



SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI000123710B

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 123710 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

30.09.2013

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C23C 4/08 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

20115292

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

28.03.2011

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

28.03.2011

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

29.09.2012

(73) Haltija - Innehavare

1 • Teknologian tutkimuskeskus VTT, Vuorimiehentie 3, 02150 ESPOO, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • SUHONEN, Tomi, VTT, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • VARIS, Tommi, VTT, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Seppo Laine Oy, Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Termisesti ruiskutettu pinnoite

Termiskt sprutad beläggning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 3843334 A, US 5063021 A, GB 2356204 A, OKSA, M. et al., Combination of protective coating and temperature monitoring in boilers Teoksessa: Applied Materials Research at VTT, VTT Symposium 244. Toimittanut A.-C. Ritschkoff et al. Espoo: VTT, 2006, s. 166-176, PERUGINI, G., PLASMA-SPRAYED SELF-SEALING CERAMIC COATINGS: MATERIALS CHEMISTRY AND HIGH TEMPERATURE PROTECTIVE PROPERTIES. Thin Solid Films, 1983, vol. 108, nro 4, s. 415-425, TURUNEN, E. et al., Parameter optimization of HVOF sprayd nanostructured alumina and alumina-nickel composite coatings. Surf. Coat. Technol., vol. 200, nro 16-17, s. 4987-4994, Modi, S. C. et al., A Study of High Velocity Combustion Wire Molybdenum Coatings. Journal of Thermal Spray Technology, vol. 10(3) September 2001, 480-486, HAI Advanced Material Specialists, Inc., EngiCote HA 6137, Moly-Nickel EV Series Powders, julkaisuaika: huhtikuu 2009 [haettu 18.11.2011]

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö koskee termisesti ruiskutettua pinnoitetta, joka on levitetty substraatin pinnalle lamellimaisena pinnoitteena. Tämä pinnoite muodostetaan täysin tai osittain plastisoidusta tai sulatetusta kiinteästä lähtöaineesta, joka on edullisesti täysin plastisoituja joka sisältää ainakin yhtä komponenttia, joka pystyy reagoimaan syövyttävien aineiden kanssa ja yhdistymään niiden kanssa muodostaen yhtä tai useampia kiinteitä tuoteyhdisteitä. Keksintö koskee myös tällaisen pinnoitteen käyttösovelluksia ja menetelmää tällaisen pinnoitteen tuottamiseksi.

Föreliggande uppfinning avser en termiskt sprutad beläggning, som är utbredd på ytan av ett substrat som en lamellaktig beläggning. Denna beläggning bildas av ett fullständigt eller delvis plasticerat eller smält fast utgångsämne, som är företrädesvis fullständigt plasticerat och som innehåller åtminstone en komponent, som är kapabel att reagera med korroderande ämnen och förena sig med dem för att bilda en eller ett flertal fasta produktföreningar. Uppfinningen avser även en dylik beläggnings användningstillämpningar och ett förfarande för att tillverka en dylik beläggning.

TERMISESTI RUISKUTETTU PINNOITE

Keksinnön ala

Esillä oleva keksintö koskee termisesti ruiskutettua pinnoitetta, joka on levitetty substraatin pinnalle lamellimaisena pinnoitteena. Keksintö koskee edelleen tällaisen pinnoitteen käyttöä suojauksessa korroosiota vastaan sekä menetelmää tällaisen pinnoitteen tuottamiseksi.

Tekniikan tason kuvaus

Aikaisemmin on yritetty välttää korroosiosta johtuvaa pinnoitteiden delaminoitumista muodostamalla tiivis pinnoite, joka kiinnitetään pintaan mahdollisimman lujasti. Termisesti ruiskutetut pinnoitteet ovat kuitenkin aina lamellimaisia (osista koottuja), joten tämän lujan kiinnityksen aikaansaaminen ei ole yhtä helppoa kuin joillakin muilla pinnoitetyypeillä. Sen vuoksi termisellä ruiskutuksella levitettävien pinnoitteiden käyttö ei ole ollut yleistä sovelluksissa, joiden vaaditaan kestävä erittäin korrosiivisia olosuhteita. Alemmissa lämpötiloissa on käytetty polymeeripohjaisia tiivistysaineita, mutta korkean lämpötilan sovelluksia varten ei vielä ole ollut tyydyttäviä ratkaisuja.

Syövyttävissä ympäristöissä, kuten ympäristöissä, jotka sisältävät esim. klorideja tai sulfideja tai molempia, kuten moottoreissa ja energiasovelluksissa (esim. energiavaraajissa, auton moottoreissa, polttokennoissa), termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden käyttö on kuitenkin yleistynyt termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden muiden etujen vuoksi. Suurin näihin pinnoitteisiin liittyvä ongelma on ollut syövyttävien aineiden pääsy substraattiin pinnoitteen lamellien rajapintoja (osien välisiä jakopintoja) pitkin. Sen lisäksi, että tämä johtaa korroosioon, se voi johtaa mainittuun pinnoitteen delaminoitumiseen.

Samanlaisia tilanteita esiintyy muun tyyppisissä pinnoitteissa, kun pinnoitteissa käytettyjen aineiden partikkelien väliset jakopinnat toimivat termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden laminaatin reunoina tai rajapintoina.

Sen vuoksi on tarve löytää ratkaisuja, jotka tarjoavat stabiilin ja tiiviisti kiinnitetyn pinnoitteen, jonka kaikki reunat ja jakopinnat on suojattu pysyvästi ja onnistuneesti korroosiolta.

Keksinnön yhteenveto

Keksinnön tavoitteena on tuottaa termisesti ruiskutettuja pinnoitteita, jotka tarjoavat tehokkaan suojan korroosiota vastaan.

Keksinnön erityisenä tavoitteena on tuottaa pinnoitteita, joissa on alkuainetta tai yhdistettä levitettyinä lamellien rajapinnoille, joka alkuaine tai yhdiste reagoi syövyttävien aineiden (kuten kloridien ja sulfidien) kanssa muodostaen kiinteitä tuoteyhdisteitä (esim. MoS_2 :a tai NiCl_2 :a, jolloin niiden kulkureitit tukkeutuvat).

Nämä ja muut tavoitteet, sekä niiden edut tunnettuihin pinnoitteisiin ja menetelmiin nähden, saavutetaan esillä olevan keksinnön avulla, kuten tässä jäljempänä on kuvattu ja patenttivaatimuksissa esitetty.

Siten esillä oleva keksintö koskee termisesti ruiskutettua pinnoitetta, joka on levitetty substraatin pinnalle lamellimaisena pinnoitteena.

Edelleen esillä oleva keksintö koskee tällaisen pinnoitteen käyttöä suojauksessa korroosiota vastaan sekä menetelmää tällaisen pinnoitteen tuottamiseksi.

Tarkemmin sanottuna, esillä olevan keksinnön mukaiselle pinnoitteelle on tunnusomaista se, mikä on mainittu patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Edelleen esillä olevan keksinnön mukaiselle käytölle on tunnusomaista se, mikä on mainittu patenttivaatimuksessa 7, ja esillä olevan keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on mainittu patenttivaatimuksessa 8.

Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Keksintö esimerkiksi tarjoaa pinnoitteen ja keinot mainitun pinnoitteen aikaansaamiseksi, joka pinnoite suojaa minkä tahansa substraatin pinnat korroosiolta, myös sen reunoilla ja myös pinnoitteen lamellien rajapinnoilla.

Piirustusten kuvaus

Kuvio 1 on esimerkkikaavio keksinnön mukaisesta pinnoitteesta, sen muodostamisesta ja ongelmasta, jonka se ratkaisee.

Kuvio 2 on graafinen kuva, joka valaisee molybdeenin reaktiota rikki-pitoisessa ympäristössä, jolloin kuviossa 2A esitetään molybdeenin reaktiotuotteet rikin (y-akseli) ja hapen (x-akseli) osapaineiden funktiona 600 °C:n lämpötilassa ja kuviossa 2B esitetään MoS₂:n stabiilisuus lämpötilan funktiona. [Termodynaaminen laskentaohjelma: HSC Chemistry 6, Outotec Research Oy]

Kuvio 3 on mikroskooppikuvapari, joka valaisee pinnoittamattomien jauheiden ja keksinnön mukaisesti pinnoitettujen jauheiden välistä eroa, jolloin kuviossa 3A on pinnoittamaton NiCr-jauhe ja kuviossa 3B on samanlainen NiCr-jauhe, joka on pinnoitettu nanomolybdeenillä (10 paino-%).

Kuvio 4 on elektronimikroskoopilla saatu kuvapari jauhepartikkelien pinnoista, jolloin kuviossa 4A esitetään partikkelit NiCr-pinnoitteen pinnalla substraatilla ja kuviossa 4B esitetään rikkiloukkupinnoite (jossa on NiCr:a ja 10 paino-% nano-Mo:ä), jolloin molybdeeni voidaan nähdä kuvassa vaaleampina alueina.

Kuvio 5 on graafinen kuva kahden käytetyn esimerkkiaineen kitkakertoimista, kun toinen aineista on NiCr ja toinen on NiCr+nano-Mo (vasta-aine: työkaluteräs, huoneenlämpötila, kosteus: 50 %), jolloin NiCr-pinnoitteen kerroin nähdään ylempänä kuvaajana ja Mo-pitoisen pinnoitteen kerroin voidaan nähdä alempana kuvaajana.

Kuvio 6 on poikkileikkaus (saatu optisella mikroskoopilla) NiCr-jauheesta, joka on pinnoitettu kemialliseen käyttöön tarkoitetulla nikkelillä.

Kuvio 7 on SEM-kuvapari keksinnön mukaisista jauhepartikkeleista, jolloin kuviossa 7A on kuva NiCr-pinnoitteen poikkileikkauksesta altistuskokeen jälkeen ja kuviossa 7B on kuva klooriloukkupinnoitteen (jossa on NiCr:a ja kemialliseen käyttöön tarkoitettua Ni:ä) poikkileikkauksesta altistuskokeen jälkeen.

Keksinnön edullisten suoritusmuotojen yksityiskohtainen selitys

Esillä oleva keksintö koskee termisesti ruiskutettua pinnoitetta, joka on levitetty substraatin pinnalle lamellimaisena pinnoitteena. Tälle pinnoitteelle on tunnusomaista, että se on muodostettu täysin tai osittain sulatetusta/plastisoidusta kiinteästä lähtöaineesta, joka on edullisesti täysin plastisoitu ja joka sisältää ainakin yhden komponentin, joka pystyy reagoimaan syövyttävien aineiden kanssa ja yhdistymään niiden kanssa muodostaen yhtä tai useampia kiinteitä tuoteyhdisteitä.

Sopivia pinnoitettavia substraatteja voivat olla mitkä tahansa substraatit, jotka ovat herkkiä korroosiolle, joka johtuu korrosiivisten alkuaineiden läsnäolosta niiden ympäristössä. Erityisesti substraatit ovat metallikomponentteja. Sopivimmin substraatit ovat komponentteja, joita käytetään moottoreissa, boilerissa tai polttokennoissa tai niiden läheisyydessä.

Keksintö koskee myös menetelmää tällaisten pinnoitteiden tuottamiseksi ja niiden levittämiseksi substraateille.

Termisesti ruiskutettu pinnoite muodostuu, kun pinnoitusaineen sulatetut ja/tai plastisoidut pisarat jähmettyvät pinnoitettavan substraatin pinnalle, jolloin ne muodostavat lamellimaisen rakenteen mainitulle pinnalle.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään termistä ruiskutusta täysin tai osittain plastisoidun tai sulatetun kiinteän lähtöaineen, kuten jauheen, levittämiseen substraatin

pinnalle. Kiinteän lähtöaineen pintakerros pystyy reagoimaan syövyttävien aineiden kanssa ja yhdistymään niiden kanssa muodostaen kiinteitä tuoteyhdisteitä.

Kiinteä lähtöaine, joka plastisoituu tai sulaa täysin tai osittain ruiskutuksen aikana, on pinnoitetun komposiittijauheen muodossa, joka sisältää metalliseoksista valitun pääkomponentin, joka on pinnoitettu yhdellä tai useammalla metalleista valitulla alakomponentille, jolloin metalli valitaan edullisesti ryhmästä, jonka muodostavat Ni, Mg, Cd, Mn, Mo, Pd, Pt, W, Ir ja Ta.

Edullisen suoritusmuodon mukaan, metalli valitaan mainitun ryhmän siirtymämetalleista, jolloin metalli on sopivimmin molybdeenin. Erityisesti kiinteä lähtöaine valitaan aineista, jotka muodostavat metallioksidea, -klorideja tai -sulfideja tai kahta tai useampia näistä ympäristön olosuhteissa, edullisesti aineista, jotka muodostavat metallisulfideja, sopivimmin molybdeenisulfideista.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kiinteä lähtöaine edullisesti levitetään substraatin pinnalle mainitun täysin tai osittain plastisoidun tai sulatetun kiinteän lähtöaineen pienten pisaroiden sumuna.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaisesti kiinteää lähtöainetta käytetään edellä kuvatun komposiittijauheen muodostukseen, joka sisältää pääkomponenttia ja yhtä tai useampia alakomponentteja, joita kutsutaan tässä myös ”loukkuaineiksi”.

Esillä olevan keksinnön yhden aspektin mukaisesti termisesti ruiskutetut komposiittijauheet, jotka sopivat käytettäväksi tässä keksinnössä, valmistetaan agglomeroimalla ja sintraamalla komposiitin eri komponentit samaan partikkeliin. Tarkoituksena on käyttää tätä menetelmää sellaisen jauheen muodostukseen, joka sisältää pääkomponentin ja alakomponentin (alakomponenttien) seoksen, jossa pääkomponentti olisi aine, jolla on hyvä suorituskyky odotettavissa olevissa korrosiivisissa olosuhteissa, ja alakomponentti (alakomponentit) käsittäisi yhden tai useampia aineita, joilla on alhaiset sulamispisteet tai pienet sulaviskositeetit.

Kun tällaista jauhetta ruiskutetaan termisesti, aine, jolla on alempi sulamispiste tai pienempi sulaviskositeetti, jakautuu helpommin ja tasaisemmin osuessaan pinnoitettavan substraatin pintaan, so. osuessaan muodostuvan pinnoitteen lamellien rajapintoihin.

Keksinnön toisen aspektin mukaisesti jauhepartikkelit muodostetaan pääkomponentista ja nämä partikkelit pinnoitetaan käyttäen ”loukkuainetta” (so. alakomponentteja), niin että muodostuu jauhepinnoite, jolloin se jää muodostuvan termisesti ruiskutetun pinnoitteen lamellien rajapinnoille (jäljempänä termi ”pinnoite” viittaa yksinään käytettynä termisesti ruiskutettuun pinnoitteeseen, kun taas jauhepartikkelit voidaan mahdollisesti päällystää ”jauhepinnoitteella”). Kun syövyttävä aine saavuttaa nämä lamellien rajapinnat, loukkuaine reagoi, jolloin muodostuu kiinteä tuoteyhdiste ja syövyttävän aineen kulkureitti tukkeutuu.

Molempien mainittujen aspektien mukaisesti pääkomponentti on mikä tahansa jauhe, joka on edullisesti valittu metalliseoksista, jotka sisältävät kahta mainituista metalleista, jotka sopivat käytettäväksi kiinteänä lähtöaineena, sopivimmin Ni:ä ja Cr:a. Alakomponenttien määrä rajoittuu edullisesti yhteen, joka edullisemmin valitaan mainituista metalleista, jotka sopivat käytettäväksi kiinteänä lähtöaineena, jolloin metalli on sopivimmin Mo tai Ni.

Esillä olevan keksinnön erään vaihtoehdon mukaisesti termisesti ruiskutettu pinnoite optimoidaan ympäristöä varten, jossa odotetaan olevan runsaasti rikkiä tai sulfideja. Esimerkkinä tällaisesta tilanteesta ovat moottorisovellukset. Metalleja, jotka muodostavat sulfideja ja siten ovat sopivia käytettäväksi tämän suoritusmuodon pinnoitteiden plastisoituissa kiinteissä lähtöaineissa, ovat Ni, Mg, Cd, Mn, Mo, Pd, Pt, W, Ir ja Ta. Edullisesti metalli(t), jota käytetään näiden pinnoitteiden pääkomponentissa ja alakomponent(e)issa, on valittu ryhmästä, jonka muodostavat N, Ni-seokset ja Mo. Sopivimmin ainakin yksi alakomponentti on molybdeeni.

Esimerkiksi molybdeeniä voidaan levittää pääkomponentista valmistetun pinnoitteen lamellien rajapinnoille moottoriin, niin että muodostuu kiinteä molybdeenisulfidiyhdiste, kun se reagoi polton aikana vapautuneen rikin kanssa. MoS_2 on tiiviisti pakkautunut yhdiste, mutta

atomitasolla se on helposti liukuvaa, mikä takaa sen pääsyn lamellien rajapintojen kaikkiin avoimiin ja vapaisiin kohtiin, jolloin se tukkii nämä kohdat. Yhdiste on stabiili ja voi muodostua huoneenlämpötilassa ja jopa 1 000 °C:n lämpötiloissa. Siten mikään syövyttävä aine ei pääse pinnoitteen ja substraatin välisille jakopinnoille vahingoittamaan mainittua substraattia ja mahdollisesti aikaansaamaan pinnoitteen delaminoitumista.

Esillä olevan keksinnön toisen vaihtoehdon mukaisesti termisesti ruiskutettu pinnoite optimoidaan ympäristöä varten, jossa odotetaan olevan runsaasti klorideja tai klooria. Esimerkkinä tällaisesta tilanteesta ovat energiavaraajat. Metalleja, jotka muodostavat klorideja ja siten sopivat käytettäväksi tämän suoritusmuodon pinnoitteiden plastisoituissa kiinteissä lähtöaineissa, ovat Ni, Mg, Cd, Mn, Mo, Pd, Pt, W, Ir ja Ta. Edullisesti metalli(t), jota käytetään näiden pinnoitteiden pääkomponentissa ja alakomponent(e)issa, valitaan ryhmästä, jonka muodostavat Ni ja Ni-seokset. Sopivimmin ainakin yksi alakomponentti on nikkeli.

Vaativissa korrosiivisissa olosuhteissa käytettyjen aineiden partikkelijakopinnot, jotka vastaavat termisessä ruiskutuksessa muodostuneita lamellien rajapintoja, toimivat korrosiivisten aineiden tärkeimpänä kulkureittinä. Pinnoitteiden tapauksessa nämä aineet pääsevät pinnoitteen ja substraatin väliselle jakopinnalle aikaansaaden siten substraatin korroosiota sekä pinnoitteen delaminoitumista.

Siten esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tuottaa termisesti ruiskutettuja pinnoitteita, joissa alkuaineet tai yhdisteet on levitetty pinnoitteen lamellien rajapinnoille reagoimaan siinä korrosiivisten aineiden (kuten sulfidien tai kloridien) kanssa ja muodostamaan kiinteitä tuoteyhdisteitä (esim. MoS_2 :a), jotka täyttävät nämä reunat ja tukkivat korrosiivisten aineiden kulkureitin.

Esillä olevan keksinnön pääsovelluksia ovat esim. energiavaraajat, kaasuturbiinit, moottorit ja muut polttosovellukset. Sovellukset voivat käsittää mitä tahansa sovelluksia, joissa on pintoja, jotka edellyttävät korkean lämpötilan korroosiosuojapinnoitteita. Keksintöä voidaan kuitenkin käyttää myös muiden tyyppisiin suojauksiin kuin korroosion vastaiseen suojaukseen.

tarkoitettujen pinnoitteiden valmistukseen. Keksinnön mukainen pinnoite esimerkiksi myös suojaa substraattia kulumiselta.

Terminen ruiskutus voi käsittää esimerkiksi liekkiruiskutuksen, kaariruiskutuksen, plasmaruiskutuksen, tyhjiöplasmaruiskutuksen, suurnopeusliekkiruiskutuksen (HVOF:n), detonaatoruiskutuksen ja kylmäruiskutuksen tai minkä tahansa muun vastaavan menetelmän.

Keksinnön joitakin edullisia suoritusmuotoja ja niiden etuja valaistaan edelleen käyttämällä seuraavia esimerkkejä, joiden ei tarkoiteta rajoittavan keksinnön piiriä.

Esimerkit

Esimerkki 1 – rikkiloukkupinnoite

Tässä esimerkissä loukkuaineeksi (so. pinnoitteen alakomponentiksi) valittiin molybdeeni seuraavien aspektien vuoksi: se muodostaa stabiilia MoS_2 :a tietyissä rikkipitoisissa ympäristöissä, MoS_2 on tunnettu kiinteä liukuaine ja MoS_2 on tiiviisti pakkautunut yhdiste, jossa molybdeeniatomit sijaitsevat rikkiatomikerrosten kahden tason välissä. Nämä atomikerrokset pystyvät helposti liukumaan toistensa suhteen, jolloin muodostuu tuoteyhdiste, joka pystyy tukkimaan lamellien rajapintojen avoimet kohdat ja siten estämään korrosiivisten alkuaineiden pääsyn pinnoite-substraattijakopinnalle.

Kuviossa 2 on mallinnettu molybdeenin reaktioita rikkipitoisessa ympäristössä (käyttämällä termodynaamista molekyylihallinnusohjelmaa, HSC Chemistry 6, Outotech Research Oy). Kuvioista 2A voidaan havaita, että MoS_2 on ensimmäinen Mo:n ja S:n välillä muodostunut tuoteyhdiste, ja kuvioista 2B voidaan havaita, että MoS_2 on erittäin stabiili lähes 1 000 °C:n lämpötiloihin asti.

Konseptin toimintaa on havainnollistettu käyttämällä yksinkertaista laboratoriokoetta, jossa NiCr- ja Cr_3C_2 -NiCr-jauheet pinnoitettiin käyttäen nanomolybdeeniä (jauheita jauhettiin yhdessä käyttäen kuulamylyä, niin että nano-Mo tarttui NiCr- tai Cr_3C_2 -NiCr-jauheen

pintaan). Kuviossa 3A on esitetty pinnoittamaton NiCl-jauhe ja kuviossa 3B on esitetty nano-Mo-pinnoitettu NiCr-jauhe. Jauheen jauhatusparametrit optimoitiin käytetyille jauheille.

Pinnoitteet ruiskutettiin termisesti valmistetuista jauheista käyttämällä HVOF-menetelmää. Loukkuaine levitettiin onnistuneesti substraatin lamellien rajapinnoille, kuten voidaan nähdä kuviosta 4.

Valmistetut pinnoitteet (jotka koostuivat pinnoittamattomasta jauheesta ja loukkuaineella pinnoitetusta jauheesta) altistettiin rikkiä sisältävälle ympäristölle (pinnoitteille lisätään natriumsulfidi-kaliumsulfidiseosta, $T = 650\text{ °C}$, jolloin sulfidiseos on sulaneessa tilassa, ja altistusaika on 1 viikko), minkä jälkeen pinnoitteiden kitkaominaisuuksia seurattiin käyttämällä pin-on-disk-tappikulutuskoetta (vasta-aine: työkaluteräs). Tämän rikkiloukkupinnoitteen kitkakäyttäytyminen erosi selvästi pinnoitteesta, joka oli valmistettu puhtaasta pääkomponentista. Loukkupinnoitteen kitkakerroin on selvästi pienempi ja sillä on taipumus pienentyä, kuten voidaan havaita kuviosta 5. Tämän loukkupinnoitteen pienenevän suuntauksen katsotaan johtuvan MoS_2 :n jakautumisesta myös kokeessa käytetyn vasta-aineen pinnalle. Tyypillisesti termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden kitkakertoimien suuntaus on ajan funktiona suureneva.

Esimerkki 2 – klooriloukkupinnoite

Esimerkin 2 konseptin toimintaa havainnollistettiin käyttämällä yksinkertaista laboratoriokoetta, jossa NiCr-jauhe jauhepinnoitettiin nanonikkelillä (jauheita jauhettiin käyttäen kuulamylyä, niin että nano-Ni tarttui NiCr-jauhepartikkelien pintaan). Jauheen jauhatusparametrit optimoitiin käytetyille jauheille. Nikkelikerros aikaansaatiin myös NiCr-jauhepartikkelien pinnalle käyttämällä kemiallista, so. autokatalyyttistä, pinnoitusmenetelmää. Saostusjauhepinnoite ei kuitenkaan ole puhdasta nikkeliä, vaan se sisältää noin 2 – 14 % fosforia käytetyn upotusmenetelmän mukaan, ja se edellyttää ”aktivointi”-käsittelyä ennen jauhepartikkelien pinnoitusta NiCr-jauheen passiivisen pinnan vuoksi. Kuviossa 6 on esitetty kemialliseen käyttöön tarkoitettulla nikkelillä pinnoitettujen NiCr-jauhepartikkelien poikkileikkaus.

Kemialliseen käyttöön tarkoitetun nikkelin kerroksen toiminta ja tehokkuus klooripitoisessa ympäristössä osoitettiin käyttämällä pinnoitekerroksia. NiCr-pinnoitteet levitettiin kahta eri koetta varten käyttäen HVOF-menetelmää, minkä jälkeen toinen NiCr-pinnoitteista pinnoitettiin edelleen käyttämällä kemialliseen käyttöön tarkoitetun nikkelin kerrosta, jolloin tämä lisäpinnoite vastasi edellä kuvattua jauhepinnoitetta, jossa käytettiin loukkualakomponenttia. NiCr, jossa ei ollut lisäpinnoitetta, ja klooriloukku-NiCr-Ni-pinnoite (NiCr + kemialliseen käyttöön tarkoitettu Ni) altistettiin korkean lämpötilan kloorikorroosiokokeelle (pinnoitteiden pinnat peitettiin 100-%:isella KCl:lla 600 °C:n lämpötilassa 168 tunnin altistusajaksi). Kuviossa 7A on esitetty puhtaan NiCr-pinnoitteen poikkileikkaus altistuskokeen jälkeen, ja siinä näkyy, kuinka korrosiivinen aine on edennyt pinnoitteen lamellien rajapintoja pitkin lähes substraattiin asti.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopin energiadiispersiivistä detektoria (EDS:ä) käyttäen saatu alkuainekoostumuskartta paljastaa, että muodostunut ohut suojakerros (Cr_2O_3) ei ole pystynyt estämään kloorin etenemistä lamellien rajapinnoille. EDS paljastaa myös, että lähes irtonaisilla lamellien rajapinnoilla on suuret määrät klooria, mutta ei happea. Kuviossa 7B esitetään kemialliseen käyttöön tarkoitetulla nikkelillä pinnoitetun NiCr-pinnoitteen poikkileikkaus altistuskokeen jälkeen. Kuten kuviosta voidaan nähdä, kloori ei ole pystynyt tunkeutumaan kerroksen läpi lukuun ottamatta kuvan oikeaa kulmaa, jossa kemialliseen käyttöön tarkoitetun nikkelin kerros on epäyhtenäinen. Näissä epäjatkuvuuskohdissa lamellien rajapinnoilla on tapahtunut kloorikorroosiota.

Patenttivaatimukset

1. Termisesti ruiskutettu pinnoite, joka on levitetty substraatin pinnalle lamellimaisena pinnoitteena, t u n n e t t u siitä, että se on muodostettu täysin tai osittain plastisoidusta tai sulatetusta kiinteästä lähtöaineesta, joka on pinnoitetun komposiittijauheen muodossa, joka sisältää metalliseoksista valitun pääkomponentin, joka on pinnoitettu yhdellä tai useammalla metalleista valitulla alakomponentilla, jotka metallit on valittu ryhmästä, jonka muodostavat Ni, Mg, Cd, Mn, Mo, Pd, Pt, W, Ir ja Ta, jolloin pinnoitettu komposiitti pystyy reagoimaan syövyttävien aineiden kanssa ja yhdistymään niiden kanssa muodostaen yhtä tai useampia kiinteitä tuoteyhdisteitä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pinnoite, t u n n e t t u siitä, että kiinteä lähtöaine koostuu jauheesta, joka on plastisoitu tai sulatettu täysin tai osittain ennen levittämistä substraatille ja joka levitettynä muodostaa plastisen tai tarttuvan pinnoitteen substraatille.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen pinnoite, t u n n e t t u siitä, että kiinteä lähtöaine on jauhe, joka koostuu agglomeroituista ja sintratuista komposiittipartikkeleista.
4. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen pinnoite, t u n n e t t u siitä, että termisesti ruiskutettu pinnoite on optimoitu sellaisia ympäristöjä varten, joissa odotetaan olevan runsaasti rikkiä tai sulfideja, jolloin kiinteiden lähtöaineiden metalli(t) on valittu sulfideja muodostavista metalleista, edullisesti ryhmästä, jonka muodostavat Ni, Ni-seokset ja Mo, jolloin sopivimmin ainakin yksi alakomponentti on molybdeeni.
5. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen pinnoite, t u n n e t t u siitä, että termisesti ruiskutettu pinnoite on optimoitu sellaisia ympäristöjä varten, joissa odotetaan olevan runsaasti klooria tai klorideja, jolloin kiinteiden lähtöaineiden metalli(t) on valittu klorideja muodostavista metalleista, edullisesti ryhmästä, jonka muodostavat Ni ja Ni-seokset, jolloin sopivimmin ainakin yksi alakomponentti on nikkeli.
6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen pinnoite, t u n n e t t u siitä, että ympäristön olosuhteissa se muodostaa metallioksidea, -klorideja tai -sulfideja tai kahta tai useampia näistä, edullisesti metallisulfideja, sopivimmin molybdeenisulfidia.

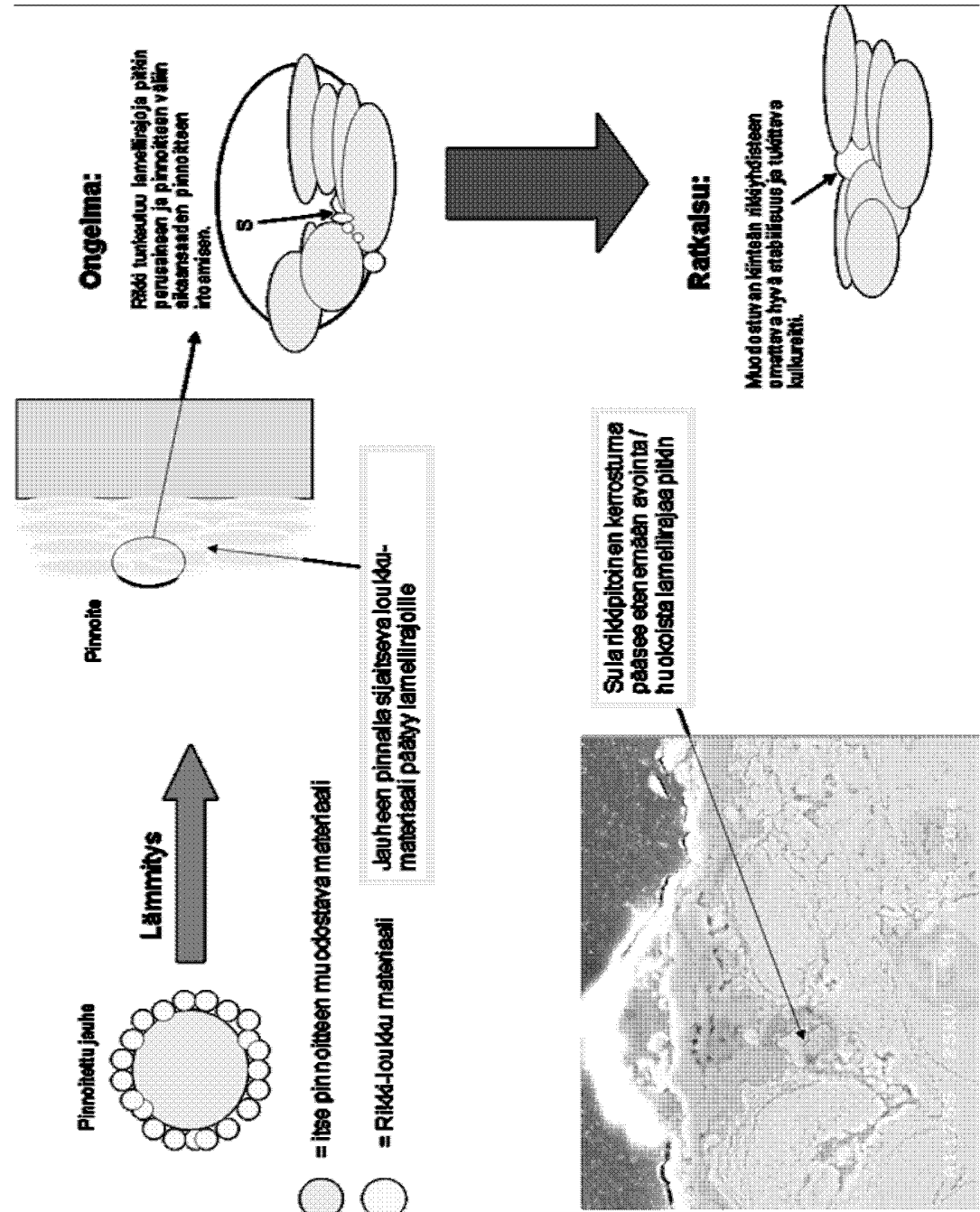
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 6 mukaisen pinnoitteen käyttö energiavaraajien tai moottorien pintojen suojaamisessa korroosiolta.
8. Menetelmä korroosiota vastaan suojaavan pinnoitteen tuottamiseksi substraatin pinnalle, t u n n e t t u siitä, että jonkin patenttivaatimuksen 1 – 6 mukaan kuvattu täysin tai osittain plastisoitu tai sulatettu kiinteä lähtöaine levitetään substraatin pinnalle termisellä ruiskutuksella, joka kiinteä lähtöaine reagoi korrosiivisten aineiden kanssa lähiympäristössä ja yhdistyy niiden kanssa muodostaen yhtä tai useampia kiinteitä tuoteyhdisteitä.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteän lähtöaineen komposiittipartikkelit agglomeroidaan ja sintrataan ennen levittämistä substraattipinnalle.
10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteä lähtöaine levitetään pinnalle jauheesta muodostettuna sumuna, jossa jauhe on osittain tai täysin plastisoitu tai sulatettu.
11. Jonkin patenttivaatimuksen 8 – 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että termisenä ruiskutuksena käytetään joko liekkiruiskutusta, kaariruiskutusta, plasmaruiskutusta, tyhjiöplasmaruiskutusta, suurnopeusliekkiruiskutusta (HVOF:ä), kylmäruiskutusta tai detonaatoruiskutusta tai mitä tahansa muuta vastaavaa menetelmää.

Patentkrav

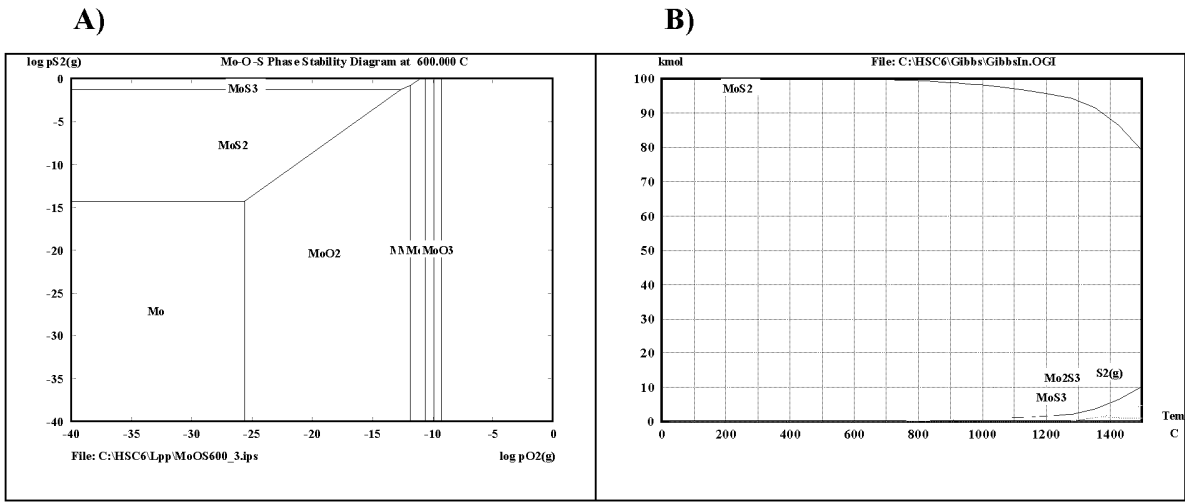
1. Termiskt sprutad beläggning, som är applicerad på ytan av ett substrat som en lamellaktig beläggning, k ä n n e t e c k n a d av att den är bildad av ett fullständigt eller
5 delvis plasticerat eller smält fast utgångsämne, som är i form av ett belagt kompositpulver, som innehåller en ur metallblandningar vald huvudkomponent, som är belagd med en eller ett flertal ur en grupp av metaller valda underkomponenter, vilka metaller är valda ur en grupp som bildas av Ni, Mg, Cd, Mn, Mo, Pd, Pt, W, Ir och Ta, varvid den belagda kompositen är kapabel att reagera med korroderande ämnen och förena sig med dem för att
10 bilda en eller ett flertal fasta produktföreningar.
2. Beläggning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att det fasta utgångsämnet består av ett pulver, som fullständigt eller delvis är plasticerat eller smält före appliceringen på substratet och som efter att det applicerats bildar en plastisk eller adhesiv
15 beläggning på substratet.
3. Beläggning enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att det fasta utgångsämnet är ett pulver, som består av agglomererade och sinttrade kompositpartiklar.
- 20 4. Beläggning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att den termiskt sprutade beläggningsen är optimerad för sådana omgivningar, i vilka det förväntas vara rikligt med svavel eller sulfider, varvid metallen (metallerna) i de fasta utgångsämnen är valda ur en grupp av metaller som bildar sulfider, företrädesvis ur en grupp, som bildas av Ni, Ni-blandningar och Mo, varvid åtminstone en underkomponent
25 lämpligast är molybden.
5. Beläggning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att den termiskt sprutade beläggningsen är optimerad för sådana omgivningar, i vilka det förväntas vara rikligt med klor eller klorider, varvid metallen (metallerna) i de fasta utgångsämnen
30 är valda ur en grupp av metaller som bildar klorider, företrädesvis ur en grupp, som bildas av Ni och Ni-blandningar, varvid åtminstone en underkomponent lämpligast är nickel.

6. Beläggning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att den under omgivningsförhållandena bildar metalloxider, -klorider eller -sulfider eller två eller ett flertal av dessa, företrädesvis metallsulfider, lämpligast molybdensulfid.
- 5 7. Användningen av beläggningen enligt något av patentkraven 1 – 6, för att skydda ytor i motorer eller energiackumulatorer mot korrosion.
8. Förfarande för att producera en beläggning som skyddar mot korrosion på ytan av ett substrat, k ä n n e t e c k n a t av att ett fullständigt eller delvis plasticerat eller smält fast
- 10 utgångsämne enligt något av patentkraven 1 – 6 appliceras på ytan av substratet med termisk sprutning, vilket fast utgångsämne reagerar med korrosiva ämnen i sin näromgivning och förenar sig med dessa för att bilda en eller ett flertal fasta produktföreningar.
- 15 9. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a t av att det fasta utgångsämnets kompositpartiklar agglomereras och sintreras innan de appliceras på substratets yta.
10. Förfarande enligt patentkrav 8 eller 9, k ä n n e t e c k n a t av att det fasta utgångsämnet appliceras på ytan som en av pulver bildad dimma, i vilken pulvret delvis
- 20 eller fullständigt är plasticerat eller smält.
11. Förfarande enligt något av patentkraven 8 – 10, k ä n n e t e c k n a t av att man som termisk sprutning använder sig av antingen flamsprutning, bågspjutning, plasmasprutning, vakuumplasmasprutning, höghastighetsflamsprutning (HVOF), kallsprutning eller
- 25 detonationssprutning eller vilket annat motsvarande förfarande som helst.

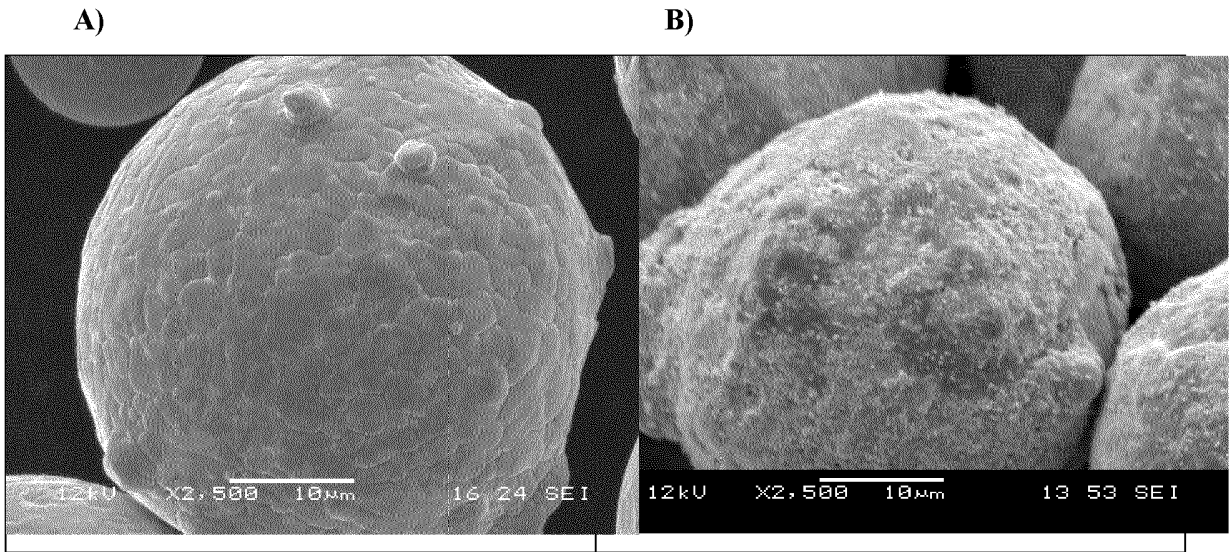
Kuvio 1



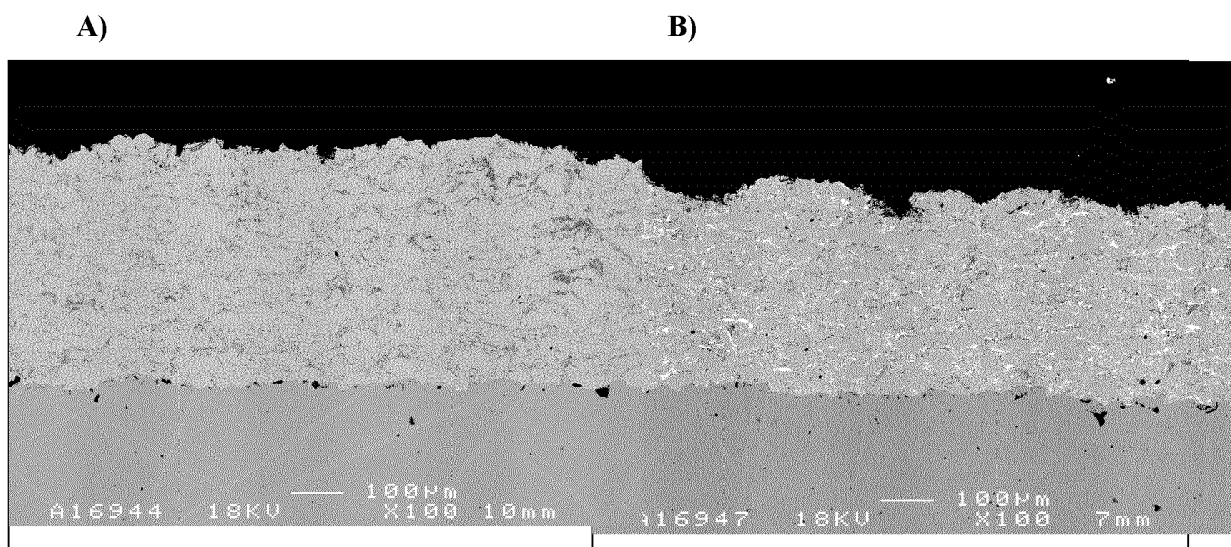
Kuvio 2



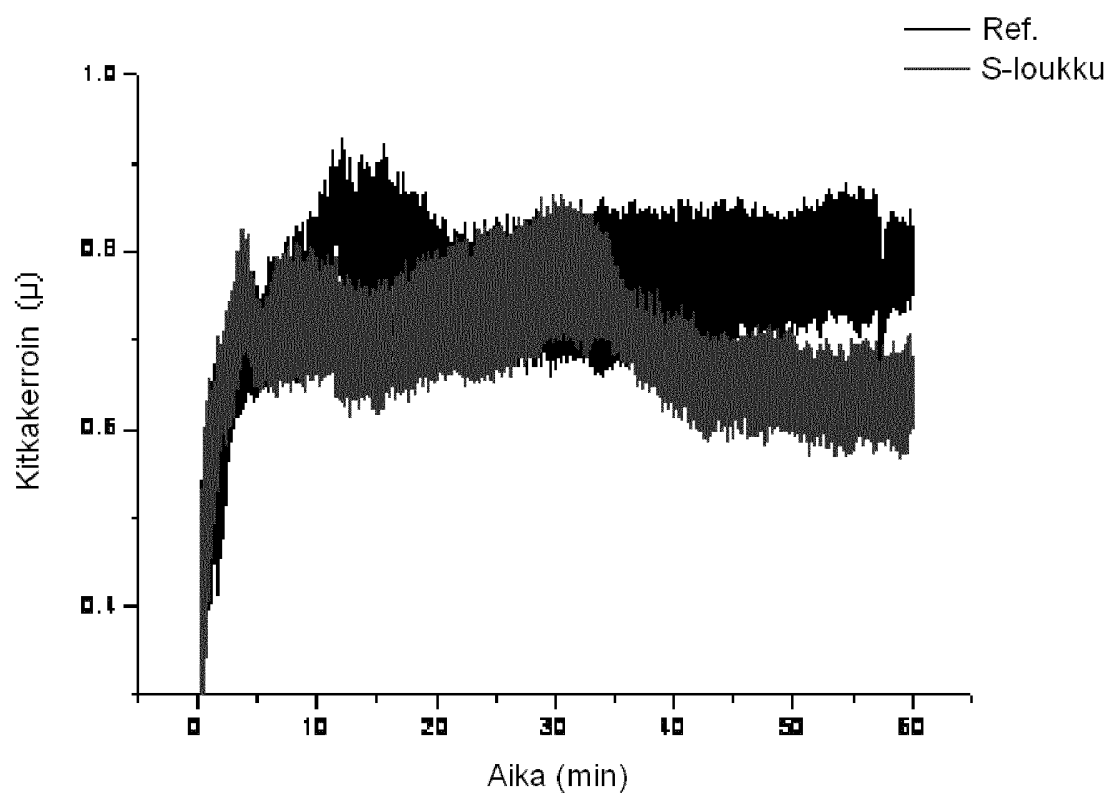
Kuvio 3



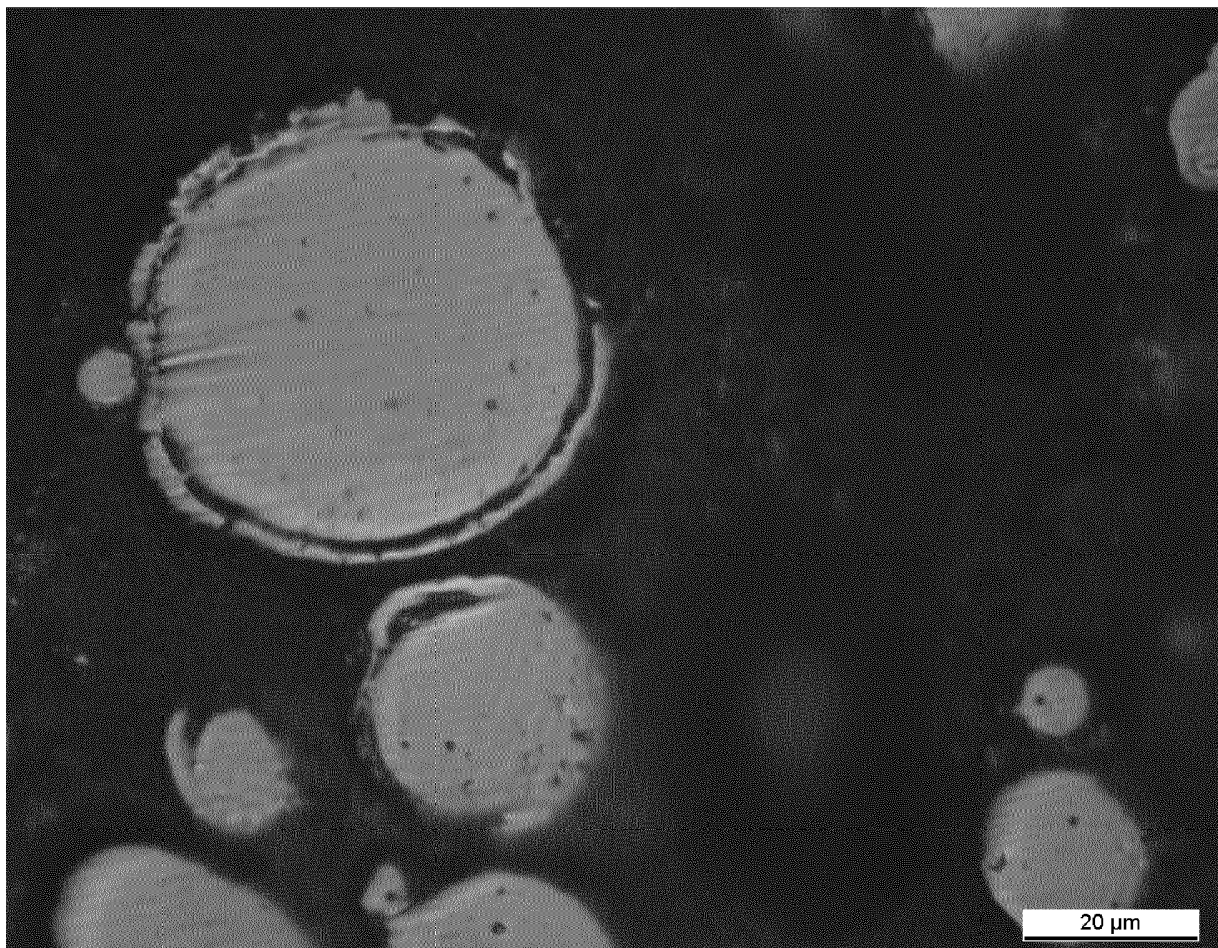
Kuvio 4



Kuvio 5



Kuvio 6



Kuvio 7

A)

B)

