Vysokoteplotní koroze vybraných žárově stříkaných povlaků vytvořených technologií HVOF - High Velocity Oxygen Fuel

Povlaky Cr₃C₂-NiCr, Cr₃C₂-CoNiCrAlY, TiMoCN-Ni (experimentální povlak), Stellite 6, NiCrBSi a Hastelloy C-276 byly aplikovány na podkladový materiál Wr.Nr. 1.4923, který je využíván v nitridovaném stavu jako účinný konstrukční materiál pro součásti energetických zařízení. Všechny zde hodnocené povlaky byly připraveny pomocí technologie žárového nástřiku HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). Článek pojednává o výsledcích testů.

KLÍČOVÁ SLOVA: vysokoteplotní koroze, HVOF, povlaky, žárové nástřiky

Ve spolupráci s finskou univerzitou TUT (Tampere University of Technology) byl proveden test vysokoteplotní koroze. Parametry testu byly navrženy tak, aby simulovaly podmínky, které se vyskytují v některých typech energetických zařízení (tepelné elektrárny, domácí krby atd.). Jako agresivní korozní prostředí byla zvolena směs solí o složení (59 % Na₂(SO)₄, 34,5 % KCI a 6,5 % NaCI) při 30% vlhkosti prostředí. Dále byly zvoleny dvě teploty 525 a 575°C. Délka testu byla v obou případech 168 hodin. Po ukončení testů byly všechny zde hodnocené povlaky analyzovány za pomoci skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a následně byla na každém vzorku provedena analýza prvkového složení (EDAX). Povlaky na bázi slitin ve zvoleném agresivním prostředí vykazovaly velice podobný korozní mechanismus. Z dosažených výsledků lze tvrdit, že některé zde hodnocené povlaky mohou nahradit stávající povrchovou ochranu u výše zmíněných součástí energetických zařízení.

Vysokoteplotní koroze je ve své podstatě koroze za přítomnosti roztavených solí. Proces takovéto koroze spočívá v ukládání solí na povrchu materiálu. Za provozních teplot jsou některé soli v kapalném skupenství nebo tvoří komplexní solné směsi za přítomnosti plynů obsahujících síru. Solné směsi tají za mnohem nižších teplot, než jednotlivé složky těchto směsí samostatně. Napadení materiálů za vniku solných směsí na jeho povrchu, nemusí být způsobeno pouze přítomností nečistot uložených v uhlí nebo oleji, ale dochází k němu také proniknutím solí na povrch materiálu například z mořské vody [1].

Vysokoteplotní koroze je v dnešní době velmi závažný problém v oblasti konstrukce energetických zařízení. V "boji" proti vysokoteplotní korozi se využívá několik různých opatření, ale lze konstatovat, že většina z nich zabraňuje vysokoteplotní korozi anebo ji omezuje pouze částečně a dočasně. Aplikace ochranných povlaků, vytvořených technologií HVOF, se proto jeví jako jedna z nejúčinnějších variant, jak ochránit součásti proti takovému napadení. Ovšem ne každý povlak se hodí pro každý typ prostředí, a proto je velmi důležité zjistit, které povlaky jsou vhodné pro konkrétní prostředí.

EXPERIMET

Povlaky byly naneseny na podkladový materiál ocel Wr.Nr. 1.4923 a aplikovány pomocí technologie žárového nástřiku HVOF zařízením TAFA JP 5000. Vzorky po nanesení solné směsi jsou na obr. 1

V dnešní době existuje několik způsobů testování vysokoteplotní koroze, ovšem jejich principy se v mnoha ohledech liší. Nejzákladnější metodou pro testování vysokoteplotní koroze je ukládání známého množství soli z nasyceného roztoku na povrch vzorků s následným měřením hmotnostních úbytků nebo přírůstků. Podmínky zde provedené zkoušky byly následující. Zkouška byla založena na nanesení určitého množství směsi solí o známém složení





Obr. 1 – Vzorky povlaků zleva před aplikací směsi solí a zprava po aplikaci směsi solí

(59 % Na₂(SO)₄, 34,5 % KCl a 6,5 % NaCl) na povrch všech zde hodnocených povlaků. Takto připravené vzorky byly umístěny na keramické destičce do autoklávu obr. 2., kde byla pomocí zařízení na vývin vlhkosti po celou dobu testu udržována 30% vlhkost prostředí. Dále byly provedeny dvě měření, z nichž každé probíhalo v časovém intervalu 168 hodin. Mimo rozdílné teploty měly zkoušky veškeré parametry identické.





Obr. 2 – Zařízení pro hodnocení odolnosti materiálů proti vysokoteplotní korozi



Obr. 3 – Povlak Hastelloy C-276 zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525°C a zprava při teplotě 575°C



Obr. 4 – Povlak Hastelloy C-276 po expozici za teploty 525 °C Obr. 5 Povlak Hastelloy C-276 po expozici za teploty 575 °C



Obr. 5 – Povlak Hastelloy C-276 po expozici za teploty 575 °C



Obr. 6 – Povlak Stellite 6 zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525°C a zprava při teplotě 575°C



Obr. 7 - Povlak Stellite 6 po expozici za teploty 525 °C



Obr. 8 - Povlak Stellite 6 po expozici za teploty 575°C



Obr. 9 - Povlak Stellite 6 po expozici za teploty 575°C



Obr. 10 – Povlak NiCrBSi zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525°C a zprava při teplotě 575°C



Obr. 11 – Povlak NiCrBSi po expozici za teploty 525°C

Teplota prvního měření byla 525°C a u druhého měření 575°C.

Následovalo vyjmutí vzorků z autoklávu a jejich zalití za studena pomocí dentakrylu. Tímto postupem nedojde ke ztrátě korozních produktů, které vznikly na povrchu vzorků v průběhu korozního testu. Poté byly vzorky rozřezány a opět zality, aby se mohlo uskutečnit metalografické pozorování v řezu všech zde hodnocených vzorků. Metalografické hodnocení proběhlo pomocí SEM. Exponované vzorky byly dále hodnoceny změnou prvkového složení. Toto hodnocení bylo provedeno pomocí prvkové analýzy EDAX. Na závěr byly veškeré výsledky analyzovány z hlediska vhodnosti jednotlivých povlaků v testovaném prostředí.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Fotografie ze skenovací elektronové mikroskopie obr. 3 ukazují strukturu v řezu povlaku Hastelloy C-276 před expozicí, dále pak po expozici při teplotě 525°C a při teplotě 575°C. Z těchto fotografií je patrný výskyt tenkého nejspíše oxidického filmu na povrchu tohoto povlaku, který vznikl v průběhu korozních testů. Dále lze z těchto fotografií usoudit, že s rostoucí teplotou roste i tloušťka oxidické vrstvy, což je patrné z obr. 4 a obr. 5. Na obr. 5 je také možné vidět, že zvýšení teploty vedlo k vzniku kompaktní oxidické vrstvy, která již pokryla celý povrch vzorku. Díky vytvoření této oxidické vrstvy došlo k zabránění průniku agresivního korozního prostředí a povlak byl touto vrstvou ochráněn po celou dobu testu.

Fotografie na Obr. 6 ukazují povlak Stellite 6 ve stavu před expozicí a po expozici v korozním prostředí při teplotě 525°C a 575°C. Na fotografiích po korozním testování je dále patrná tenká oxidická vrstva, která se ovšem vlivem teploty nikterak nezvětšila, jako v případě povlaku Hastelloy C-276. Podle výsledků EDX analýzy lze tvrdit, že ochranná oxidická vrstva na povrchu povlaku byla složena převážně z oxidů Cr, viz obr. 7. Při teplotě 575°C došlo podle výsledků EDX analýzy k průniku oxidů a zbytků solí až do vzdálenosti 150 µm pod povrch. Tyto zbytky solí a oxidů do povlaku pronikly podél splatů viz obr. 9.

Povlak NiCrBSi se v korozním prostředí směsi solí choval obdobným způsobem jako zde hodnocené slitinové povlaky Hastelloy C-276 a Stellite 6. Z fotografie na obr. 10 je ovšem vidět, že při vyšší teplotě je oxidická vrstva výrazně silnější. Podle fotografií obr. 11 je vidět mechanismus koroze, kdy docházelo k vytvoření tenké oxidické vrstvy a to především oxidů Ni na povrchu povlaku a dále docházelo k postupnému oddělování matrice povlaku od jeho povrchu. Při teplotě 575°C byla prokázána dle analýzy EDX tenká oxidická vrstva Ni a také Si. Dále došlo k růstu a zhrubnutí fáze Cr-Ni, jež vznikla důsledkem vystavení povlaku zvýšené teplotě. Zjištění se shoduje

Elektrizační soustava 2015

7. odborná konference

Strategie a investiční plány

4. - 5. června 2015, Hotel Zámek Valeč, Valeč u Hrotovic









Obr. 12 - Povlak NiCrBSi po expozici za teploty 575°C



Obr. 13 – Povlak Cr3C2-25% NiCr zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525°C a zprava při teplotě 575°C



Obr. 14 - Povlak Cr3C2-25% NiCr po expozici za teploty 525°C



Obr. 15 - Povlak Cr3C2-25% NiCr po expozici za teploty 575°C



Obr. 16 – Povlak Cr3C2-25% CoNiCrAIY zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525°C a zprava při teplotě 575°C



Obr. 17 – Povlak Cr3C2-25%CoNiCrAlY po expozici za teploty 525°C

V případě karbidických povlaků, vykazoval povlak Cr3C2-25%NiCr při teplotě expozice 525°C relativně obstojné antikorozní vlastnosti, což je patrné z obr. 13. Ovšem soustředíme-li se na teplotu 575°C, došlo u povlaku k velice rapidnímu snížení jeho tloušťky, což značí jeho výraznou degradaci. Na obr. 14 je patrná vrstva, která je složena z oxidů Cr a zbytků solí na povrchu povlaku. Mechanismem korozního napadení zde exponovaného povlaku je evidentně podle obr. 14 korozní napadení matrice a vylamování jednotlivých karbidů na povrchu povlaku. Je velice zajímavé, že u teploty expozice 525°C není toto korozní napadení tak výrazné jako u teploty expozice 575°C, což je teplota "jen" o 50°C vyšší. V současné době zatím nebyly provedeny žádné zkoušky, které by toto chování povlaku objasnily. Z tohoto důvodu by bylo v tomto výzkumu dobré pokračovat.

Karbidický povlak Cr3C2-25%CoNiCrAlY se choval velice obdobně jako předchozí zde hodnocený karbidický povlak Cr3C2-25%NiCr, kdy při teplotě expozice 525°C také nedošlo k téměř žádnému koroznímu napadení. Při teplotě expozice 575°C došlo k prudkému nárůstu rychlosti korozní reakce a destrukci téměř poloviny tloušťky povlaku obr. 16. Na obr. 17 je opět dobře viditelný mechanismus korozního poškození povlaku, kdy dochází k postupné korozi matrice a vylamování jednotlivých karbidů. Tento děj probíhá směrem od povrchu. Jak už zde bylo několikrát zmíněno, tento děj byl mnohem výraznější při teplotě expozice 575°C.

Posledním zde hodnoceným povlakem byl experimentální povlak TiMoCN-29%Ni. Testováním vysokoteplotní koroze bylo zjištěno, že tento povlak je absolutně nevhodný pro použití za vysokých teplot. Toto tvrzení se opírá o zde uvedené výsledky obr. 19. Z těchto výsledků je patrné, že při vyšších teplotách dochází k jeho totální destrukci a to je nejspíše zapříčiněno vznikem nových fází mezi jednotlivými splaty. V tomto případě se jedná o fáze Ni, které mají větší objem a při jejich vzniku tak dochází k nárůstu vnitřního napětí a následné relaxaci v podobě delaminace povlaku. Tento jev byl pozorován u obou zvolených expozičních teplot. Přesné příčiny tohoto chování povlaku jsou stále předmětem výzkumu.

ZÁVĚR

Na základě zde provedeného experimentu lze tvrdit, že povlaky vytvořené technologií žárového nástřiku HVOF mohou při vhodném výběru obstát jako ochrana funkčních povrchů součástí, které pracují za vysokých teplot v korozně-agresivním prostředí.

C) SYNECTA[®]

MODERN, CLEANER ENERGY DEVELOPMENT



2,2 GW development portfolio 1,6 mln tonnes of CO₂ reduction per year

€100 mln combined projects value

WHAT WE DO

We offer specialised in-depth services in eight key areas:

- Energy market evaluation
- Corporate strategy development
- Project economic evaluation
- Emissions reduction
- Project development & Implementation
- Financing options evaluation
- EPC works
- O&M services

Mirovicka 1817/9 182 00 Prague Czech Republic



Obr. 19 – Povlak TiMoCN-29%Ni zleva před expozicí, uprostřed po expozici při teplotě 525°C a zprava při teplotě 575°C



Obr. 18 - Povlak Cr3C2-25%CoNiCrAlY po expozici za teploty 575°C



Obr. 20 - Povlak TiMoCN-29%Ni po expozici za teploty 525°C



Obr. 21 - Povlak TiMoCN-29%Ni po expozici za teploty 575°C

- Bylo prokázáno, že schopnost povlaku ochránit podkladový materiál klesá s rostoucí teplotou prostředí.
- Ze získaných výsledků vyplývá, že karbidické povlaky vykazují horší ochranné vlastnosti v porovnání se slitinovými povlaky ve zde zvoleném korozním prostředí.
- U karbidických povlaků byl pozorován mechanizmus korozního poškození, přičemž dochází k degradaci matrice a následnému uvolňování jednotlivých karbidů na povrchu povlaku. Bylo zjištěno, že tato degradace karbidických povlaků je silně závislá na expoziční teplotě. Z uvedených výsledků je jasně zřetelné, že pouhým navýšením teploty o 50°C došlo k diametrálně odlišné rychlosti degradace povlaku korozí.
- Nejlepší ochrana proti vysokoteplotní korozi ze všech zde hodnocených povlaků vykazoval Hastelloy C-276.

LITERATURA

- KHANNA, A.S.: High Temperature oxidation and Corrosion, Delhi: ASM International, 2002. ISBN 0-87170-762-4
- [2] SCHUBERT, J., SMAZALOVÁ, E., HOUDKOVÁ, Š., ČESÁNEK, Z., PRANTNEROVÁ, M.; Standard Remelting Methods of Thermally Sprayed NiCrBSi based Coatings, In: Metal 2014 Conference proceedings, 21. - 23. 5. 2014, Brno, ČR, pp. 137, ISBN 978-80-87294-52-9.

Zdeněk Česánek, Jan Schubert, Šárka Houdková, Michaela Prantnerová, VZÚ Plzeň s.r.o.

High-temperature corrosion of selected thermally sprayed coatings produced by HVOF - High Velocity Oxygen Fuel technology

Cr3C2-NiCr, Cr3C2-CoNiCrAlY, TiMoCN-Ni (experimental coating), Stellite 6, NiCrBSi and Hastelloy C-276 coatings were applied to Wr.Nr. 1.4923 primer, used in its nitride state as an effective construction material for parts of energy equipment. All the coatings tested here were prepared with the aid of HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) thermal spray technology. The article deals with the test results.

Высокотемпературные коррозии отдельных жаровых напылений, созданных технологией HVOF - High Velocity Oxygen Fuel

Покрытия Cr3C2-NiCr, Cr3C2-CoNiCrAIY, TiMoCN-Ni (экспериментальное покрытие), Stellite 6, NiCrBSi и Hastelloy C-276 были нанесены на подкладочный материал Wr.Nr. 1.4923, котрый используется в нитридном состоянии в качестве эффективного конструкционного материала для составных частей энергетического оборудования. Все оцениваемые здесь плёнки и покрытия были изготовлены при помощи технологии жарового напыления HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). Статья рассказывает о результатах тестов.