

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **212874**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **385688**

(51) Int.Cl.
C23F 11/04 (2006.01)
C23F 11/18 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **17.07.2008**

(54) **Środek antykorozyjny na powłokę ochronną do zabezpieczania powierzchni stali przed wysokotemperaturową korozją gazową w atmosferach utleniających**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
18.01.2010 BUP 02/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.2012 WUP 12/12

(73) Uprawniony z patentu:
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**MAREK DANIELEWSKI, Łazy, PL
RYSZARD GAJERSKI, Kraków, PL
STANISŁAW ŁABUŚ, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Barbara Kopta

PL 212874 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest powłoka ochronna do zabezpieczania powierzchni stali przed wysokotemperaturową korozją gazową w atmosferach utleniających, zwłaszcza w energetyce ciepłej.

Z polskiego opisu patentowego 136 843 znany jest środek antykorozyjny będący wodnym roztworem, zawierającym jony fosforanowe, dwuchromianowe, magnezowe, chromowe i glinowe oraz proszek glinowy o średnicy ziaren poniżej $8\ \mu\text{m}$ w ilości do $1600\ \text{g/dm}^3$ roztworu. Stosunek ilości jonów dwuchromianowych do jonów fosforanowych wynosi 0,25-0,35. Proszek glinowy wprowadzany do roztworu jest powierzchniowo utleniony.

Z polskiego zgłoszenia P-357145 znana jest hybrydowa powłoka ochronna powierzchni metalowych, zwłaszcza rur ekranowych kotłów energetycznych, zawierająca środek antykorozyjny X, który stanowi wodny roztwór zawierający jony fosforanowe, dwuchromianowe, magnezowe, chromowe i glinowe oraz sferyczny proszek glinowy powierzchniowo utleniony o średnicy ziaren poniżej $8\ \mu\text{m}$ w ilości do $1600\ \text{g/dm}^3$ roztworu, przy czym stosunek ilości jonów dwuchromianowych do jonów fosforanowych wynosi 0,25-0,35 oraz środek ochronny Y, który stanowią dyspersje sferycznych i/lub płatkowych proszków aluminium, krzemu oraz kompozycji aluminium-krzemowych w żywicach silikonowych oraz mieszaninach organicznych rozpuszczalników. Powłoka charakteryzuje się tym, że składa się z bezpośrednio przylegającej do chronionej powierzchni metalowej warstwy wewnętrznej zawierającej środek antykorozyjny (X) oraz związanej z nią warstwy zewnętrznej, zawierającej środek ochronny (Y).

Dotychczasowe powłoki, w których pigment stanowią drobne cząstki aluminium nie wytrzymują ciągłej pracy powyżej temperatury 620°C . Po przekroczeniu tej temperatury następuje gwałtowna degradacja powłoki, spowodowana głównie zwiększoną reaktywnością aluminium. W przypadku nałożenia tych powłok na powierzchnię elementów wykonanych ze stali żaroodpornych, zawierających powyżej 1% chromu, już począwszy od temperatury 550°C obserwuje się tworzenie na granicy faz metal/powłoka międzymetalicznej fazy Fe-Al.

Zgład metalograficzny powłoki na stali St5 po teście korozyjnym w atmosferze powietrza w temperaturze 550°C przez czas 600 h przedstawia rys 1.

Podobne zjawisko występuje również podczas zwiększania udziału bardzo drobnej frakcji proszku aluminium (średnica ziaren 2 - $4\ \mu\text{m}$) w ogólnej masie pigmentu.

Powłoki wytworzone z farb na bazie takiego pigmentu są wprawdzie bardziej gazoszczelne i pozwalają na zmniejszenie korozji tlenowej powierzchni chronionego metalu ale w takich warunkach zwiększa się tendencja do bezpośredniej reakcji aluminium i żelaza, prowadząca do powstawania międzymetalicznych produktów korozji typu Fe-Al. Warstwę tych produktów w postaci jaśniejszych i ciemniejszych słupków, utworzonych na powierzchni stali, przedstawiono na rys. 2.

Celem wynalazku jest opracowanie środka, który wyeliminuje produkty korozji, prowadzące do zwiększenia kruchości stali i pogorszenia jej właściwości mechanicznych i zapewni ochronę powierzchni stali do temperatury ok. 800°C .

Istotę wynalazku stanowi środek na powłokę ochronną do zabezpieczania powierzchni stali przed wysokotemperaturową korozją gazową, który w charakterze pigmentu zawiera chrom metaliczny o wielkości ziaren $4-6\ \mu\text{m}$ w ilości 50-70% wagowych, a jako spoiwo wodny roztwór zawierający jony dwuchromianowe i jony chromu(III), jony fosforanowe(V) oraz jony magnezu, przy czym kwasowość roztworu, pochodząca od kwasu ortofosforowego i tlenku chromu (VI) mieści się w granicach pH 1-2. Stężenia jonów w roztworze spoiwa wynoszą odpowiednio : chromu(VI) $0,75-0,85\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ w postaci jonów dwuchromianowych, jonów PO_4^{3-} $2,8-3,2\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, jonów magnezu $1,4-1,6\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, a zawartość jonów chromu(III) w spoiwie nie powinna przekraczać stężenia $0,05\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Pigment chromu metalicznego może być częściowo zastąpiony proszkami ceramicznymi korzystnie SiC, Al_2O_3 , TiO_2 , BN, w ilości do 40% wagowych, przy czym wielkość ziaren pigmentu ceramicznego jest zbliżona do wielkości ziaren chromu i mieści się w zakresie 4 do $10\ \mu\text{m}$.

P r z y k ł a d 1

Środek antykorozyjny na powłokę ochronną do zabezpieczania powierzchni stali przed wysokotemperaturową korozją gazową w atmosferach utleniających składa się

- ze spoiwa w ilości 38% wagowych, zawierającego w objętości $1\ \text{dm}^3$ 280 g kwasu ortofosforowego H_3PO_4 , 36 g jonów Mg (II) i 42 g jonów Cr (VI) oraz
- pigmentu - chromu metalicznego o wielkości ziaren $4\ \mu\text{m}$ w ilości 62% wagowych.

Na fig. 1 i fig. 2 pokazano odpowiednio zglądy metalograficzne powierzchni stali P91 niezabezpieczonej oraz powierzchni chronionej środkiem wg wynalazku, po teście korozyjnym prowadzonym w atmosferze powietrza przez 120 godzin w temperaturze 850°C.

Grubość tlenkowych produktów korozji, wytworzonych w tych warunkach na powierzchni niezabezpieczonej wynosi ok. 500 μm , podczas gdy na powierzchni chronionej z użyciem środka wg wynalazku są one nie widoczne.

Porównanie wyglądu zglądów powierzchni stalowych zabezpieczonych powłoką znaną jako (HybridMDP) (rys. 1) oraz powłoką z użyciem środka wg wynalazku (rys. 4) po testach korozyjnych, pozwala na stwierdzenie, że pomimo dwukrotnie mniejszej grubości i znacznego podwyższenia temperatury pracy nowej powłoki w porównaniu z powłoką znaną, ilość produktów korozji utworzonych na granicy faz podłoże stalowe/powłoka nowa (Hybrid DGL) jest praktycznie niezauważalna.

P r z y k ł a d 2:

Środek antykorozyjny na powłokę ochronną do zabezpieczania powierzchni składa się:

- ze spoiwa w ilości 48% wagowych, zawierającego w objętości 1 dm^3
- 280 g kwasu ortofosforowego H_3PO_4 , 36 g jonów Mg (II) i 42 g jonów Cr (VI)

oraz

pigmentu w postaci metalicznego chromu o wielkości ziaren 4 μm w ilości 31% wagowych i SiC o wielkości ziaren 8 μm w ilości 21% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek antykorozyjny na powłokę ochronną do zabezpieczania powierzchni stali przed wysokotemperaturową korozją gazową w atmosferach utleniających, składający się z pigmentu i spoiwa będącego roztworem wodnym zawierającym jony dwuchromianowe, chromu(III) fosforanowe(V) oraz magnezowe, **znamienny tym**, że jako pigment zawiera chrom metaliczny o wielkości ziaren 4-6 μm w ilości 50-70% wagowych, a jako spoiwo wodny roztwór zawierający jony dwuchromianowe i jony chromu(III), jony fosforanowe(V) oraz jony magnezu, przy czym kwasowość roztworu, mieści się w granicach pH 1-2, a ogólne stężenie jonów w roztworze spoiwa wynosi: chromu(VI) 0,75-0,85 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ w postaci jonów dwuchromianowych, jonów PO_4^{3-} 2,8-3,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, jonów magnezu 1,4-1,6 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, a zawartość jonów chromu(III) w spoiwie nie przekracza stężenia 0,05 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

2. Środek antykorozyjny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera proszki pigmentu ceramicznego, korzystnie SiC, Al_2O_3 , TiO_2 , BN, w ilości do 40% wagowych, przy czym wielkość ziaren mieści się w zakresie 4 do 10 μm .

Rysunki

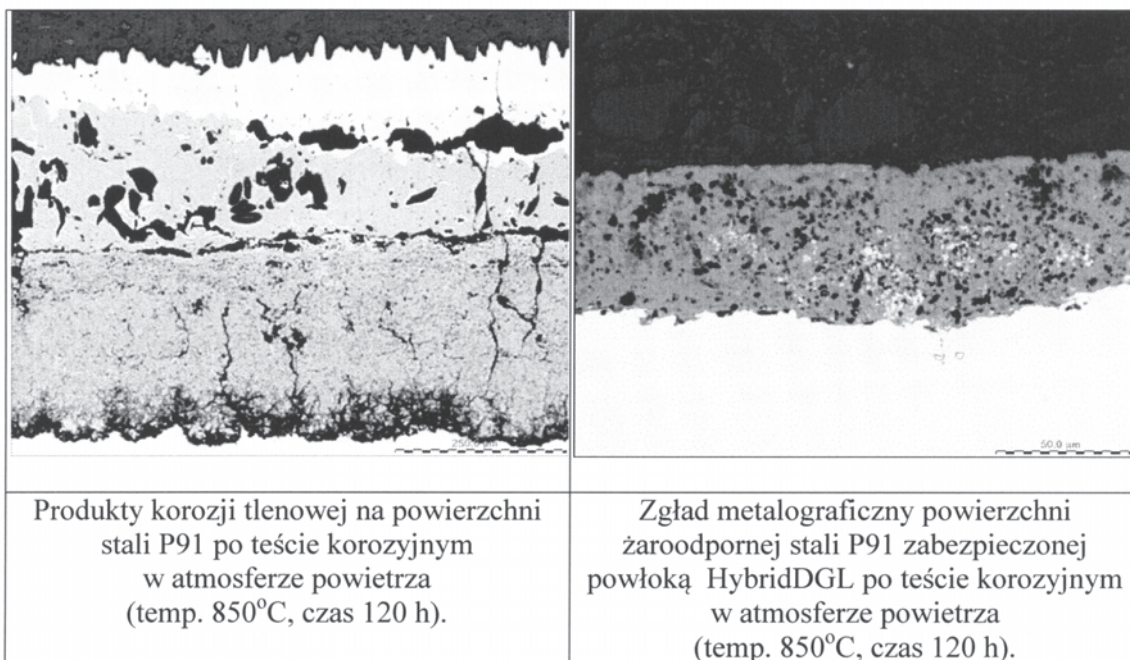
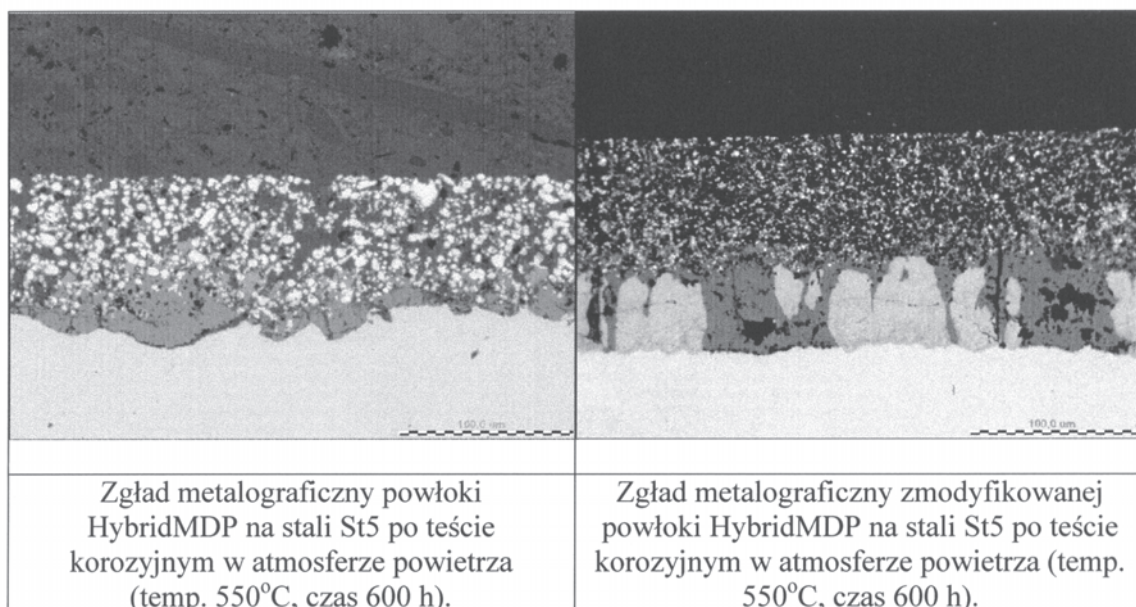


fig. 1

fig. 2



Rys. 1

Rys. 2