


| | |
|---|--|
|  <p style="text-align: center;">POLITECHNIKA LUBELSKA WYDZIAŁ MECHANICZNY KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ</p> | <p>Laboratorium Struktura i procesy strukturalne ĆWICZENIE Nr 4</p> |
| <p>Akceptował: Kierownik Katedry prof. dr hab. B. Surowska</p> | <p>Opracowała: prof. dr hab. Barbara Surowska</p> |

I. Temat ćwiczenia: **Badania utleniania wysokotemperaturowego stopów żaroodpornych**

II. Cel ćwiczenia: Badania porównawcze odporności różnych gatunków stali na utlenianie wysokotemperaturowe oraz zapoznanie się z metodyką badań żaroodporności

III. Ważniejsze pytania kontrolne:

1. Wymienić warunki, które powinna spełniać zgorzelina na materiale żaroodpornym.
2. Typy zgorzeliny.
3. Jakie czynniki wpływają na skład chemiczny zgorzeliny.
4. Rodzaje materiałów żaroodpornych.
5. Metody badań żaroodporności.
6. Zasady oceny ilościowej stopnia żaroodporności.

IV. Literatura:

1. Staronka A., Holtzer M., Piekara M.: Podstawy fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych. Korozja elektrochemiczna metali. Korozja gazowa metali. Wyd. AGH Kraków 1997, wyd.2
2. Surowska B.: Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Wyd. Uczelniane PL, Lublin 2002
3. Mikułowski B., Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe – nadstopy, Wyd. AGH Kraków 1997
4. Hernas A., Maciejny A., Żarowytrzymałe stopy metali, Wyd. Ossolineum Wrocław 1989
5. Dobrzański L.A., Metalowe materiały inżynierskie, WNT Warszawa 2004

V. Wiadomości podstawowe

1. Wprowadzenie

Jeżeli metal lub stop zostanie poddany działaniu środowiska utleniającego, wówczas powstają produkty reakcji, które w zależności od warunków i składu tworzywa mogą być lotne, ciekłe lub stałe. Produkty tworzą się przede wszystkim na powierzchni metalu, lecz

w pewnych przypadkach proces utleniania może zachodzić równocześnie lub nawet wyłącznie w głębi fazy metalicznej w wyniku rozpuszczania się w niej utleniacza.

Tworzenie się lotnych lub ciekłych produktów korozji wyklucza możliwość stosowania danego materiału w zakresie wysokich temperatur, ponieważ dopływ atakującego gazu do powierzchni fazy metalicznej nie jest hamowany przez tworzenie się warstwy stałego produktu reakcji, zwanej zgorzeliną. Żaroodporność metalu zależy przede wszystkim od własności ochronnych zgorzeliny. Aby zgorzelina wykazywała własności ochronne powinny być spełnione cztery podstawowe warunki:

1. Zgorzelina tworząca się na powierzchni fazy metalicznej powinna być zwarta, tzn. pozbawiona nieciągłości umożliwiających przenikanie utleniacza do powierzchni metalu.
2. Produkt reakcji powinien wykazywać wystarczająco dużą przyczepność do podłoża, tak aby nie występowało okresowe odpadanie zgorzeliny od powierzchni metalu.
3. Szybkość dyfuzji utleniacza przez zgorzelinę musi być mała.
4. Związki chemiczne, z których zbudowana jest zgorzelina nie powinny tworzyć ze sobą bądź też z podłożem metalowym płynnych, niskotopliwych eutektyk.

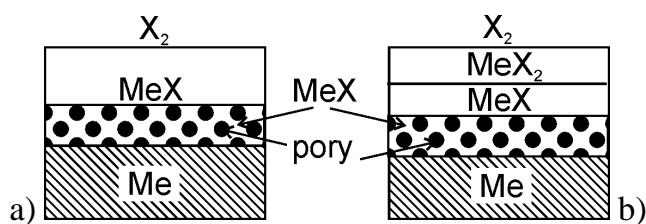
Właściwości ochronne zgorzeliny zależą przede wszystkim od jej zwartości. Jeżeli bowiem powstająca zgorzelina jest porowata, wówczas nie stanowi ona przeszkody dla dopływu atakującego gazu do powierzchni fazy metalicznej, w związku z czym szybkość procesu korozji nie jest hamowana tworzeniem się warstwy produktu reakcji. Jeżeli natomiast tworzy się zgorzelina zwarta, powierzchnia metalu zostaje oddzielona od środowiska agresywnego ciągłą warstwą produktu i dalszy postęp korozji może zachodzić wyłącznie w wyniku dyfuzyjnego transportu materii przez zgorzelinę. Gdy objętość powstających produktów korozji jest mniejsza od równoważnej objętości przereagowanego metalu, wówczas powstaje przestrzeń tworząca się między pierwotnie powstałą warstwą zgorzeliny i cofającą się powierzchnią metalu nie zostaje całkowicie wypełniona produktem, w wyniku czego zgorzelina ma strukturę porowatą. Jeżeli natomiast objętość tworzącego się produktu reakcji jest równa lub nieco większa od równoważnej objętości przereagowanego metalu, to strefa ubytku korozji jest całkowicie wypełniona przez produkt korozji i powstała zgorzelina jest zwarta.

Budowa metalograficzna i skład fazowy zgorzelin na metalach i stopach zależą od warunków reakcji, czasu utleniania, składu środowiska agresywnego oraz rodzaju i składu materiału.

Najczęściej na powierzchni metali i stopów tworzą się zgorzeliny dwu- lub wielowarstwowe, przy czym co najmniej jedna z warstw, zwykle zewnętrzna, jest zwarta. W przypadku utleniania metali czystych można wyróżnić zgorzeliny jedno lub wielofazowe.

Podczas długotrwałego utleniania pomiędzy rdzeniem metalicznym i pierwotną zwartą warstwą zgorzeliny tworzy się z reguły porowata warstwa wewnętrzna, zbudowana z tej

samej fazy produktu reakcji, z której składa się warstwa zgorzeliny sąsiadująca bezpośrednio z metalem w stadium początkowym (Rys.1).



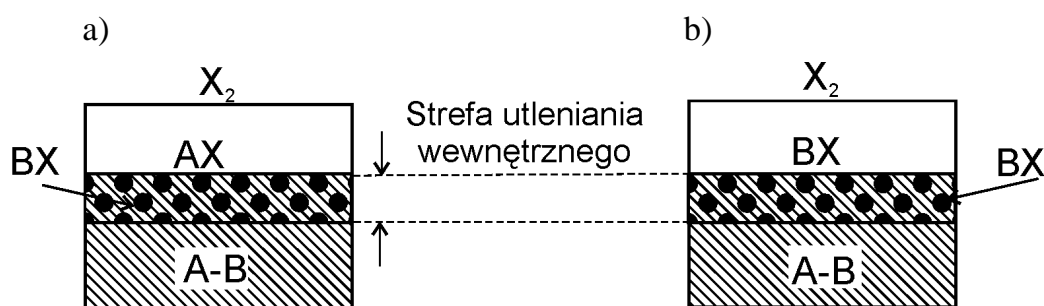
Rys.1. Schemat budowy zgorzeliny: a) jednofazowej, b) dwufazowej (wielowarstwowej) w późniejszym stadium jej powstania

Na stopach dwuskładnikowych jeżeli oba składniki stopowe A i B mogą tworzyć w warunkach reakcji związki chemiczne z utleniaczem X, przy czym wzajemna rozpuszczalność związków AX i BX jest nieograniczona, to niezależnie od składu stopu powstaje zgorzelina jednofazowa.

Gdy związki obu metali z utleniaczem nie wykazują żadnej rozpuszczalności wzajemnej, wówczas na stopach bogatych w metal szlachetniejszy A może powstawać zgorzelina homogeniczna zbudowana wyłącznie ze związku AX, podczas gdy na stopach bogatych w metal B zgorzelina składająca się tylko ze związków BX. W takim przypadku mamy do czynienia z utlenianiem selektywnym.

Gdy związki AX i BX wykazują w warunkach reakcji pewną rozpuszczalność wzajemną, wówczas tworzyć się może heterofazowa zgorzelina dwuwarstwowa z ciągłą warstwą wewnętrzną związku BX nasyconego składnikiem A.

Jeżeli gaz atakujący rozpuszcza się w fazie metalicznej w takiej ilości, że jego aktywność w stopie jest wystarczająco duża do powstania związku metalu mniej szlachetnego z utleniaczem, to na stopach bogatych w metal A pod warstwą zgorzeliny AX tworzą się w stopie wysepki związku BX. Obszar występowania rozproszonej fazy BX w powierzchniowej warstwie stopu nosi nazwę strefy wewnętrznego utleniania. Na stopach bogatych w metal B tworzy się zgorzelina zbudowana wyłącznie z fazy BX, pod którą - podobnie jak na stopach bogatych w metal A tworzyć się może strefa wewnętrznego utleniania (Rys.2).



Rys.2. Schemat budowy zgorzeliny i strefy wewnętrznego utleniania w przypadku tworzenia się jednofazowego produktu reakcji: a – stop bogaty w metal A, b – stop bogaty w metal B; powinowactwo chemiczne składnika B wyższe niż składnika A

Proces utleniania wewnętrznego zachodzi wówczas, gdy utleniacz wnikający do stopu z otaczającej atmosfery reaguje z jego składnikami, tworząc wewnątrz fazy metalicznej wydzielenia produktów reakcji. Często przyczyną tego zjawiska jest małe stężenie tlenu w otaczającej atmosferze, nie wystarczające do wytworzenia się warstwy produktu reakcji tlenu z metalem podstawowym.

Z punktu widzenia mechanizmu utleniania wewnętrznego można wyróżnić dwa następujące przypadki przebiegu tego zjawiska:

- gdy strefa utleniania wewnętrznego tworzy się przy równoczesnym powstaniu zgorzeli na powierzchni stopu;
- gdy proces utleniania wewnętrznego zachodzi w warunkach bezpośredniego stykania się atmosfery agresywnej z powierzchnią fazy metalicznej.

Głównymi składnikami powodującymi utlenianie wewnętrzne jest tlen, azot, wodór. Migrują one szybko w głąb materiału tworząc obszary międzywęzłowe. Wodór wnikając do metalu reaguje z tlenem i węglem tworząc węglowodorki np. metan powodując korozję wodorową.

2. Metody badań żaroodporności

Badania żaroodporności przeprowadza się dla określenia **szybkości utleniania** oraz **granicy żaroodporności** na podstawie wyznaczenia maksymalnej temperatury dla umownej szybkości utleniania.

Szybkość utleniania jest to ubytek masy stali przypadający na jednostkę powierzchni i czasu lub ubytek przekroju w jednostce czasu wskutek utleniania w określonej temperaturze w ciągu umownego przedziału czasu.

Granica żaroodporności stali zdefiniowana jest jako **maksymalna temperatura**, przy której szybkość utleniania mierzona w określonym przedziale czasu nie przekracza **umownej szybkości utleniania** $1 \text{ g/m}^2\text{h}$ i w temperaturze o 50°C wyższej nie przekracza $2 \text{ g/m}^2\text{h}$, a jednocześnie zgorzelinowanie stali przebiega równomiernie.

Szybkość utleniania określa się na podstawie przeciętnego utleniania przekroju w milimetrach na rok, dla stali konstrukcyjnych niestopowych i stopowych w przedziale czasu od 150 do 200 h, a dla stali żaroodpornych w przedziale czasu od 400 do 500 h.

Granice żaroodporności określa się na podstawie wyznaczenia maksymalnej temperatury dla umownej szybkości utleniania metodą krótkotrwałą - w przedziale czasu od 0 do 120 h lub długotrwałą - w przedziale czasu od 0 do 960 h.

2.1. Przygotowanie próbek

Próbki do badań żaroodporności pobiera się w postaci odcinków próbnych z naddatkiem na obróbkę. Przez obróbkę skrawaniem usuwa się warstwę stali o innej strukturze, spowodowanej cięciem nożycami lub cięciem palnikiem.

W celu wyznaczenia szybkości utleniania stali w danej temperaturze należy pobrać co najmniej 6 próbek, natomiast dla wyznaczenia granicy żaroodporności należy pobrać co najmniej 12 próbek. Próbki do badań powinny mieć kształt płytek o wymiarach 4 x 30 x 60 mm z dokładnością wykonania do $\pm 0,1$ mm. W przypadku gdy wymiary wyrobu hutniczego nie pozwalają na wycięcie próbek o podanych wymiarach, dopuszcza się próbki o innych kształtach i wymiarach, jednak wyniki uzyskane przy tych badaniach nie mogą być porównywane z wynikami badań próbek o wymiarach 4 x 30 x 60 mm.

Próbki należy badać w takim stanie obróbki cieplnej i plastycznej, w jakim dana stal ma być stosowana.

Powierzchnia próbek powinna być szlifowana do chropowatości 10 wg PN-73/M-04251. Próbki odtłuszcza się w chloroformie, trójchloroetylenie lub w mieszaninie eteru i etanolu w stosunku 1:1. Po odtłuszczeniu próbki należy wysuszyć. Obrobione i odtłuszczone próbki należy ważyć z dokładnością do 0,5 mg.

2.2. Urządzenia do badań

Badanie żaroodporności wykonuje się w elektrycznych piecach oporowych, które powinny spełniać następujące wymagania:

- a) zachowywać stałą temperaturę w czasie wyżarzania w granicach $\pm 5^{\circ}\text{C}$ przy temperaturze do 1000°C i $\pm 8^{\circ}\text{C}$ przy temperaturach powyżej 1000°C .
- b) wykazywać w przestrzeni roboczej pieca rozrzut temperatury nie większy niż $\pm 5^{\circ}\text{C}$ przy temperaturze do 1000°C i $\pm 8^{\circ}\text{C}$ przy temperaturach powyżej 1000°C .
- c) zapewniać stały i dostateczny naturalny dopływ powietrza do przestrzeni roboczej pieca. Próbki umieszcza się w piecach na statywach zapewniających styk z powierzchnią próbki tylko w kilku punktach.

Do usuwania zgorzeliny z próbek zaleca się stosować metodę elektrolityczną. Dla stali wysokostopowych stosuje się urządzenia do wytrawiania elektrolitycznego, odpowiadające następującym wymaganiom:

katoda - próbka,

anoda - płyta stalowa,

gęstość prądu - 25 - 50 A/dm²,

elektrolit - stopiona mieszanina: 60% bezwodnego węgla sodowego (Na_2CO_3) i 40% wodorotlenku sodowego (NaOH); temperatura elektrolitu - 500°C .

2.3. Wykonanie badań - utlenianie w celu określenia granicy żaroodporności.

Do pieca o ustabilizowanej żądanej temperaturze wstawia się statyw z próbkami i po 24 h wyjmuje się go z powrotem, chłodząc w spokojnym powietrzu i obserwując zachowanie się zgorzeliny na próbkach (przyczepność i odpadanie) i sposób utlenienia (równomierne, lokalne, na krawędziach itp.).

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej statyw z próbkami umieszcza się powtórnie w piecu. Operację utleniania powtarza się 5 razy.

Utlenianie należy przeprowadzić co najmniej w 4 różnych temperaturach. Temperatury należy stopniować co 50°C , przy czym konieczne jest, aby przy najniższej z temperatur badania szybkość utleniania była mniejsza niż $1\text{ g/m}^2\text{h}$, a przy najwyższej temperaturze - była większa niż $2\text{ g/m}^2\text{h}$. Z czterech wartości szybkości utleniania należy wyznaczyć graficznie granicę żaroodporności.

Próbki ochłodzone po ostatnim 24 -godzinnym utlenianiu przy badaniu granicy żaroodporności należy oczyścić ze zgorzeli. Sposób usuwania zgorzeli zależy od składu chemicznego badanej stali. Dopuszcza się stosowanie dowolnego sposobu usuwania zgorzeli, który na próbce nie utlenionej (ślepej próbie) wywołuje ubytek masy stali nie większy od $0,1\text{ g/m}^2$.

Dla stali niestopowych i niskostopowych zaleca się metodę elektrolitycznego usuwania zgorzeli w elektrolicie. Czas trwania elektrolizy - aż do całkowitego usunięcia zgorzeli. Kontrolę wytrawiania należy wykonywać co 10 min, wyjmując próbki z kąpeli, płuczając i przecierając szczotką ich powierzchnię oraz obserwując skutki wytrawiania. Dla stali wysokostopowych zaleca się również metodę elektrolitycznego usuwania zgorzeli przy temperaturze około 500°C w elektrolicie będącym stopioną mieszaniną 60% bezwodnego węgla sodowego (Na_2CO_3) i 40% wodorotlenku sodowego (NaOH). Czas wytrawiania 1 - 5 min.

Po usunięciu zgorzeli próbki należy dokładnie wypłukać wodą, wytrzeć szczotką włosianą, lub wysuszyć bibułą filtracyjną, wypłukać w alkoholu etylowym, wysuszyć i zważyć z dokładnością do 0,5 mg. Jednocześnie należy skontrolować, czy na powierzchni próbek są wżery widoczne nieuzbrojonym okiem.

2.4. Obliczanie szybkości utleniania

Obliczanie szybkości utleniania w celu wyznaczenia granicy żaroodporności wykonuje się wg ogólnego wzoru:

$$V = \frac{G_0 - G_t}{t \cdot S} \quad (1)$$

w którym:

V - szybkość utleniania, $[\text{g/m}^2\text{h}]$,

G_0 - masa próbki nieutlenionej (przed próbą), [g],

G_t - masa próbki utlenionej w ciągu czasu t po usunięciu zgorzeli, [g],

t - czas badania, [h],

S - całkowita powierzchnia próbki, mierzona przed utlenieniem, $[\text{m}^2]$.

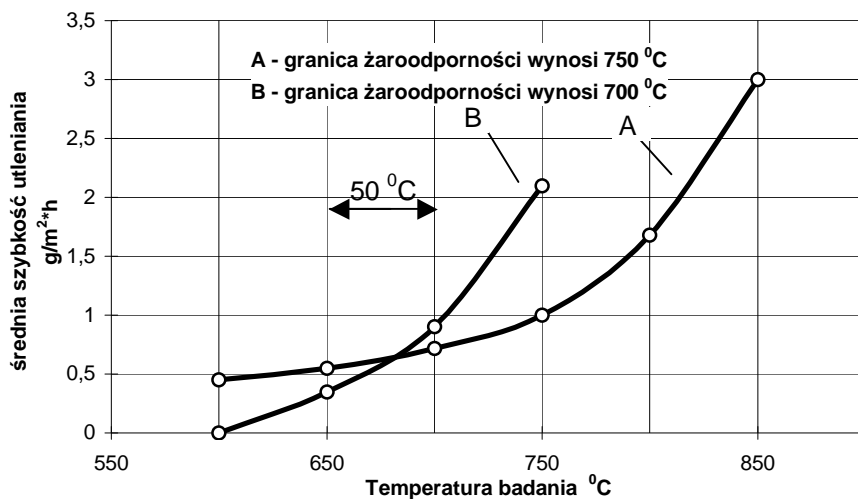
Szybkość utleniania pojedynczej próbki, wyznaczona za pomocą badania krótkotrwałego wynosi:

$$V_{120} = \frac{G_0 - G_{120}}{120 \cdot S}, [\text{g/m}^2\text{h}] \quad (2)$$

Po obliczeniu szybkości utleniania dla pojedynczych próbek (co najmniej trzech) utlenionych przy tej samej temperaturze i w tym samym czasie należy obliczyć wartość średniej arytmetycznej ($V_{\text{sr}120}$).

2.4. Wyznaczanie granicy żaroodporności

Po obliczeniu średnich arytmetycznych szybkości utleniania wg wzoru (1) dla wszystkich badanych temperatur należy sporządzić wykres zależności pomiędzy średnią szybkością utleniania a temperaturami badania. Z wykresu wyznacza się granicę żaroodporności zgodnie z podanymi kryteriami.



Rys.3. Graficzny sposób oznaczania granicy żaroodporności wg PN-63/H-04631

VI. Przebieg ćwiczenia

1. Materiały i urządzenia do badań

- 1.1. Zestaw próbek do badania żaroodporności – próbki z 3 gatunków np. stal konstrukcyjna niestopowa, stal żaroodporna, stop kobaltu.
- 1.2. Piece elektryczne komorowe LAC - PK 10 oraz LH 15
- 1.3. Twardościomierz hydrauliczny Brinella typ B2
- 1.4. Rękawice hartownicze, kleszcze kowalskie, fartuch ochronny
- 1.5. Karty materiałowe
- 1.6. Mikroskop optyczny z oprogramowaniem do analizy ilościowej obrazu
- 1.7. Instrukcja obsługi mikroskopu.

2. Przebieg badań

Przed rozpoczęciem ćwiczenia student obowiązkowo **zapoznaje się z zaleceniami instrukcji BHP**. Prowadzący zajęcia sprawdza opanowanie wiadomości podanych w instrukcji BHP i znajomość problematyki badawczej. Po dopuszczeniu do wykonania ćwiczenia należy wykonać następujące czynności:

- 2.1. Przygotowanie próbek: szlifowanie, wymiarowanie, odtłuszczenie, ważenie.
- 2.2. Wybór temperatury próby, np. 750°C lub 1050°C i czasu próby np. 3 x 24 h
- 2.3. Przeprowadzenie utleniania.
- 2.4. Badanie próbek po utlenianiu wg PN (ogłędziny zewnętrzne zgorzeliny, usunięcie zgorzeliny, ważenie próbek).
- 2.5. Obliczenie szybkości utleniania.

3. Opracowanie sprawozdania

Sprawozdanie z przeprowadzonych badań powinno zawierać:

- 3.1. Cel badań, przedmiot badań, spis literatury
- 3.2. Sposób przygotowania próbek
- 3.3. Krótki opis sposobu przeprowadzenia obróbki cieplnej
- 3.5. Fotografie uzyskanych struktur przed i po utlenianiu wraz z opisem
- 3.6. Wyniki pomiarów masy i obliczenia szybkości utleniania
- 3.7. Wnioski dotyczące związków między składem chemicznym materiału a żaroodpornością

4. Materiały uzupełniające

- 4.1. PN-EN 10095:2002 Stale i stopy niklu żaroodporne
- 4.2. PN-63/H-04631 Laboratoryjne badanie żaroodporności stali w powietrzu