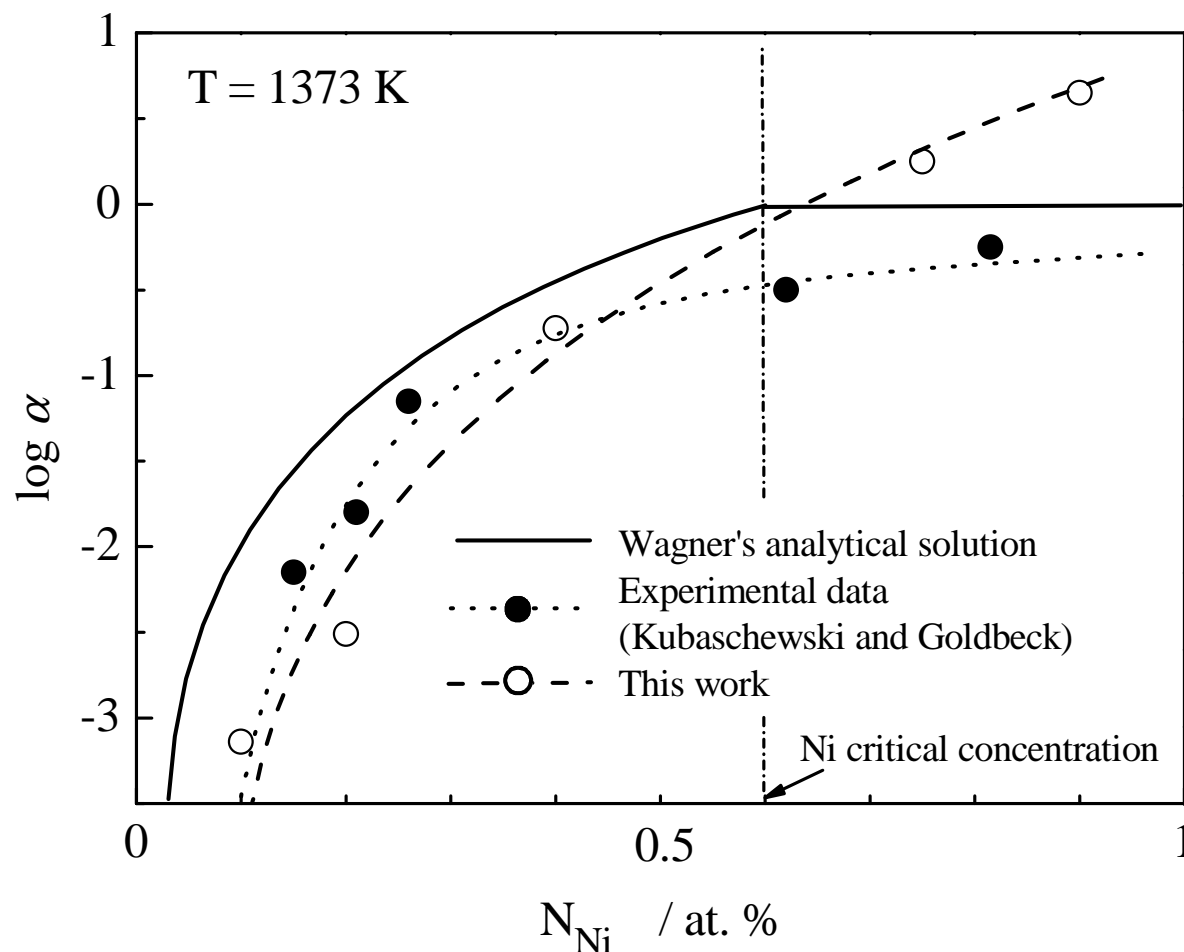
Ciśnieniowa zależność szybkości utleniania stopów Ni-Pt



Przekrój zgorzeli tlenkowej na stopach Ni-Pt z zaznaczonym położeniem markerów (1273 K)

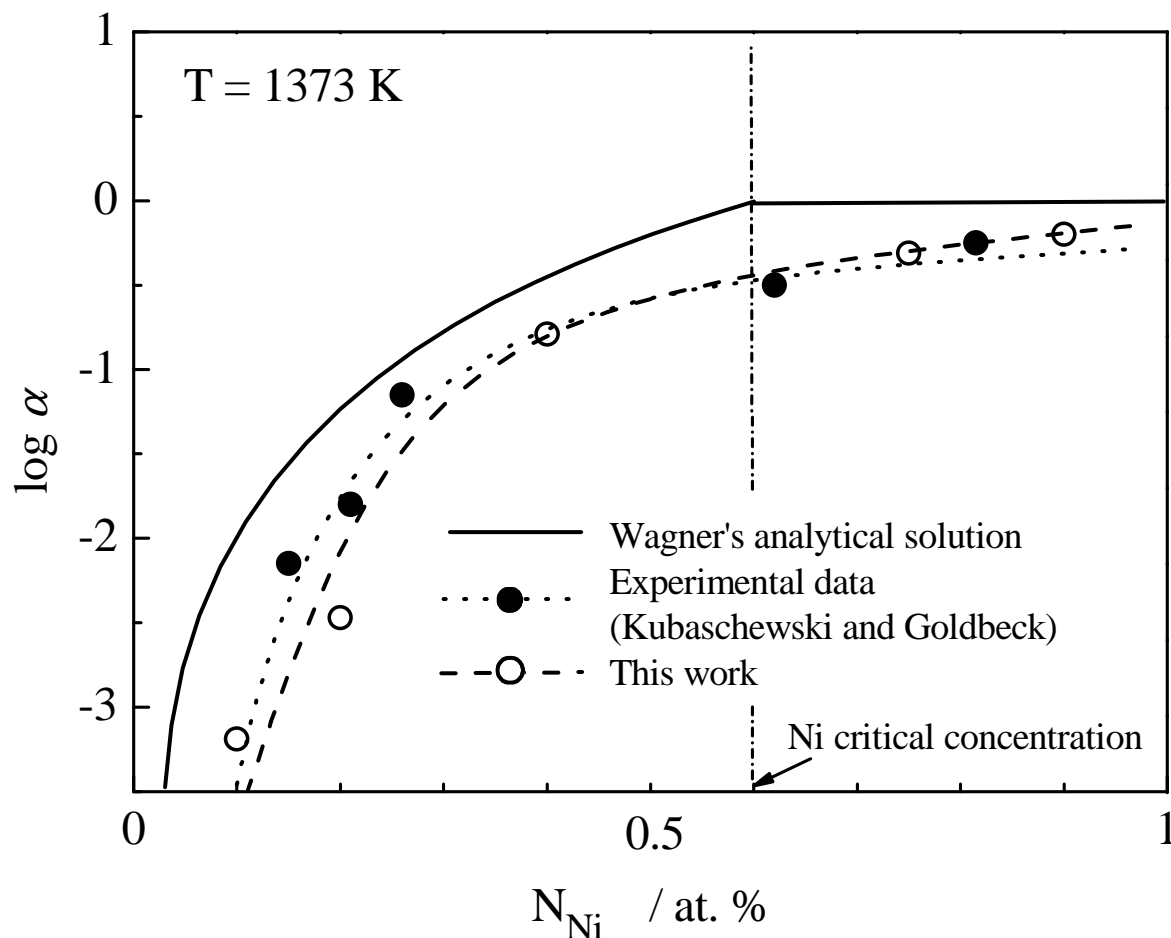


Porównanie obliczonych szybkości utleniania stopów Ni-Pt z danymi eksperymentalnymi



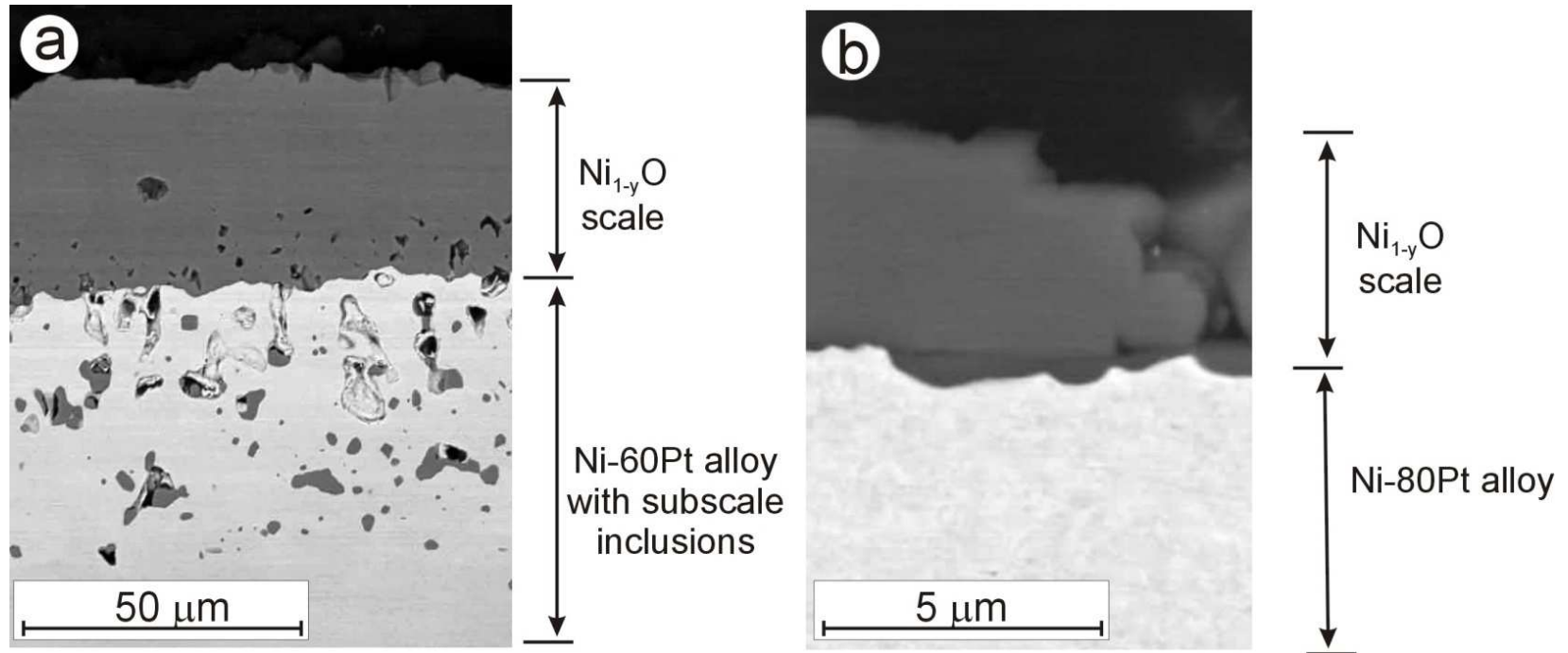
UWAGA: Białe znaczki odnoszą się do wyników termogravimetrycznych, które obejmują strefę utleniania wewnętrznego.

Porównanie obliczonych szybkości utleniania stopów Ni-Pt z danymi eksperymentalnymi



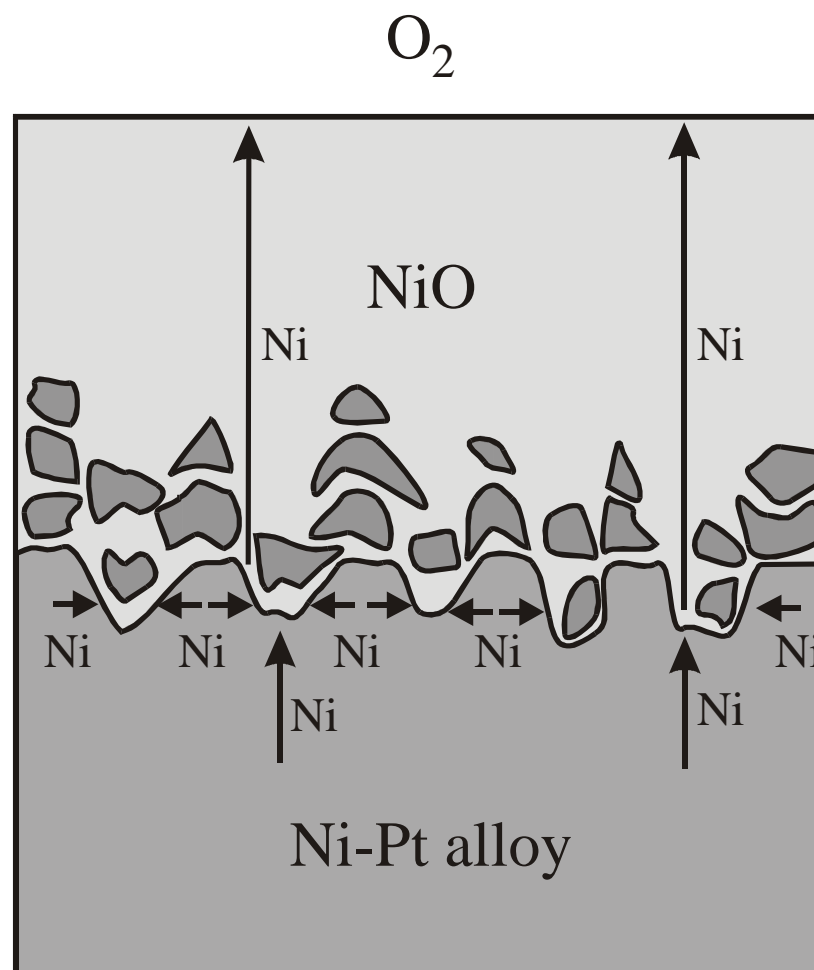
UWAGA: Białe znaczki odnoszą się do pomiarów grubości zgorzeliny, a zatem nie obejmują strefy utleniania wewnętrznego.

Przekrój zgorzeliny tlenkowej na stopach Ni-Pt otrzymanej w temperaturze 1373 K



Brak strefy utleniania wewnętrznego dla stopów Ni-Pt o niskiej zawartości niklu wywołane jest małym gradientem stężenia niklu zarówno w zgorzelinie, jak i w stopie.

Schemat morfologii heterofazowej zgorzeliny powstającej na stopach Ni-Pt w przypadku niestabilnej granicy faz stop-zgorzelina



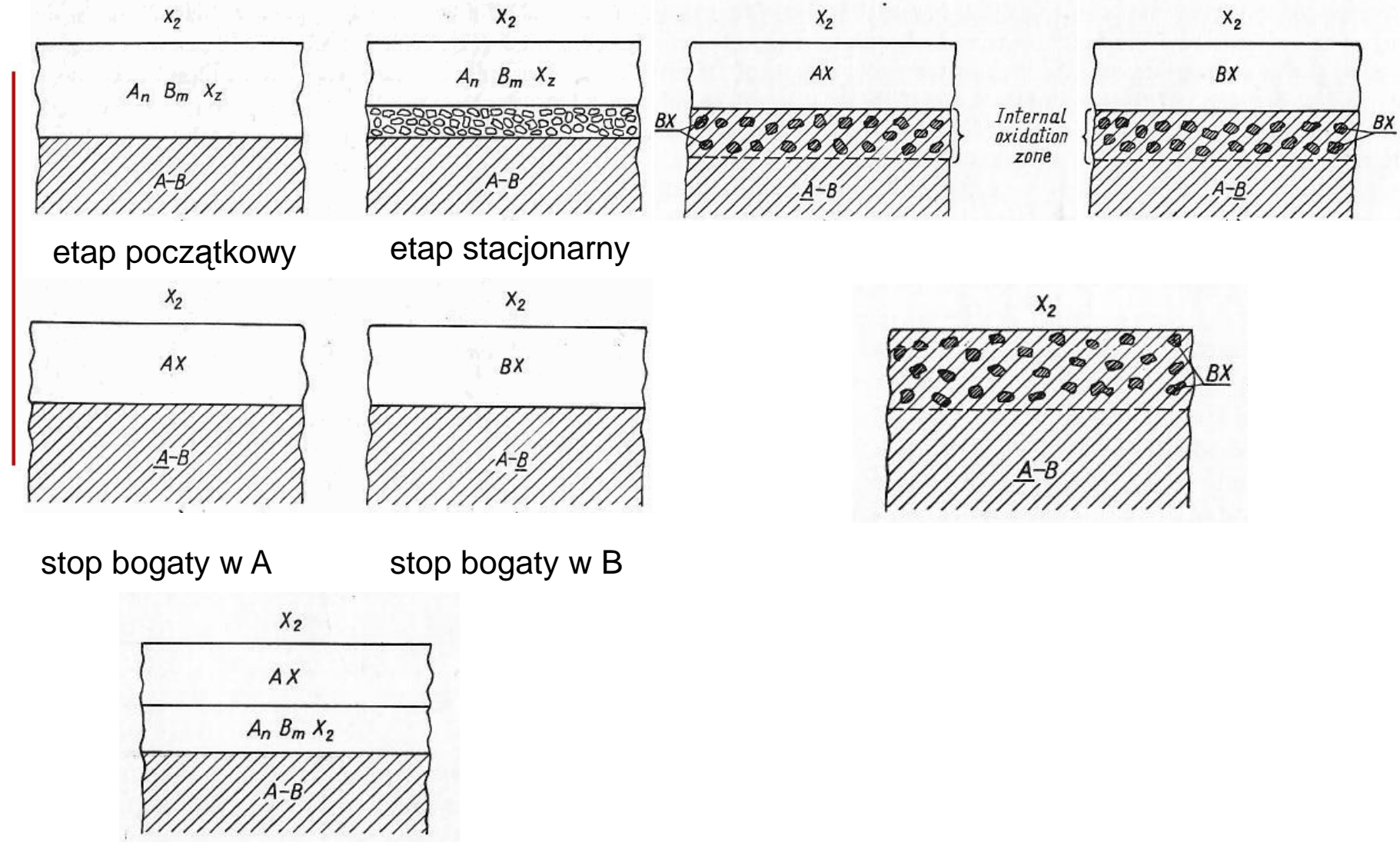
Warunek konieczny do przewidywania morfologii zgorzeliny tlenkowej na dwuskładnikowych stopach z metalem szlachetnym

$$f = \frac{n_{\text{Ni}}^{\circ}}{1 - n_{\text{Ni}}^{\circ}} \cdot \frac{\frac{D}{V_{\text{alloy}}}}{\frac{D_{\text{Ni}}}{V_{\text{NiO}}}}$$

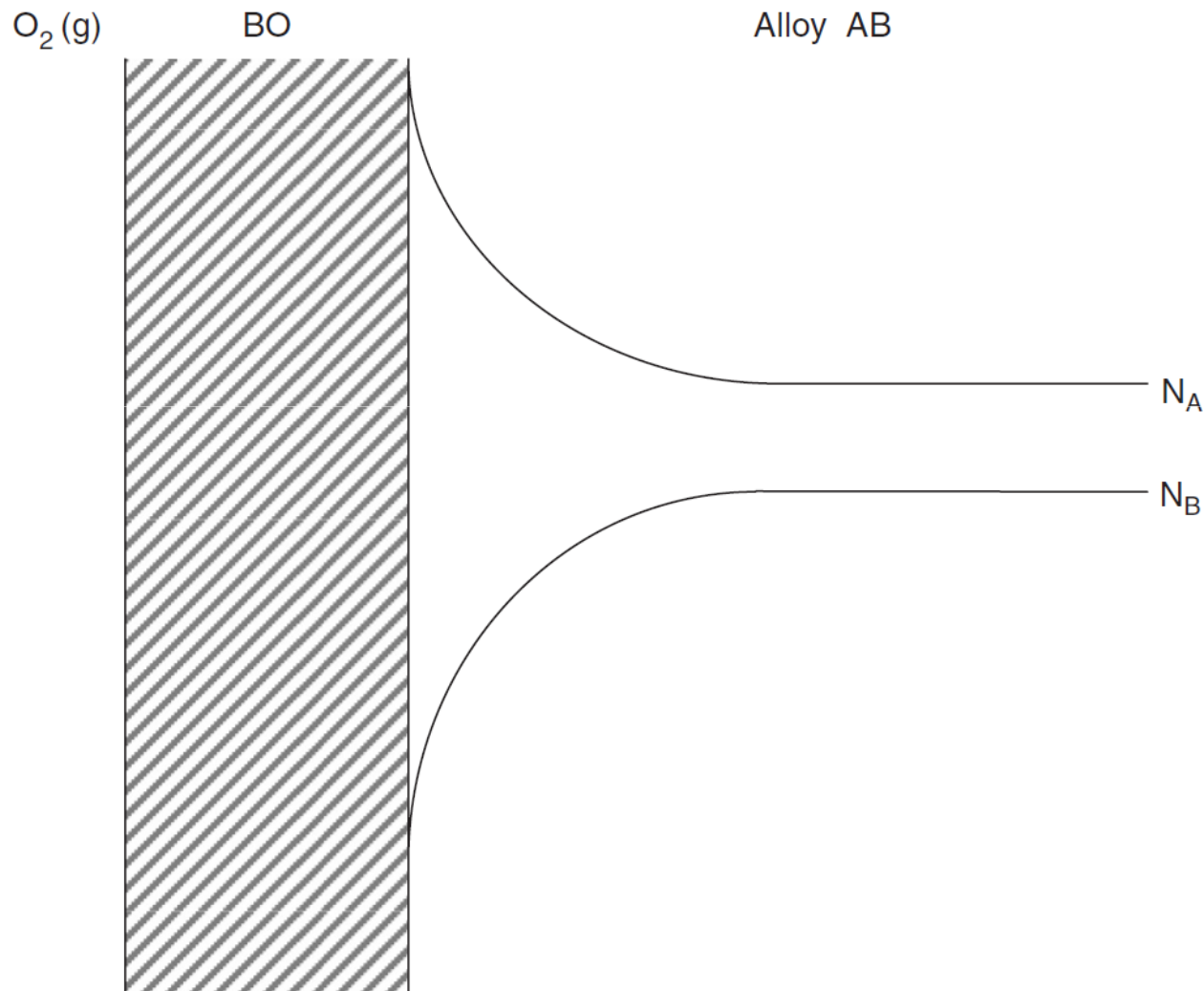
f – parametr określający homogeniczność zgorzeliny,
 n_{Ni}° – ułamek molowy niklu na granicy stop-zgorzelina,
 D – współczynnik dyfuzji wzajemnej w stopie,
 D_{Ni} – współczynnik dyfuzji własnej kationów w NiO,
 V_{alloy} i V_{NiO} – objętości molowe niklu, odpowiednio w stopie i NiO.

Wartość $f > 1$ oznacza powstawanie jednowarstwowej zgorzeliny z płaską granicą faz stop-zgorzelina. Wartość $f < 1$ oznacza powstawanie zgorzeliny dwuwarstwowej z niestabilną granicą faz stop-zgorzelina.

Typy zgorzelin powstających na stopach



Rozkład stężenia składników stopu AB podczas procesu selektywnego utleniania się składnika B



Utlenianie wewnętrzne

Utlenianie wewnętrzne – proces powstawania produktów utleniania w stopie w wyniku dordzeniowej dyfuzji tlenu i jego reakcji z określonymi składnikiem/składnikami tego stopu.

Strefa utleniania wewnętrznego może bezpośrednio sąsiadować z atmosferą reakcyjną (brak zgorzliny) lub też być odizolowana zgorzeliną od środowiska gazowego.

Ze względu na znikomą rozpuszczalność większości utleniaczy (np. siarki i chloru) w fazie metalicznej, proces utleniania wewnętrznego zachodzi głównie w reakcjach z tlenem.

Warunki konieczne zachodzenia utleniania wewnętrznego w jednofazowych stopach dwuskładnikowych, w/g Rappa

1. ΔG tworzenia się tlenku dodatku stopowego powinna być mniejsza od tej dla tlenku metalu podstawowego, w którym metal ten występuje na najniższym stopniu utlenienia.
2. ΔG reakcji tlenu rozpuszczonego w fazie metalicznej ze znajdującym się w niej dodatkiem stopowym B musi mieć wartość ujemną.
3. Stężenie dodatku stopowego rozpuszczonego w metalu podstawowym powinno być niższe od stężenia granicznego, koniecznego do powstania na powierzchni stopu ciągłej warstwy tlenku dodatku stopowego.
4. Powierzchniowa warstwa stopu, która w wyniku obróbki mechanicznej lub chemicznej ma odmienne własności od wnętrza tworzywa, nie powinna utrudniać rozpuszczania się tlenu.

Grubość strefy utleniania wewnętrznego i szybkość jej powstawania

$$x = (k_p \cdot t)^{1/2} = \left(\frac{2 N_O D_O t}{m N_B^0} \right)^{1/2}$$

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{N_O D_O}{2 m N_B^0} \right)^{1/2}$$

x – grubość strefy utleniania wewnętrznego

D_O – współczynnik dyfuzji tlenu w metalu podstawowym A

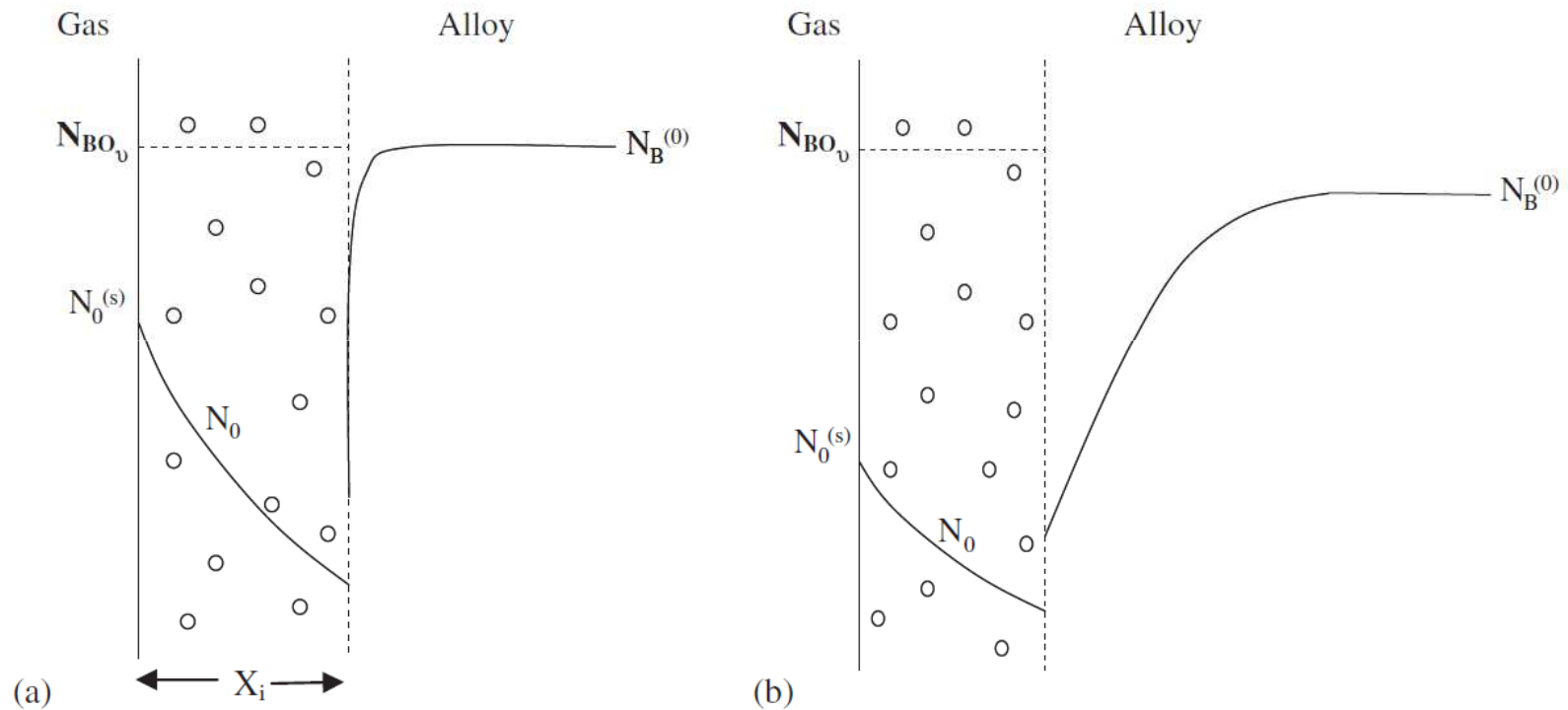
t – czas reakcji

N_O – stężenie tlenu w przypowierzchniowej warstwie stopu

N_B^0 – stężenie początkowe metalu B w stopie

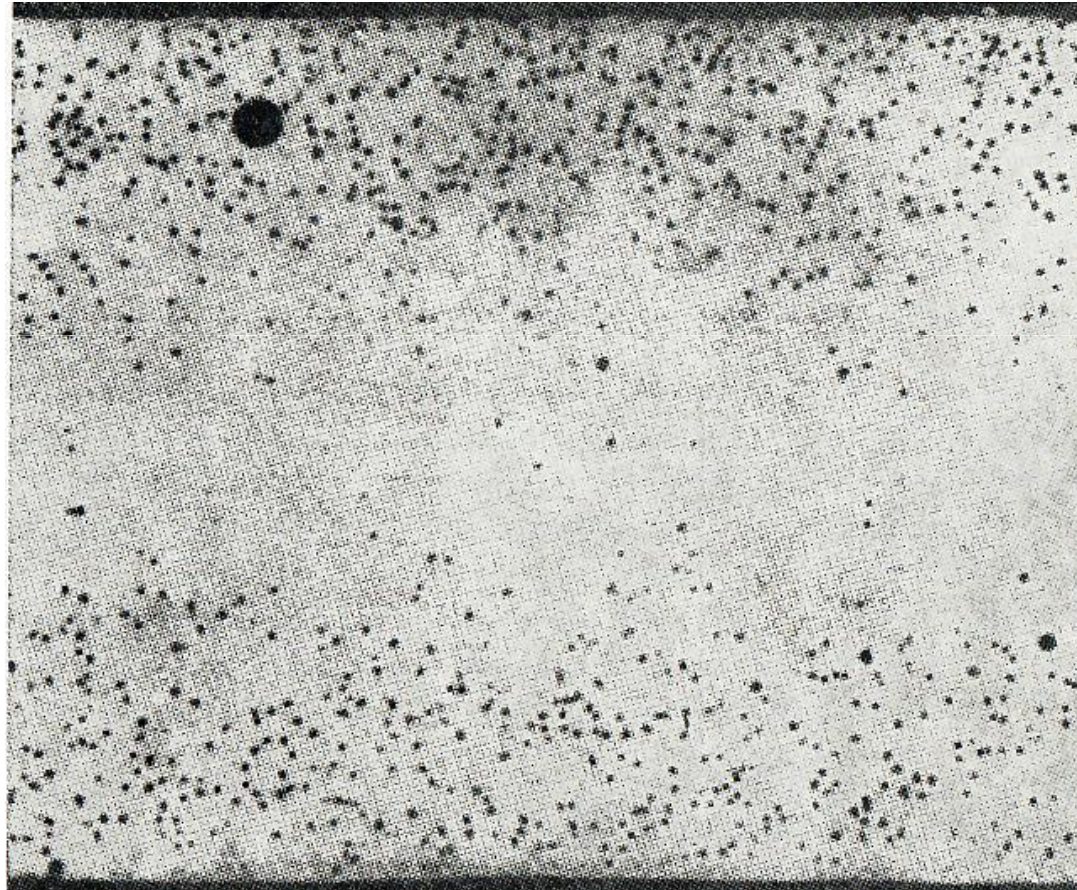
m – stosunek atomów tlenu do metalu w tlenku wewnętrznym, BO_m

Rozkład stężenia dodatku stopowego B w głębi nieutlenionego stopu i strefie wewnętrznego utleniania, w przypadku braku zgorzeliny

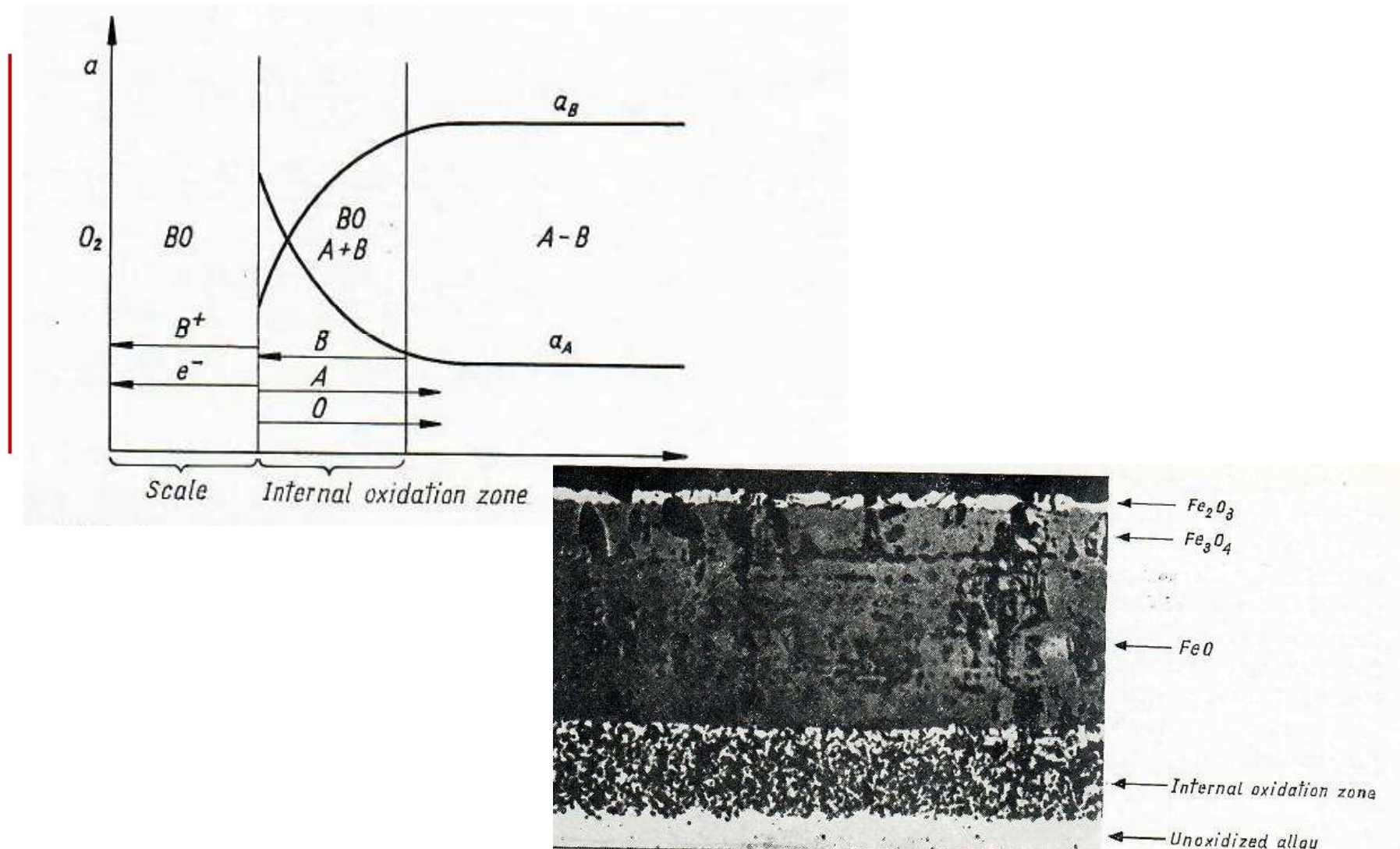


- a) dyfuzja tlenu w stopie jest znacznie szybsza od dyfuzji metalu B w stopie
 b) szybkości dyfuzji tlenu i metalu B w stopie są porównywalne

Obraz morfologii utlenionego stopu Fe-0,235%Si w warunkach uniemożliwiających się tworzenie FeO



Schemat procesów dyfuzyjnych w zgorzelinie i stopie AB, opartym na metalu B oraz przekrój utlenianej próbki stopu Fe-3%Ni



Utlenianie stopów dwuskładnikowych na bazie niklu, żelaza i kobaltu

Dwuskładnikowe stopy zawierające nikiel, żelazo i kobalt stanowią bazę dla szeregu wieloskładnikowych stopów komercyjnych, pokrywających się podczas utleniania stabilnymi tlenkami o dobrych i bardzo dobrych właściwościach ochronnych. Z punktu widzenia wysokiej żaroodporności tych materiałów, głównymi dodatkami stopowymi są: chrom, glin oraz krzem, odpowiadające za tworzenie się: Cr_2O_3 , Al_2O_3 i SiO_2 . Stopy, na powierzchni których powstają te tlenki nazywane są odpowiednio: *chromia formers*, *alumina formers* i *silica formers*.

Zawartość poszczególnych dodatków stopowych konieczna do powstania i zapewnienia stabilnego wzrostu ciągłej, ochronnej warstwie tlenku, wynosi:

Cr_2O_3 – 20 % wag. Cr

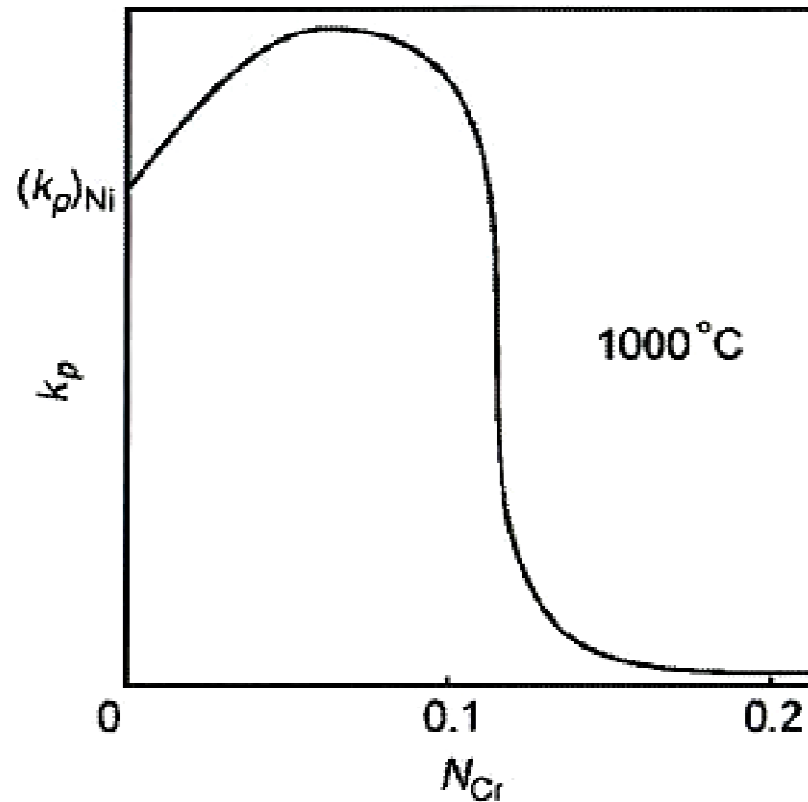
Al_2O_3 – 5 % wag., przy jednoczesnej zawartości 20 % wag. Cr

SiO_2 – od 1 % wag.

Utlenianie stopów Ni-Cr



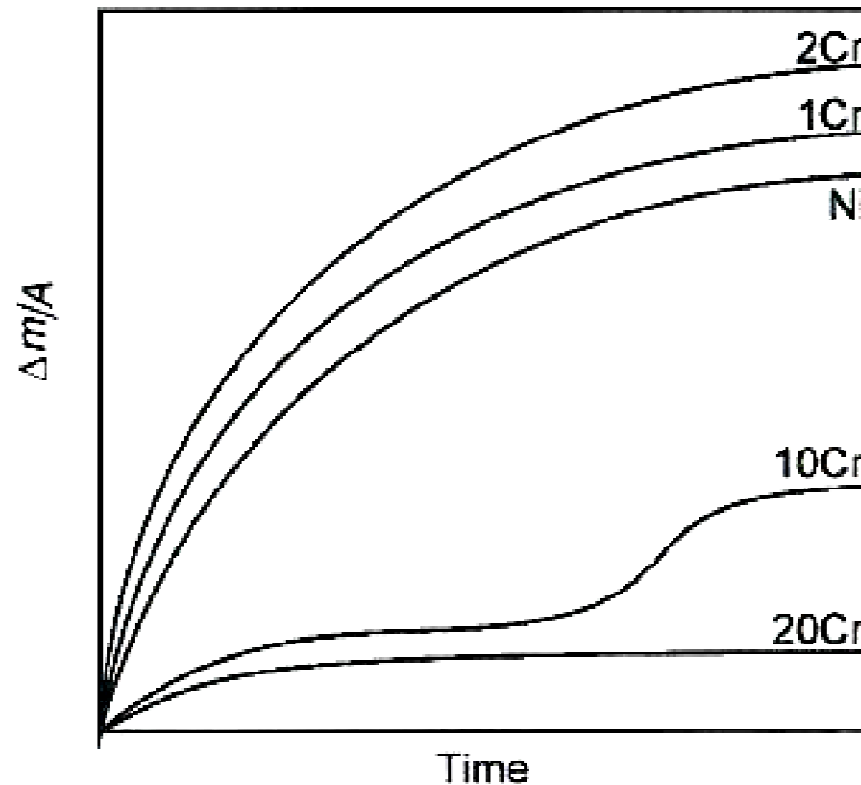
Schematyczna zależność szybkości utleniania stopów Ni-Cr od zawartości chromu



N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.

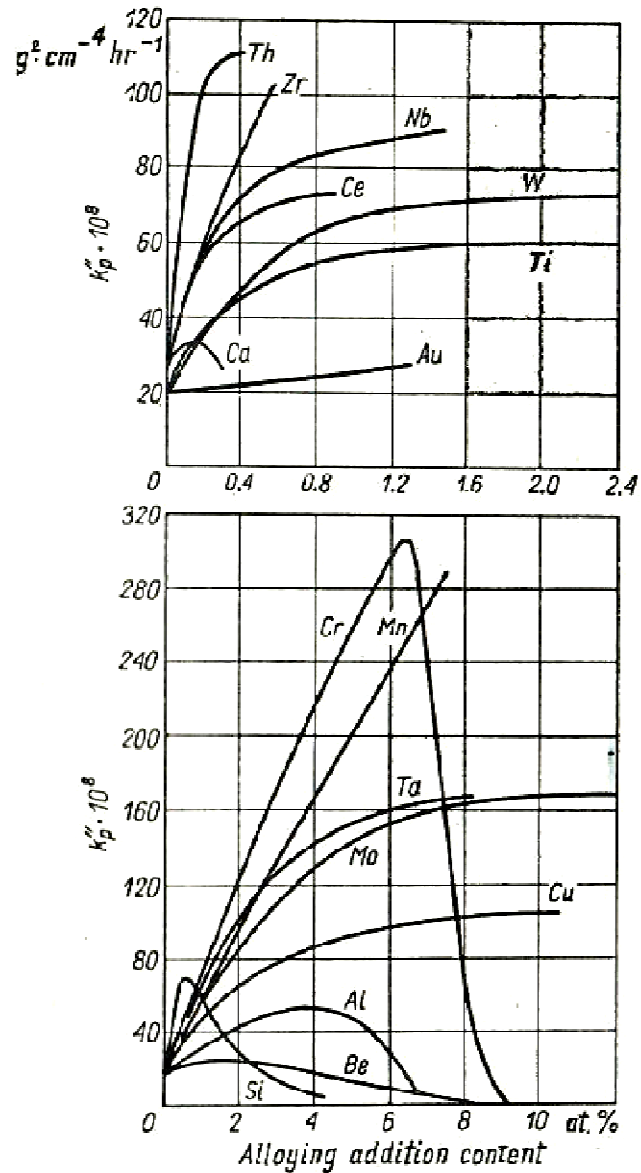
Utlenianie stopów Ni-Cr

Schematyczny przebieg kinetyki utleniania stopów Ni-Cr o różnej zawartości chromu



N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.

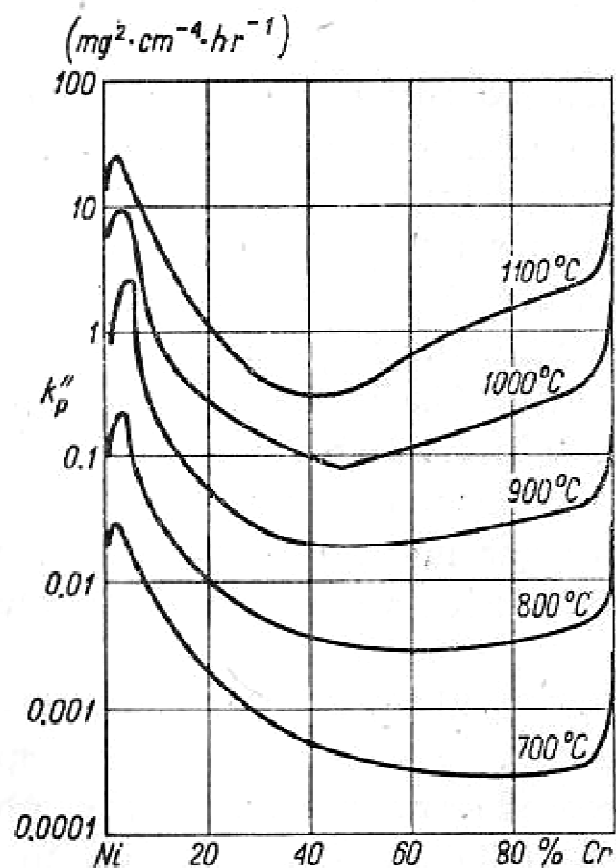
Wpływ dodatków stopowych na kinetykę utleniania niklu



S. Mrowec and T. Werber, Modern Scaling-Resistant Materials, National Bureau of Standards and National Science Foundation, Washington D.C., 1982.

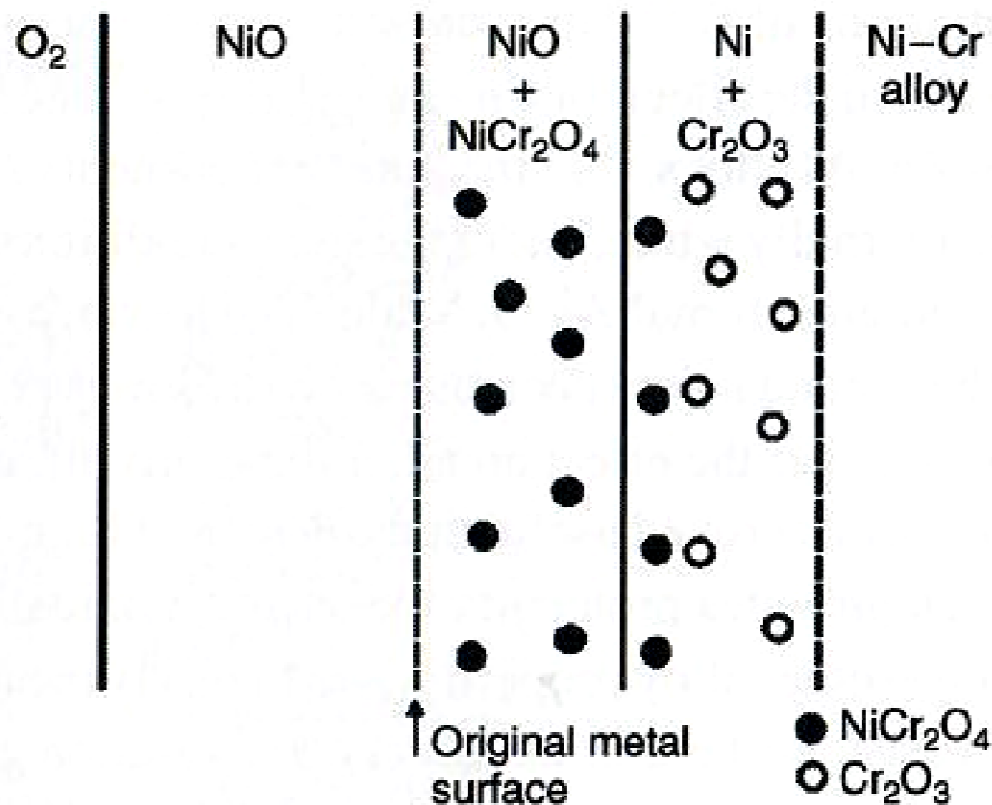
Utlenianie stopów Ni-Cr

Wpływ chromu na kinetykę utleniania stopów Ni-Cr dla szeregu temperatur



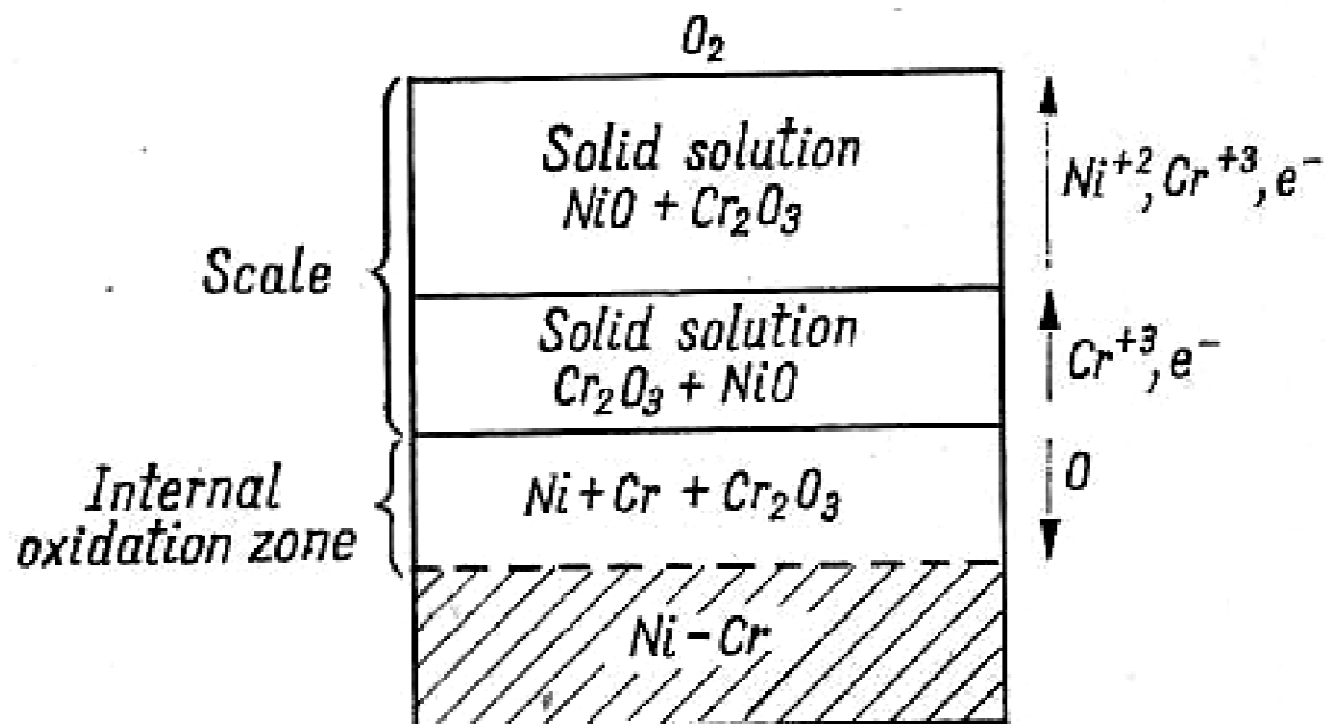
Utlenianie stopów Ni-Cr

Schemat morfologii zgorzeliny tlenkowej powstającej na rozcieńczonych stopach Ni-Cr

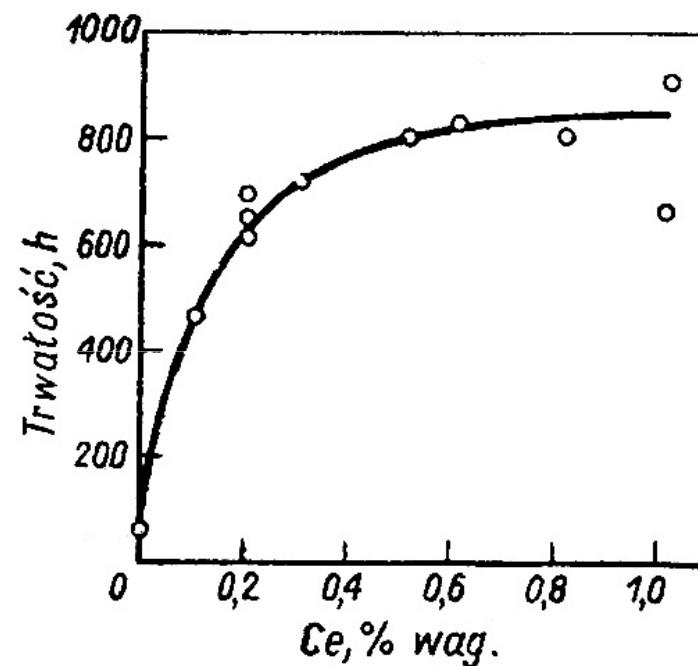
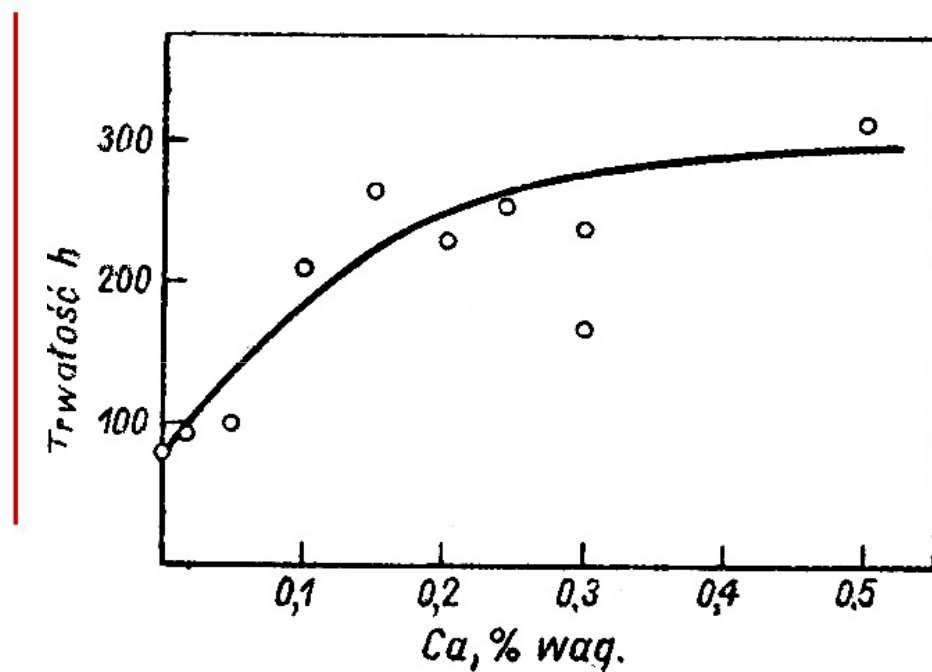


Utlenianie stopów Ni-Cr

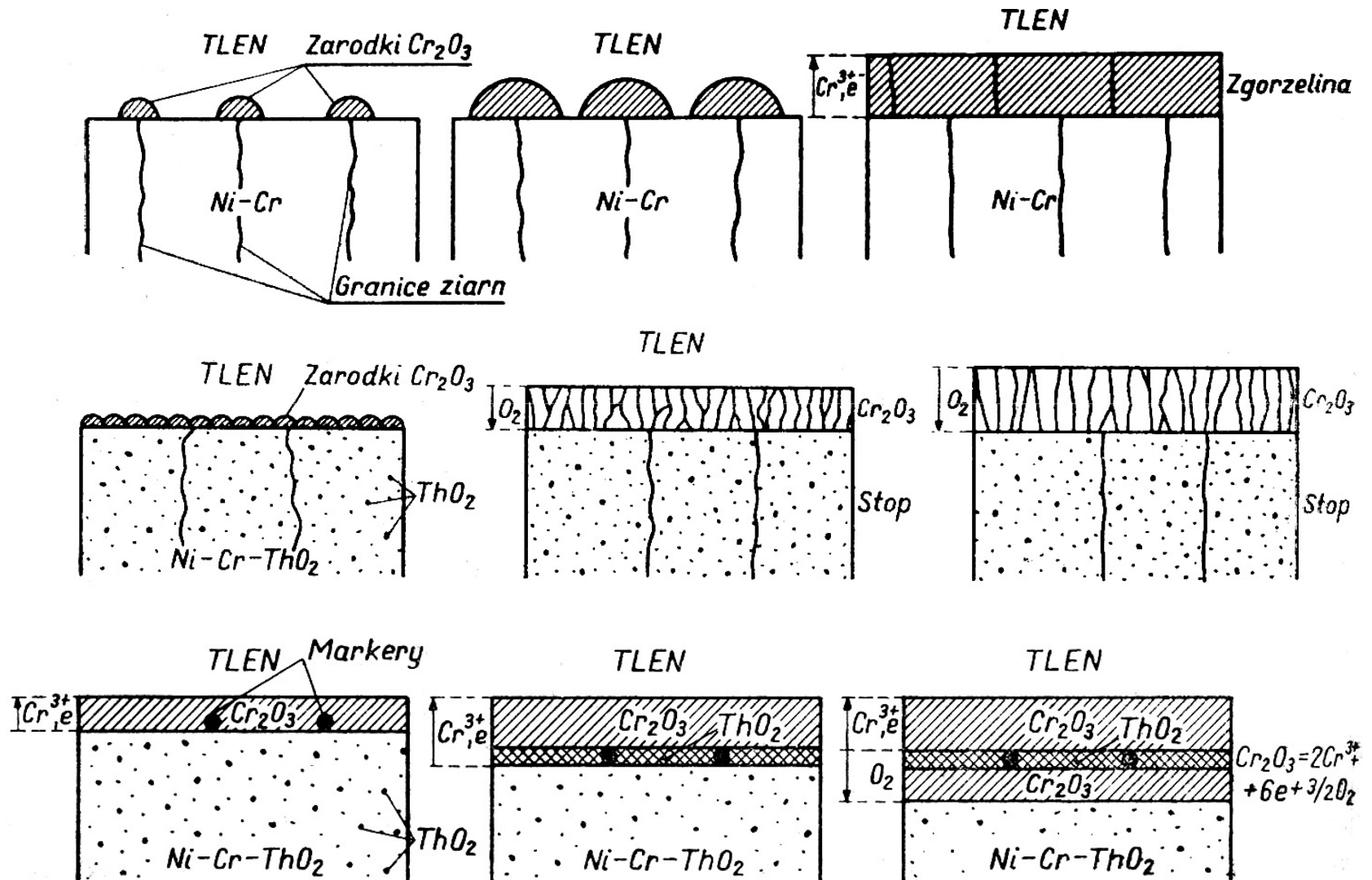
Schemat morfologii zgorzeliny tlenkowej powstającej na stopach Ni-Cr



Wpływ Ca i Ce na trwałość stopu Ni-20Cr w temp. 1050 °C

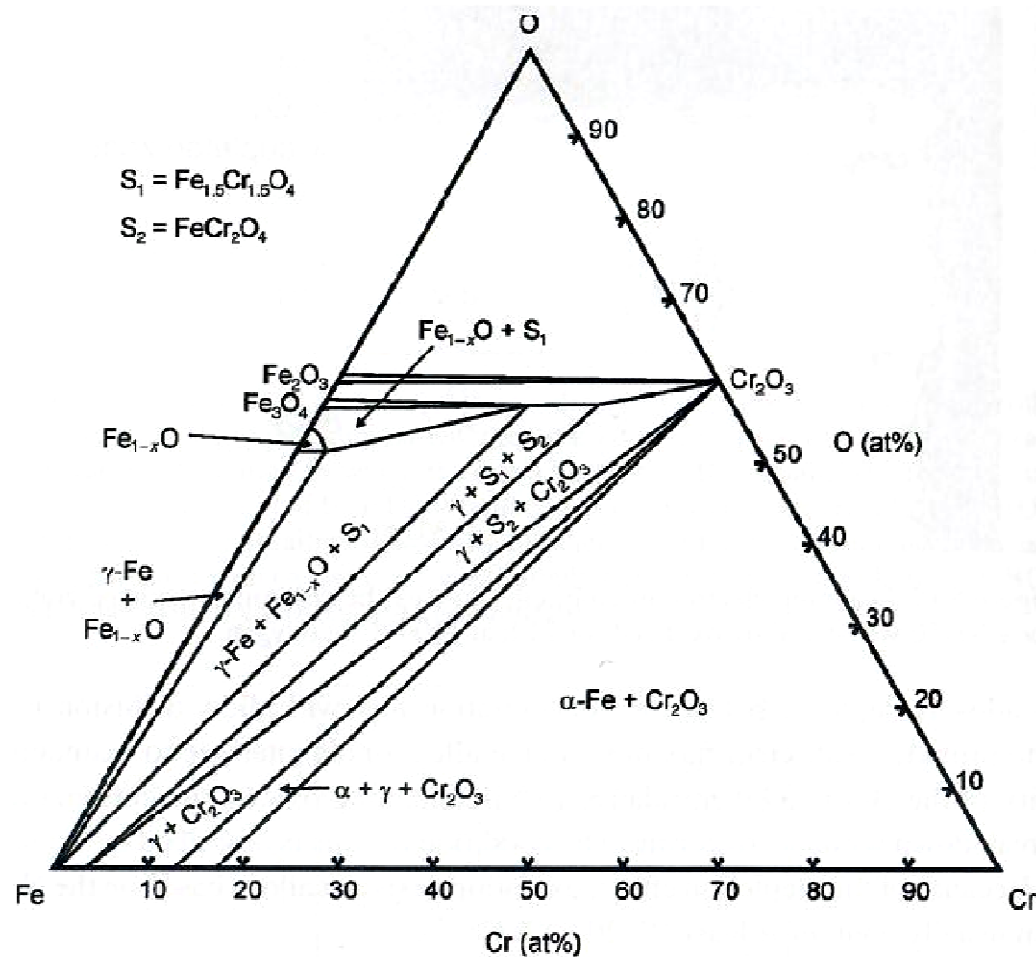


Schemat formowania się zgorzeliny Cr_2O_3 na wysokoprocentowych stopach Ni-Cr



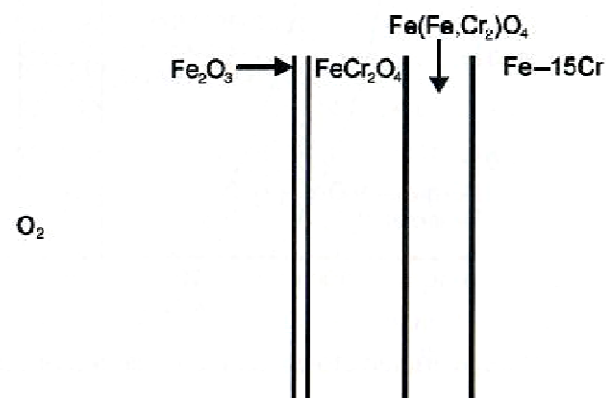
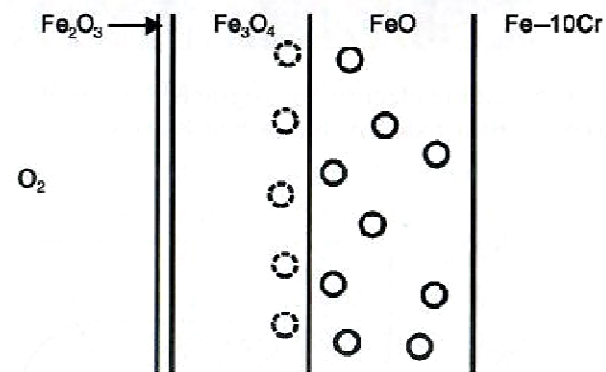
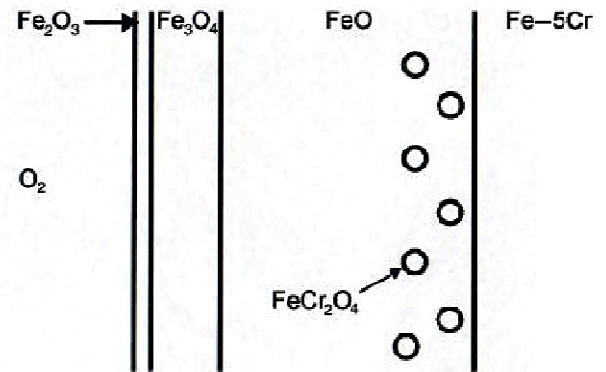
Utlenianie stopów Fe-Cr

Diagram fazowy układu Fe-Cr-O



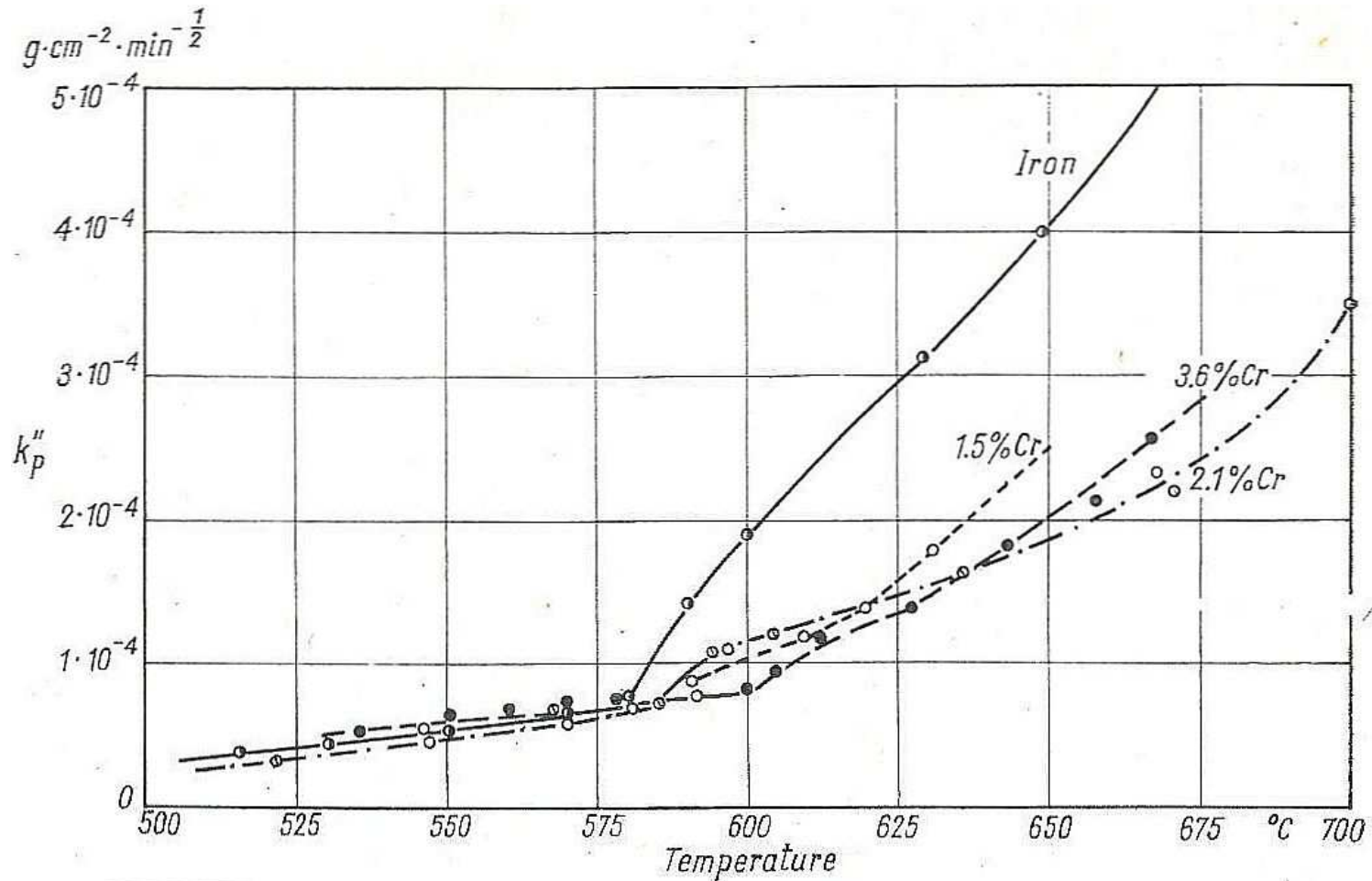
N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.

Schemat morfologii zgorzeliny tlenkowej powstającej na stopach Fe-Cr



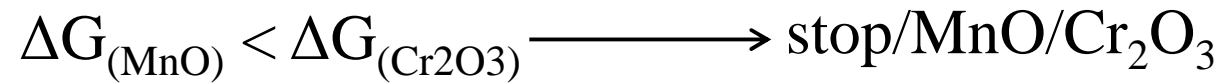
N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit,
Introduction to the high temperature
oxidation of metals, Cambridge,
University Press, 2009.

Wpływ chromu na kinetykę utleniania żelaza

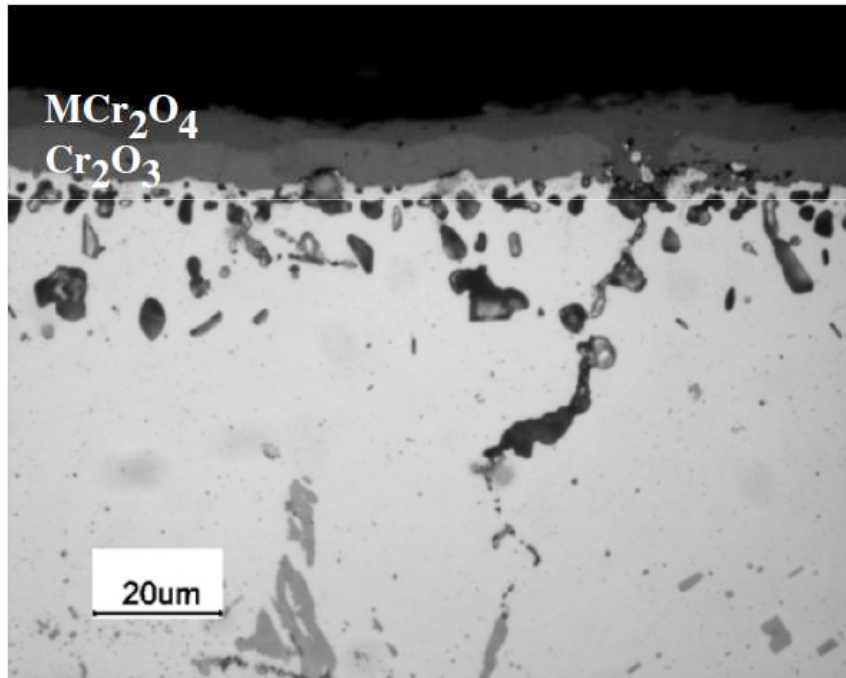


Wpływ manganu na proces utleniania materiałów typu chromia-forming

Oczekiwania:



Rzeczywistość: stop/Cr₂O₃/MnCr₂O₄

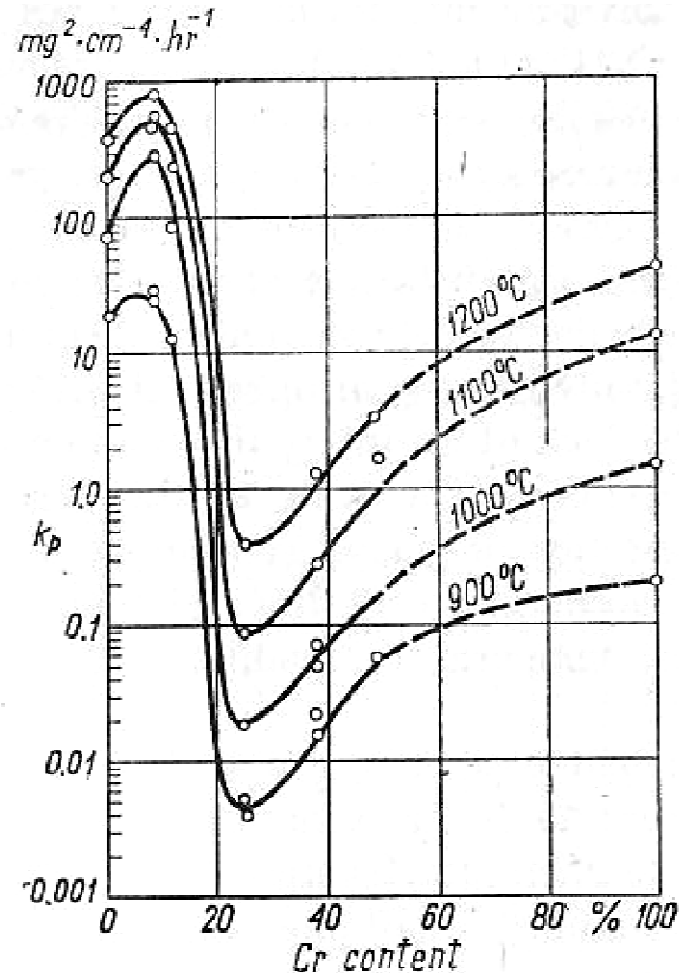


Przyczyny:

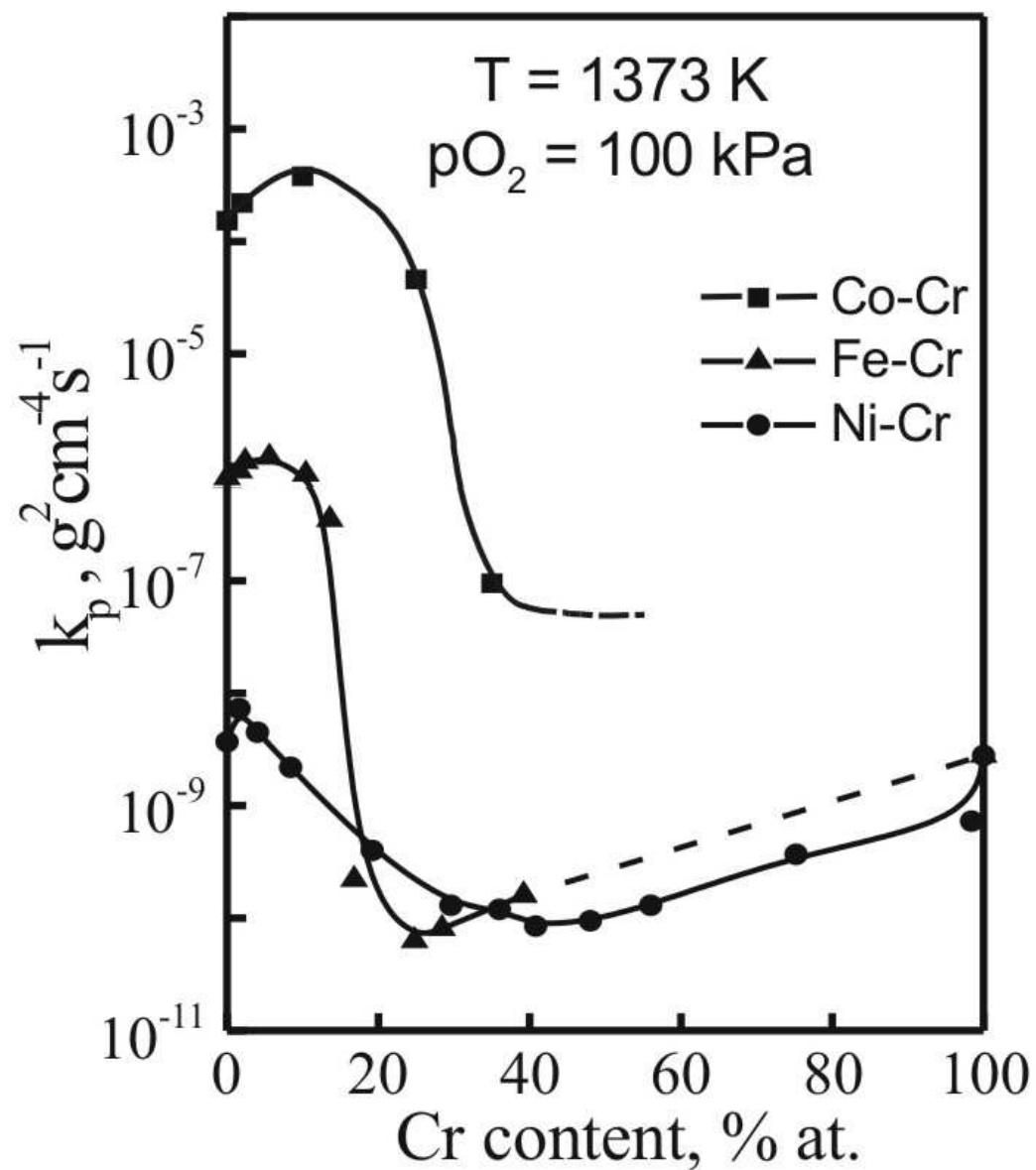
- występowanie stabilnego MnCr₂O₄
- z reguły małe stężenie Mn w stopie
- limit rozpuszczalności Mn w Cr₂O₃: 1.6%
- $D_{\text{Mn}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) \gg D_{\text{Mn}}(\text{stop})$

Utlenianie stopów Co-Cr

Wpływ chromu na kinetykę utleniania stopów Co-Cr dla szeregu temperatur



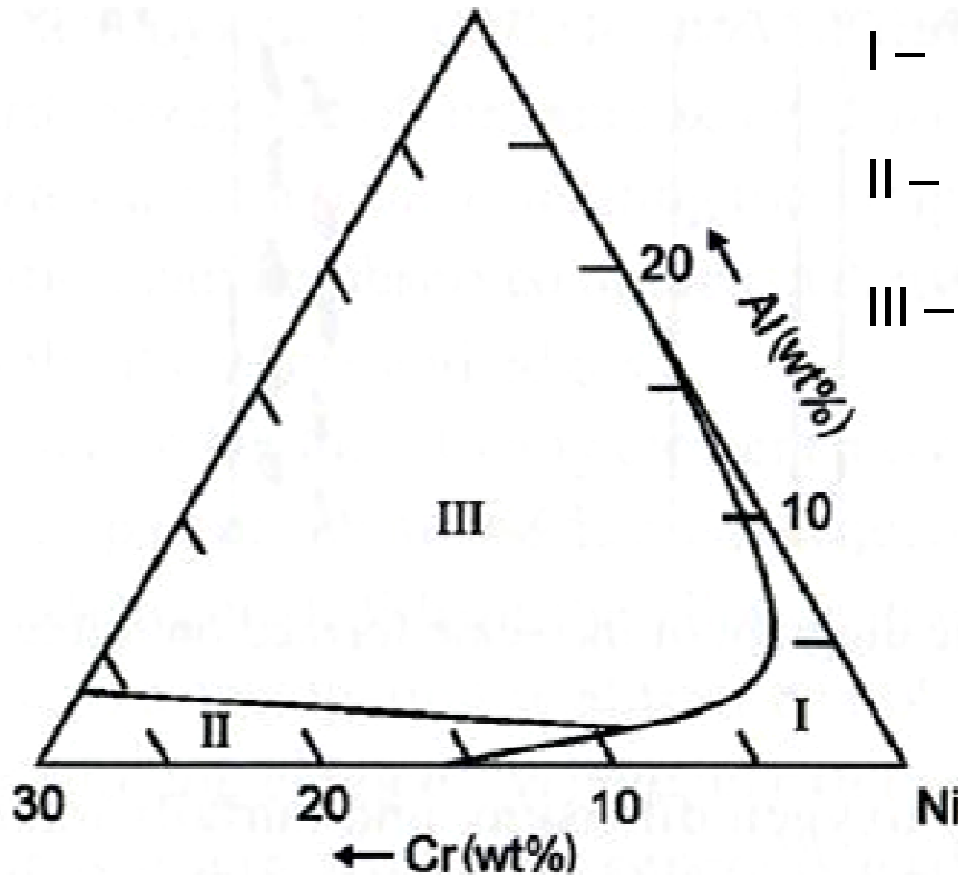
Porównanie szybkości utleniania dwuskładnikowych stopów chromu z kobaltem, żelazem i niklem



Utlenianie stopów typu alumina-forming

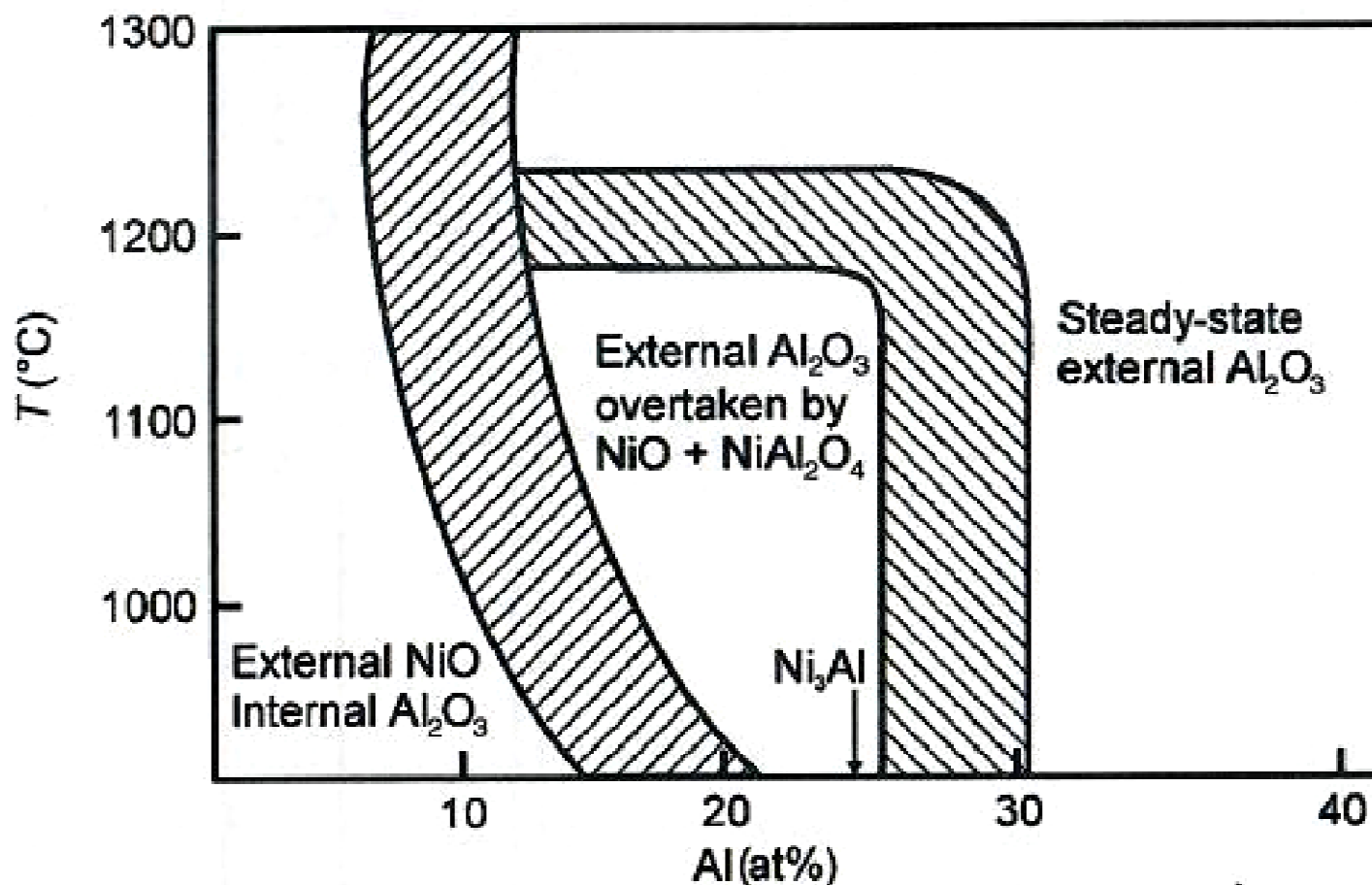
W dwuskładnikowych stopach z grupy alumina-forming, stężenie glinu zapewniające tworzenie się warstwy ochronnej Al_2O_3 ($> 20\%$) jest na tyle duże, iż powoduje kruchość stopu. Z tego też powodu znaczenie praktyczne wśród stopów alumina-forming mają jedynie te stopy wieloskładnikowe, w których stężenie glinu jest na poziomie 5% lub stop, czy też związek międzymetaliczny (np. z układu Ni-Al) stosowany jest jako materiał powłokowy.

Zależność składu fazowego i morfologii zgorzelin tlenkowych od składu stopów Ni-Cr-Al

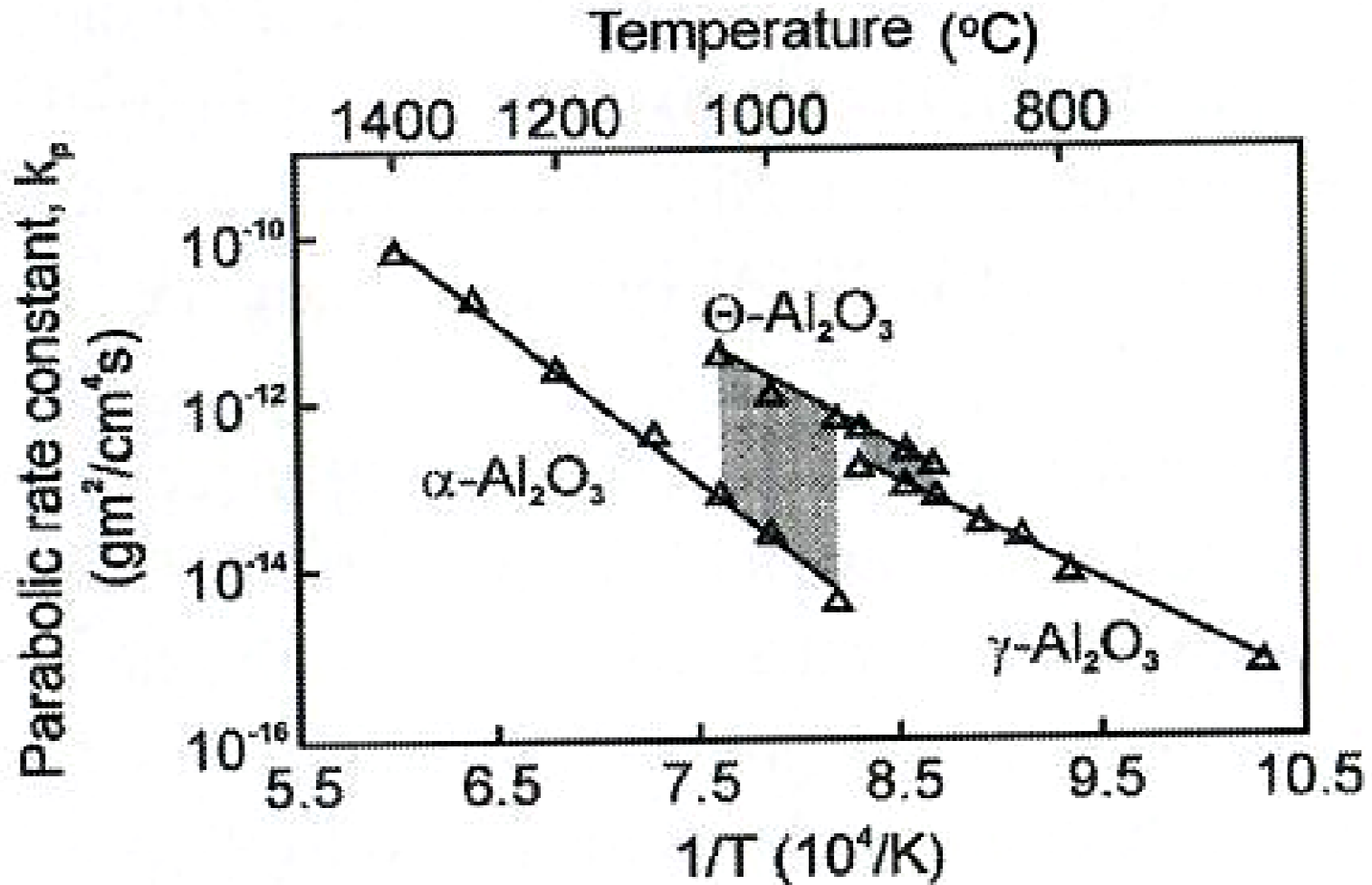


- I – NiO (external)
Cr₂O₃/Al₂O₃/Ni(Al,Cr)₂O₄ (internal)
- II – Cr₂O₃ (external)
Al₂O₃ (internal)
- III – Al₂O₃ (external)

Zależność składu fazowego i morfologii zgorzelin tlenkowych od składu stopów Ni-Al

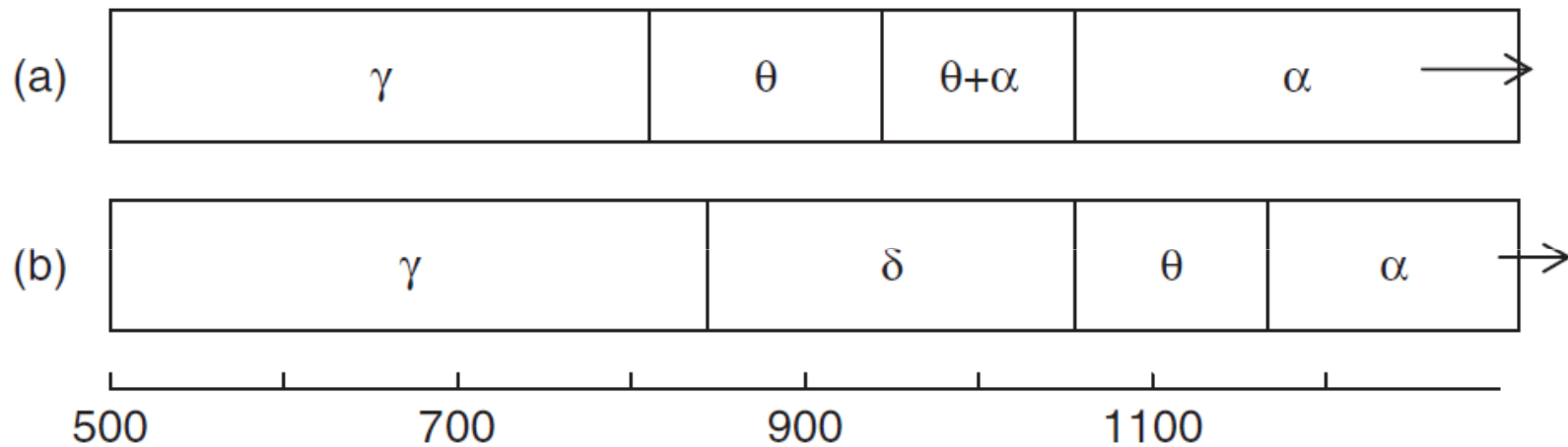


Temperaturowa zależność szybkości utleniania NiAl z wyszczególnionymi tlenkami tworzącymi zgorzelinę

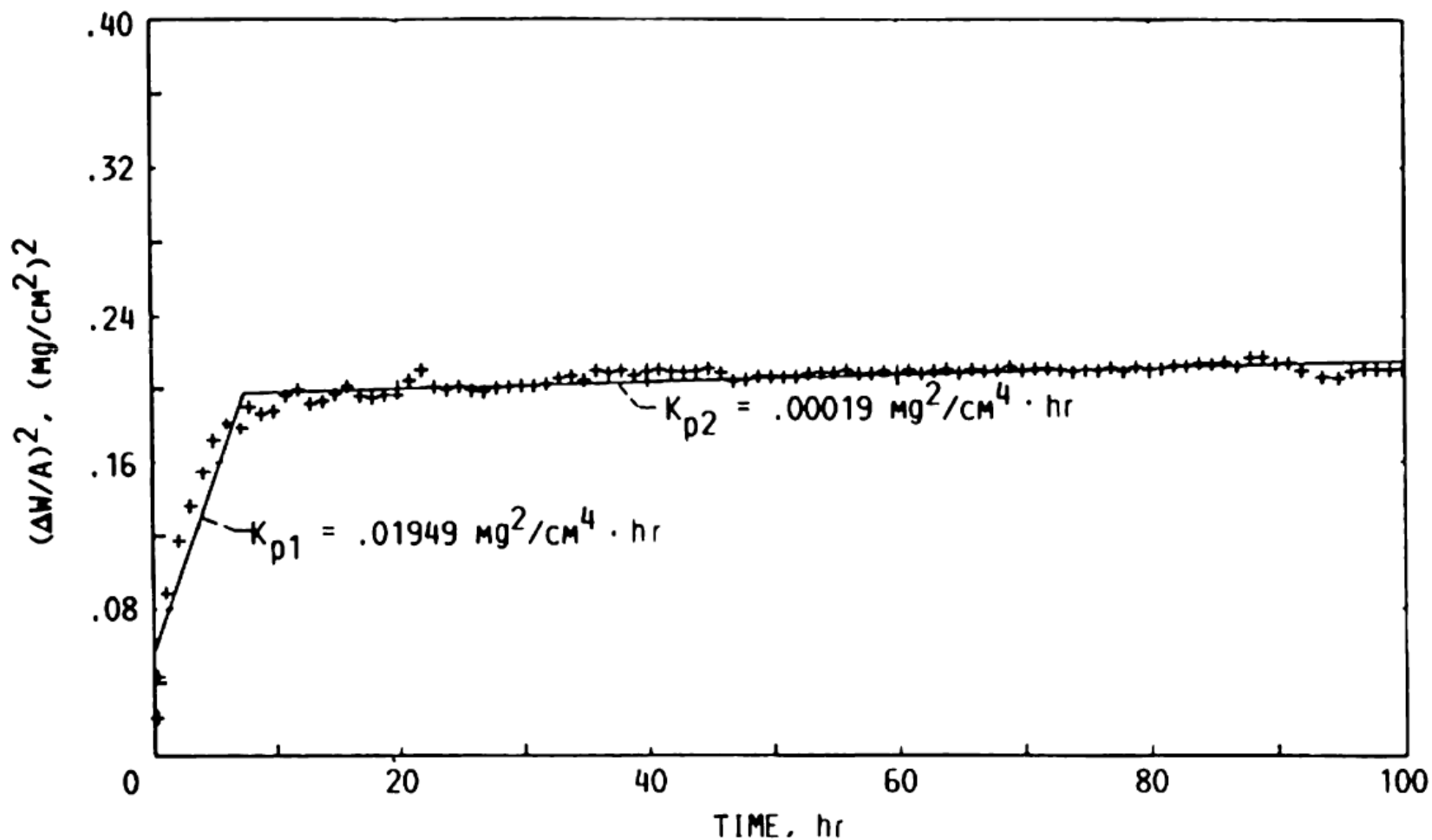


N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.

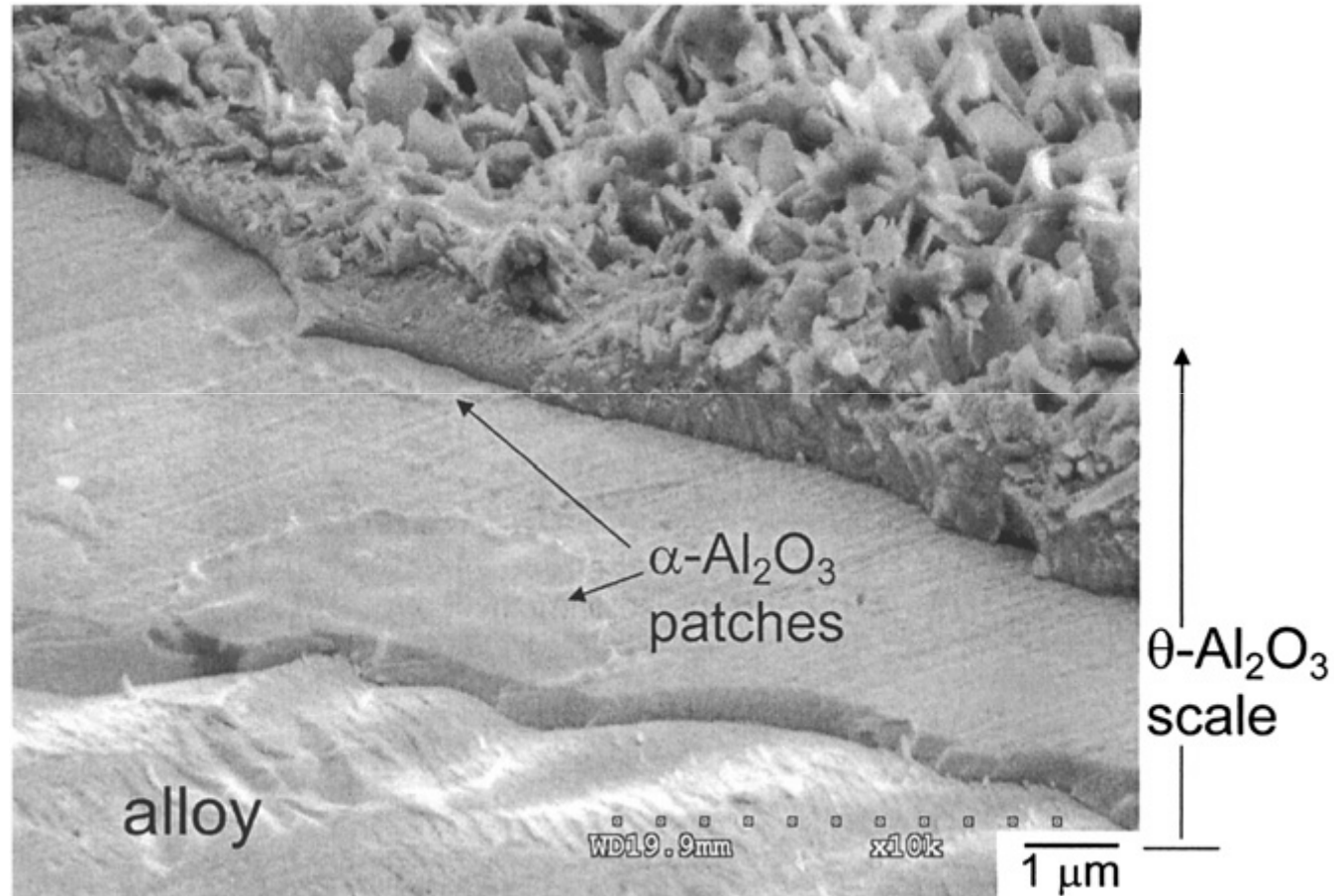
Temperatury transformacji Al_2O_3 umieszczonego na katalizatorze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{ Pt}$ (a) i na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b)



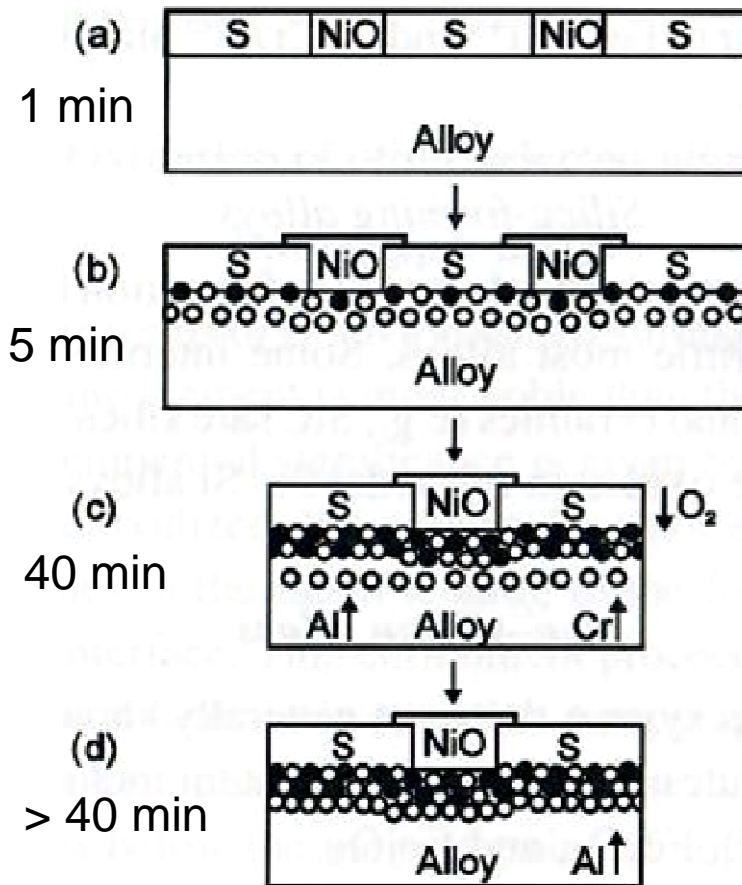
Kinetyka utleniania β -NiAl+Zr obejmująca transformacje γ -Al₂O₃ do α -Al₂O₃



Obraz SEM zgorzeliny tlenkowej utworzonej na β -NiAl w 1100 °C, ukazujący warstwę α - Al_2O_3 na granicy faz substrat-zgorzelina



Wpływ chromu na powstawanie zgorzeliny Al_2O_3 na stopie Ni-15Cr-6Al (% wag.) w 1000°C

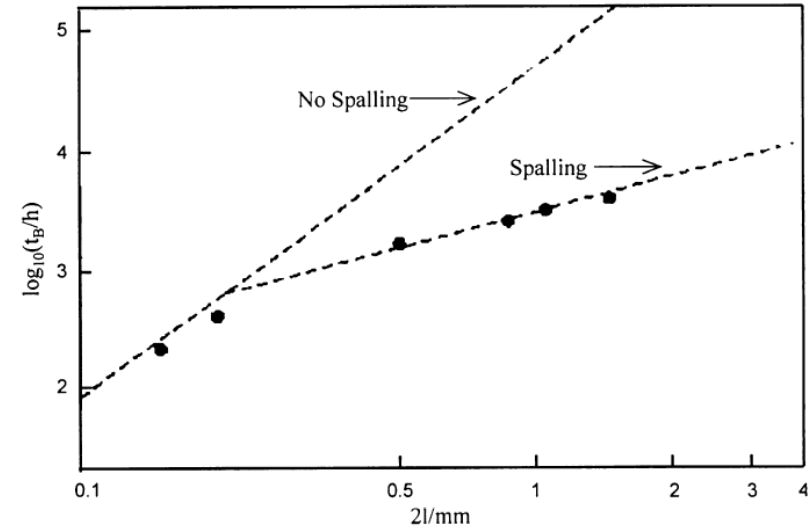
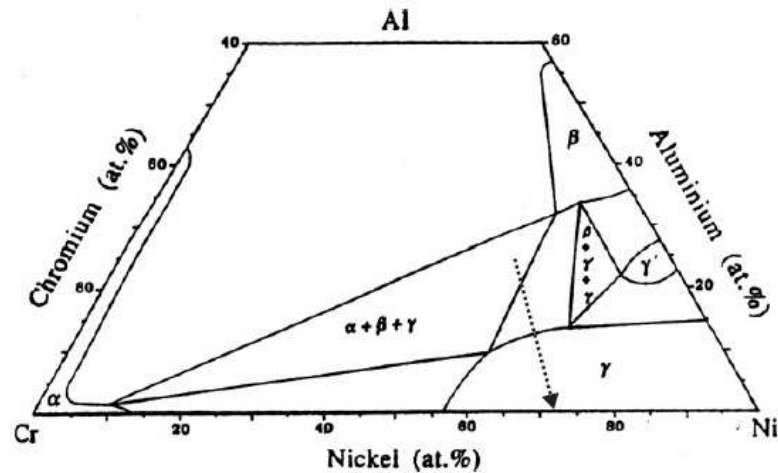


S – $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$

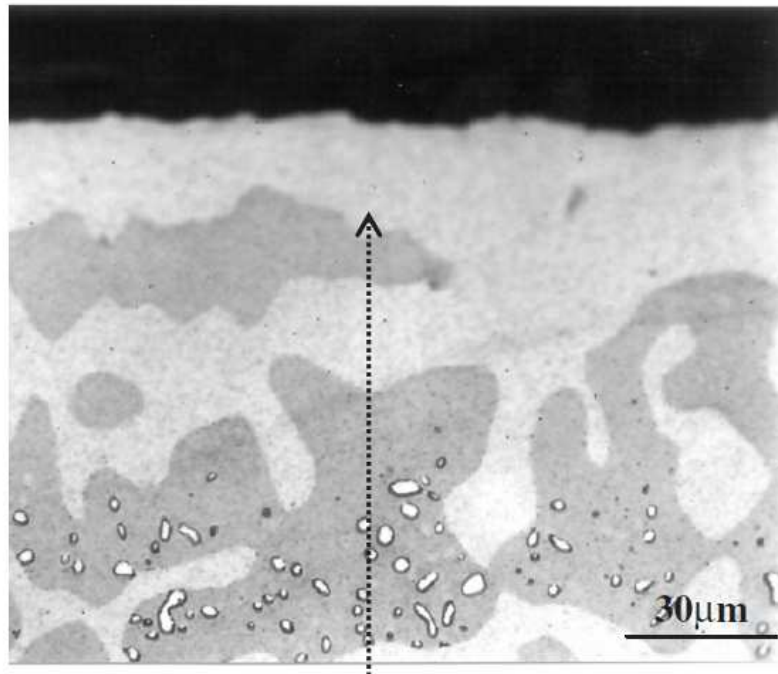
● – Cr_2O_3

○ – Al_2O_3

Rozkład ochronnej warstwy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

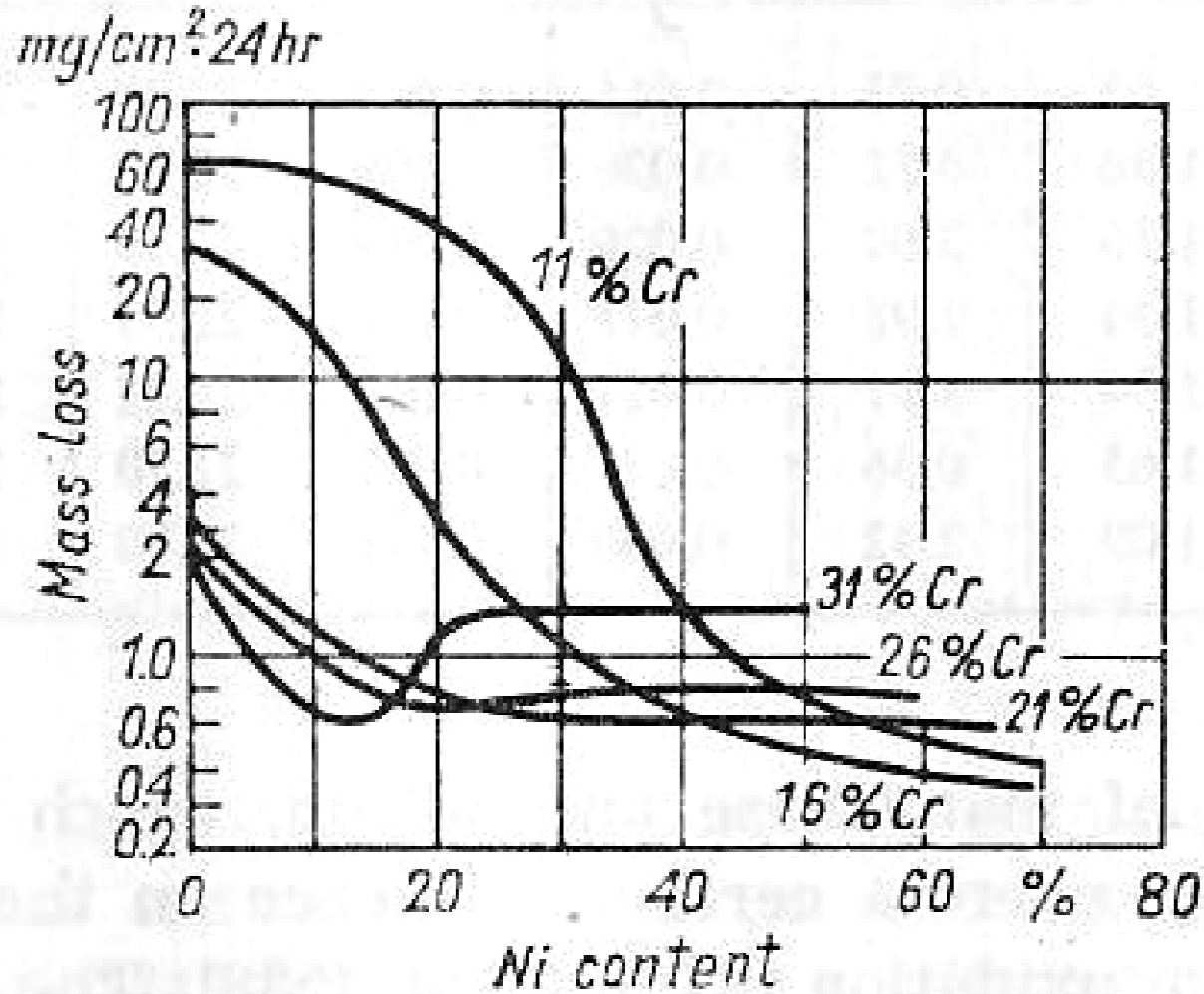


2l – grubość próbki

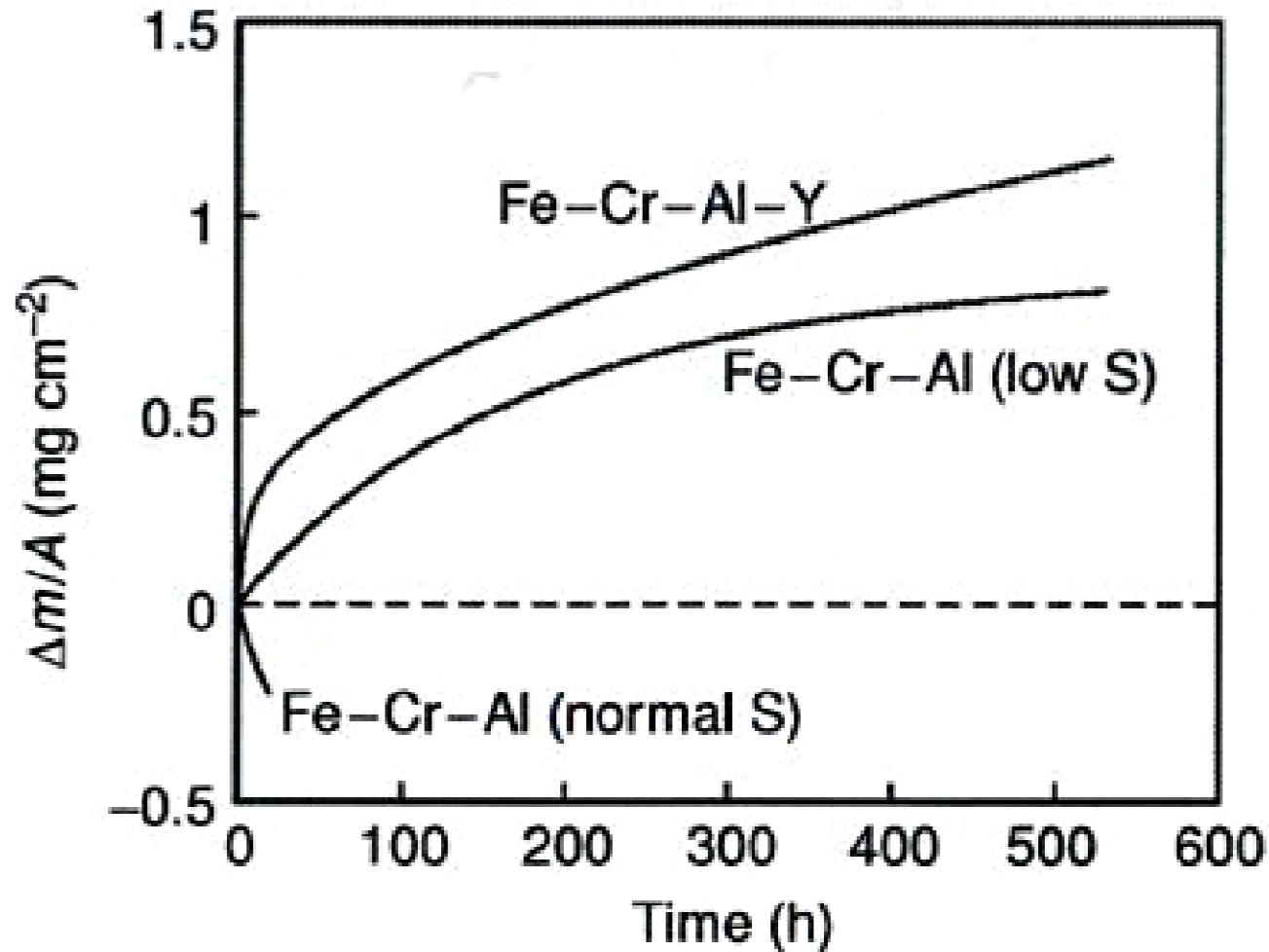


David J. Young, „High temperature oxidation and corrosion of metals”, Elsevier, Sydney 2008

Wpływ niklu na szybkość utleniania stali chromowych

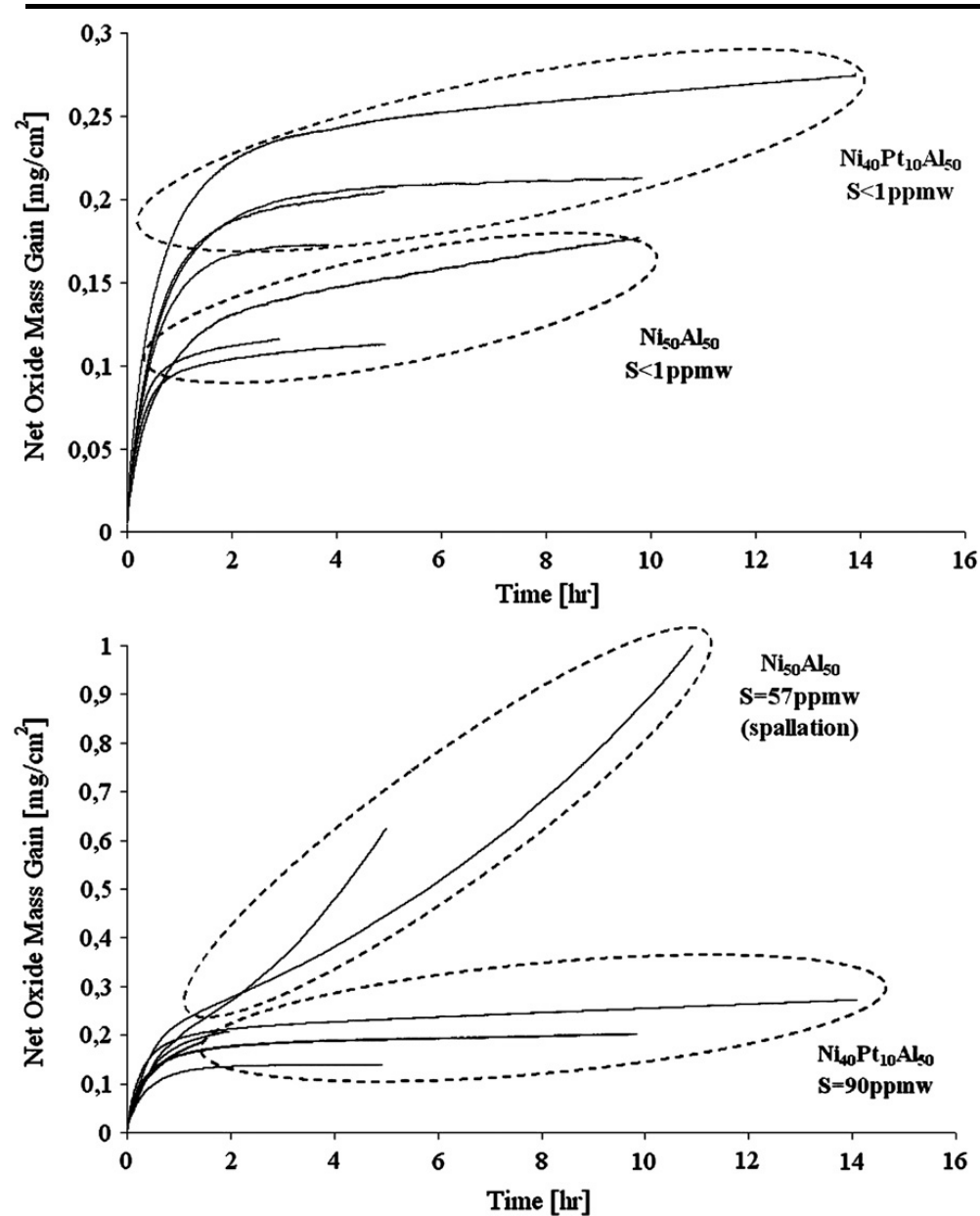


Wyniki cyklicznego utleniania stopów Fe-Cr-Al o różnej zawartości siarki (efekt siarki)



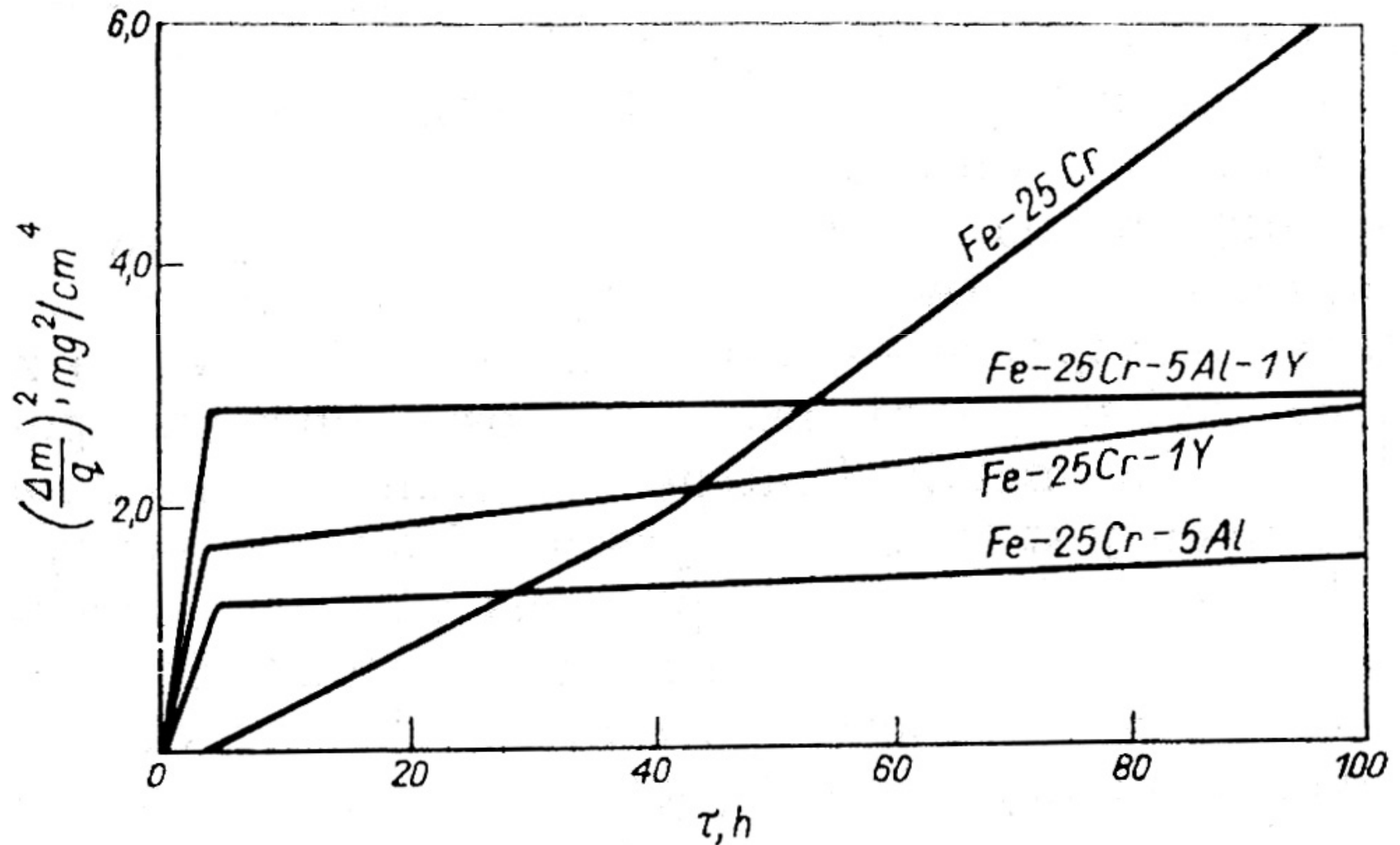
N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.

Wpływ platyny na utlenianie stopów o różnej zawartości siarki (efekt platyny)

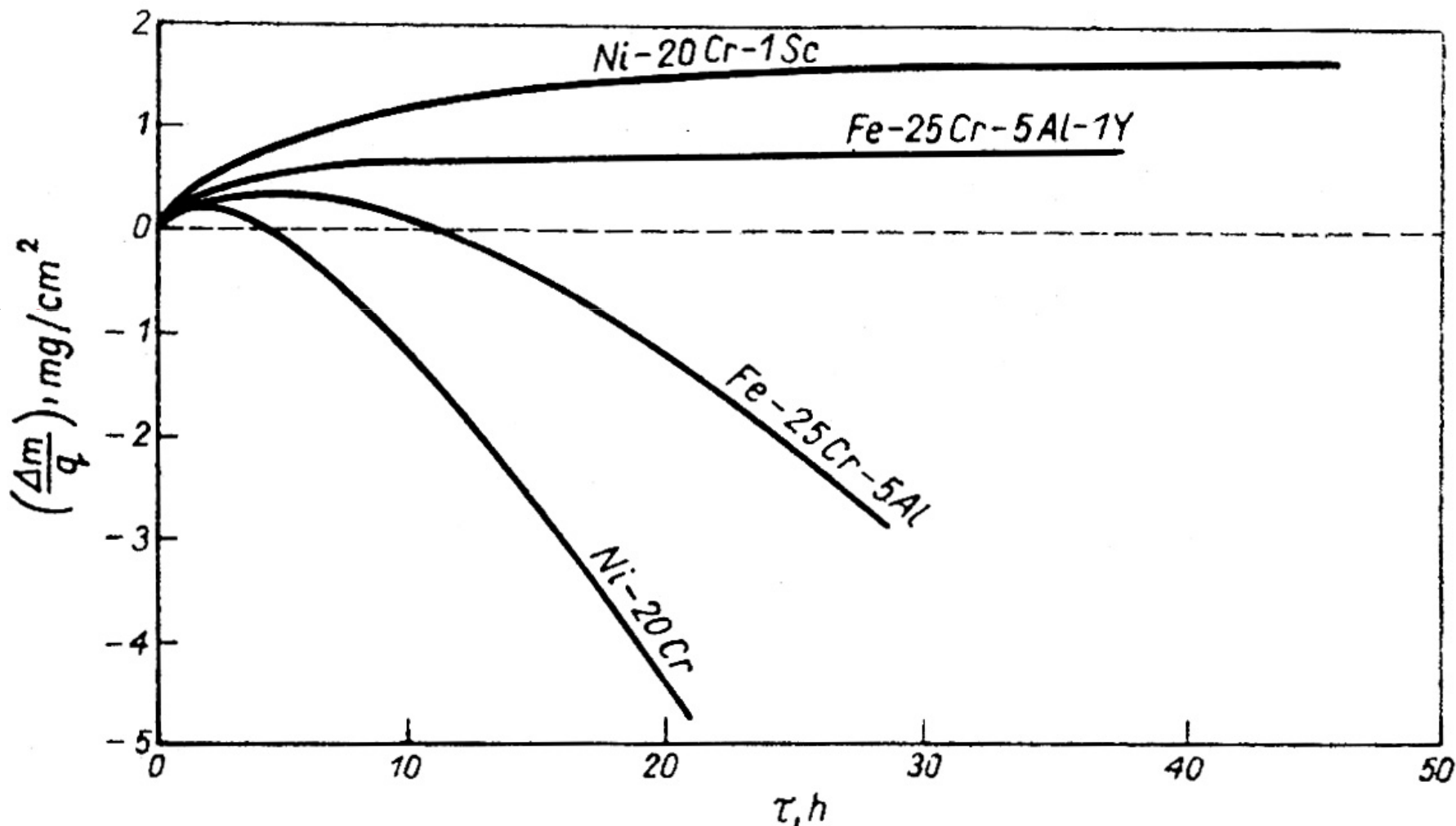


David J. Young, „High temperature oxidation and corrosion of metals”, Elsevier, Sydney 2008

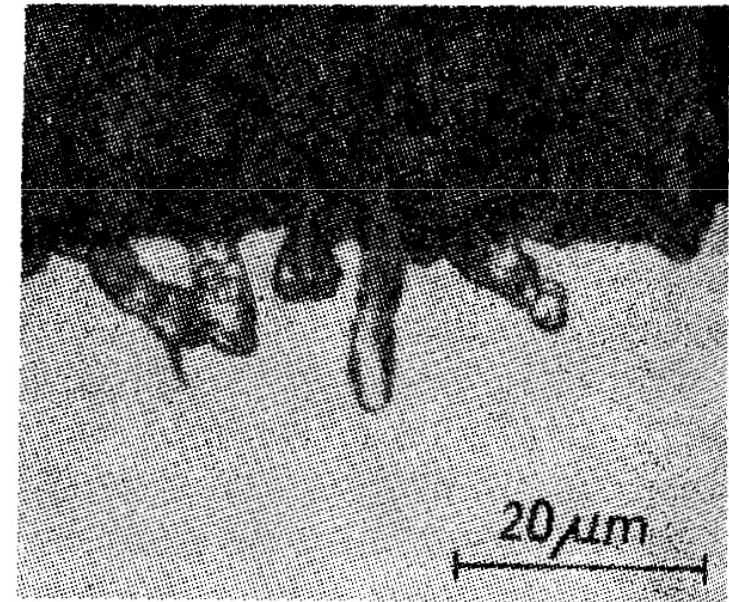
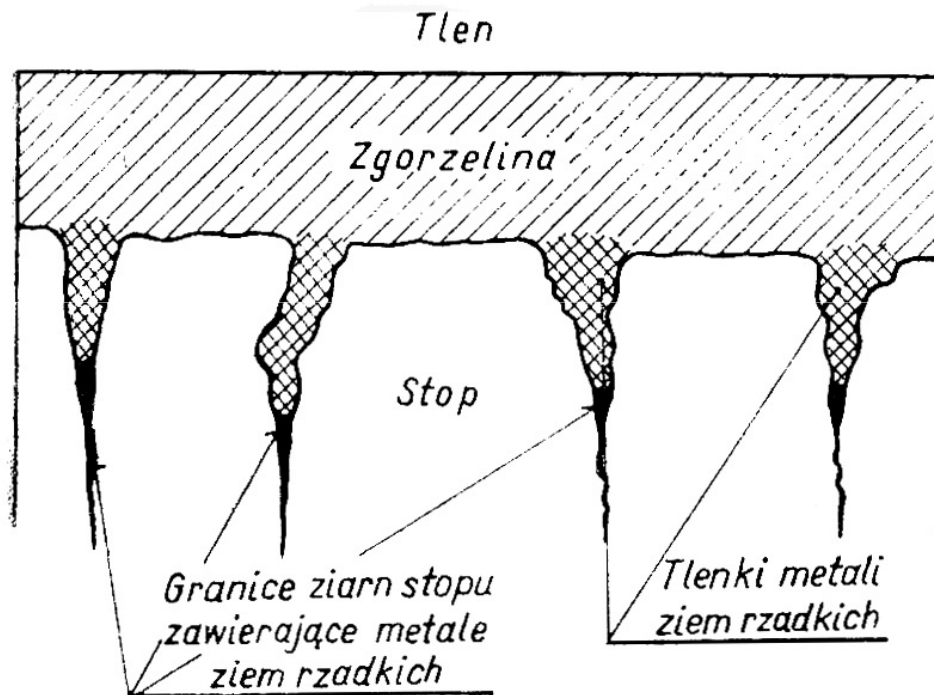
Wpływ Y na szybkość utleniania stopu Fe-25Cr-5Al



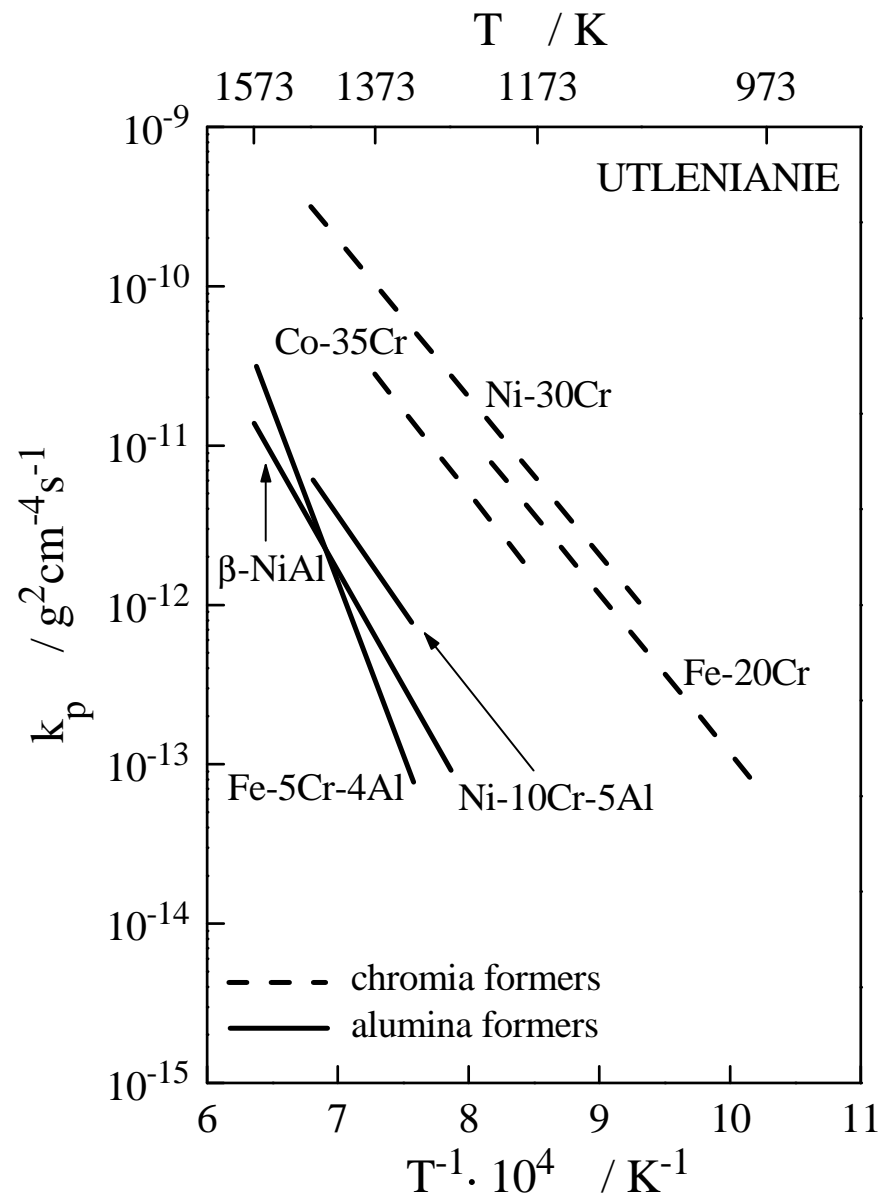
Wpływ Y i Sc na szybkość degradacji stopów Fe-25Cr-5Al oraz Ni-20Cr w warunkach cyklicznego utleniania



Schemat mechanicznego wiązania zgorzeliny z podłożem za pośrednictwem utlenionych wewnętrznie metali ziem rzadkich, zgromadzonych na granicach ziarn stopu (efekt kotwiczenia)



Szybkości utleniania wybranych stopów

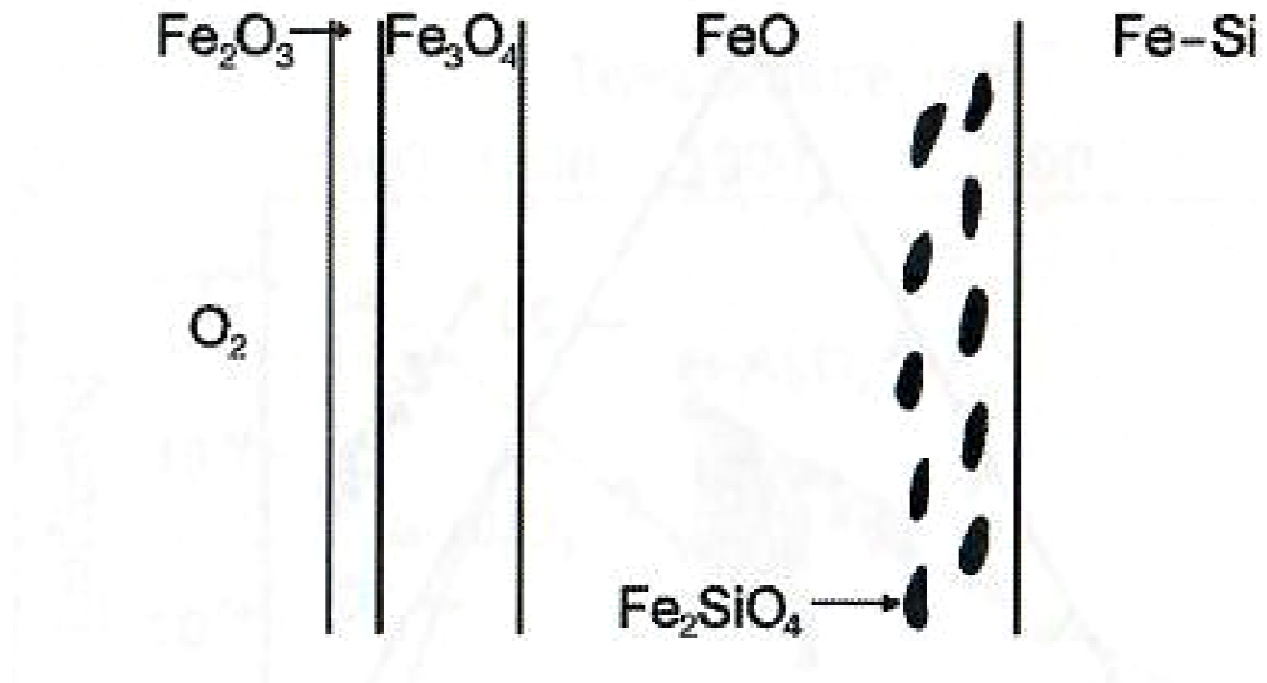


Utlenianie materiałów silica-formers

Obecność krzemu w stopach już w stosunkowo niewielkim stężeniu powoduje, że są one kruche. Brak jest zatem wieloskładnikowych stopów z krzemem, jako materiałów konstrukcyjnych. Tego typu stopy, podobnie jak i związki międzymetaliczne, czy ceramika zawierająca krzem (np. MoSi_2 , SiC , SiN) mogą być jednak stosowane jako powłoki.

Utlenianie modelowych stopów Fe-Si

Schematyczny diagram przekroju zgorzeliny powstającej na rozcieńczonych stopach Fe-Si





KONIEC