

VÝVOJ A VLASTNOSTI TERMÁLNÍCH METALICKÝCH NÁSTŘIKŮ K PRODLOUŽENÍ ŽIVOTNOSTI KOMPONENT SPALOVEN, TEPLÁREN A ENERGETICKÝCH CELKŮ

DEVELOPMENT AND CHARACTERISTICS OF THERMAL METALLIC SPRAYS TO EXTEND THE LIFE OF THE COMPONENTS OF COMBUSTION PLANTS, HEATING PLANTS AND ENERGY UNITS

Jiří Janovec, Jakub Horváth a Michal Junek

Ústav materiálového inženýrství, Strojní fakulta ČVUT v Praze

Abstrakt

V příštích deseti letech musí Česká republika provést zásadní změny v oblasti nakládání s odpady, dodávek tepla a výroby elektřiny. Emisní povolenky i očekávaná uhlíková daň, vyplývající z členství České republiky v EU nutí tlumení skládek a spalování hnědého uhlí. Značná část zařízení, která splňují zákonné limity nebo výjimky z nich, je na konci své technické životnosti. Prodloužení životnosti termálními nástřiky je ekonomicky výhodnou variantou.

Príspevek se zabývá vývojem optimálního složení nástřikového materiálu při použití osvědčené technologie vysokorychlostních nástřiků MetalSpray (HVTS), která zajišťuje ochranu spalovacích komor a povrchů pro výměnu tepla spaloven komunálního odpadu a tepláren. Cílem je snaha snížit náklady nástřikování, to vede k modifikaci chemického složení nástřikových povlaků snižováním obsahu drahých legur.

Abstract

In the next ten years, the Czech Republic must make major changes in waste management, heat supply and electricity generation. Emission allowances as well as the expected carbon tax resulting from the Czech Republic's membership in the EU force the control of landfills and the burning of brown coal. Much of the equipment that meets the legal limits or exceptions is at the end of its technical life. Extending the lifetime of thermal spraying is an economically advantageous option.

The paper deals with the development of optimal composition of the spraying material using the proven high-speed spraying technology MetalSpray (HVTS), which provides protection of combustion chambers and surfaces for heat exchange of municipal waste incineration plants and heating plants. The aim is to reduce the cost of spraying, which leads to modification of the chemical composition of the spray coatings by reducing the content of expensive alloys.

Úvod

V roce 2017 jsem prezentoval [1] výsledky porovnání kvality 7 žárových nástřiků v laboratorních EPRI (Electric Power Research Institute, USA). Byly porovnány NiCr nástřiky firem IGS (Integrated Global Services) nástřiky firem AMSTAR. Hodnoceny byly korozní úbytky a mikrostrukturální změny na kotelních membránových stěnách po 38 000 hodinách provozu v uhelné elektrárně Duke Energy [1].

Ke korozním úbytkům dochází v místech, kde se vyskytují z paliva prvky síra, sodík, vanad a draslík. Jejich oxidací při spalování vzniklé oxidy se usazují na povrchu trubek a vznikají působením SO₂ pyrosulfidy Na₂S₂O₇ a K₂S₂O₇ [2]. Tyto eutektické soli mají nízké teploty tání (pod 427 °C), u vanadových sloučenin kolem 537 °C. U popelových či struskových nánosů je dosažení těchto teplot možné za probíhající intenzivní koroze.

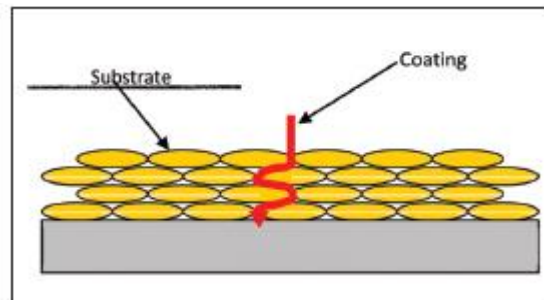
V prostředí spaloven dochází dále vlivem chloridových sloučenin k tvorbě agresivnějšího FeCl₃. Nově byl vyvinut žárový NiCrMoW. Ten především díky vyššímu obsahu Mo má vý-

razně vyšší ekvivalent PRE odolnosti pittingové – bodové korozi proti Cl aniontům. Legující prvky jako jsou uvedené Mo, W a případně Ti nemohou tvořit pasivační filmy typu Cr_2O_3 . Tyto prvky vytváří především intermetalické fáze, či karbidy, vedoucí ke zvýšení žárovevnosti a erozivní odolnosti povlaků.

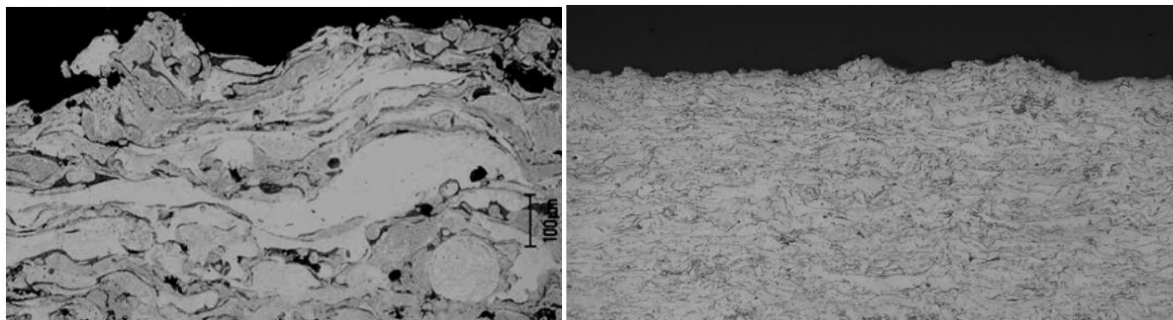
Podstata bariérového mechanismu nástřiků

Kvalitu povlakového nástřiku určuje jeho odolnost proti prostupování koroze, tj. schopnost vytvoření kompaktních pasivačních bariér a tím zabránění koroznímu rozpouštění povlaku a ocelového podkladu oxidací, redukcí a sulfatací.

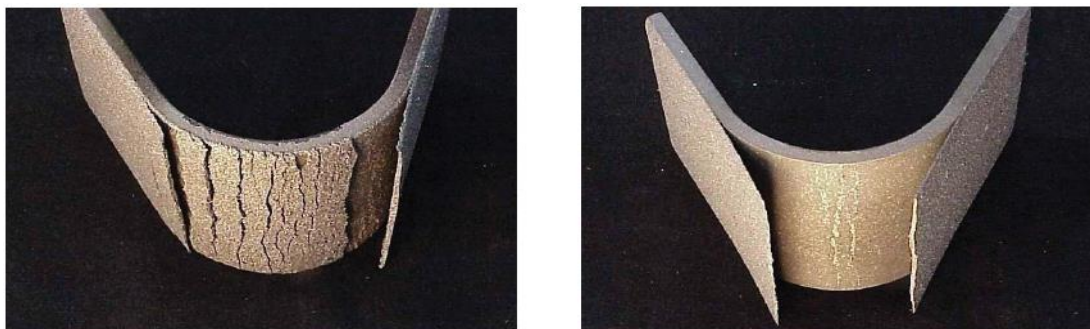
Obr. 1 ukazuje schéma propustnosti povlaků. Odolnost proti pronikání koroze závisí především na označené cestě průniku rozhraními částic povlaku. S délkou cesty odolnost proti korozi stoupá.



Obr. 1: Schéma propustnosti povlaků



Obr. 2: Nástřik materiálem IGS 5-450 [2]: a) malé rychlosti rozprašovacího vzduchu, b) velké rychlosti rozprašovacího vzduchu



Obr. 3: Ohybová zkouška kompaktního a křehkého nástřiku [3]

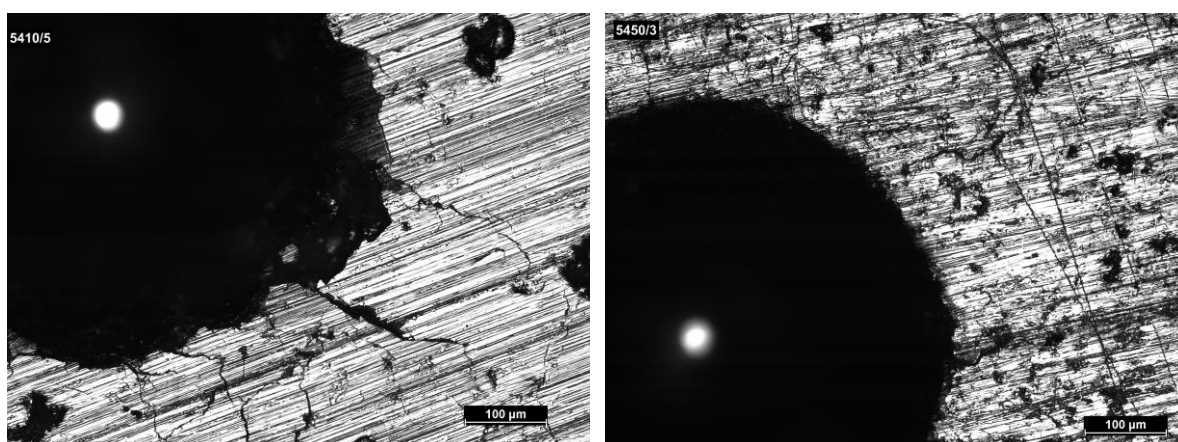
Lepším řešením ke zvýšení délky cesty korozních zplodin, než je nárůst tloušťky povlaku, je zjemnění mikrostruktury povlaku. Ztenčování či postupné odlupování povlaku je jen zřídka důvodem selhání bariérové ochrany povlaku. Většina selhání povlaků tkví v korozi podkladové oceli.

Obr. 2 ukazuje zjemnění nástřikového povlaku použitím sonické trysky, když vysoká rychlost rozprašovacího vzduchu vede ke zvýšení úrovně atomizace a tím i ke zjemnění mikrostruktury.

Velmi jednoduchou zkouškou kompaktnosti a jemnozrnosti nástřikového povlaku je zkouška ohybem, dokumentovaná na obr. 3.

Firma Stoody AN ESAB Brand dokumentuje [3] výsledky ohybové zkoušky na 150° ohybu nástřiku TermaSpray 1334 tloušťky 0,050 inch (1,25 mm) naneseného na ocelovou desku tloušťky 4,8 mm.

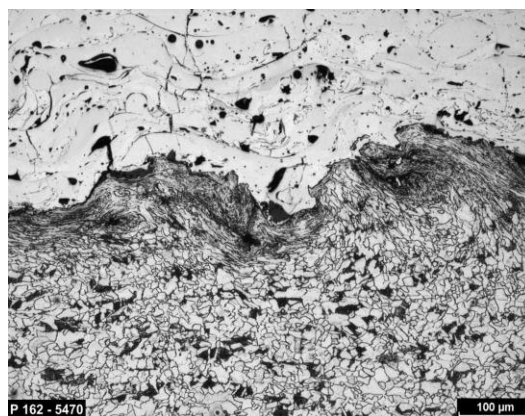
Citlivější zkušební metodou, hodnotící náchylnost žárového nástřiku k praskavosti mezičásticového rozhraní je zkouška Martensovy tvrdosti či Mercedes Test. Ty jsou definovány pro Vickersovu, Berkovichovu, a nebo Rockvellou geometrii indentoru v návaznosti na původní univerzální zkoušky tvrdosti [4] a na Rockwellovu zkoušku při předtížení 98,1 N s dotížením na 1471N [5] (dle ČSN EN ISO 6508-1). Umožňují i kvantifikovat množství vzniklých mikrotrhlinek, jak je zřejmé z obr. 4 [6].



Obr. 4: Výsledky Mercedes testu: a) hrubozrnější nástřik IGS 5410, b) jemnozrný nástřik IGS 5450

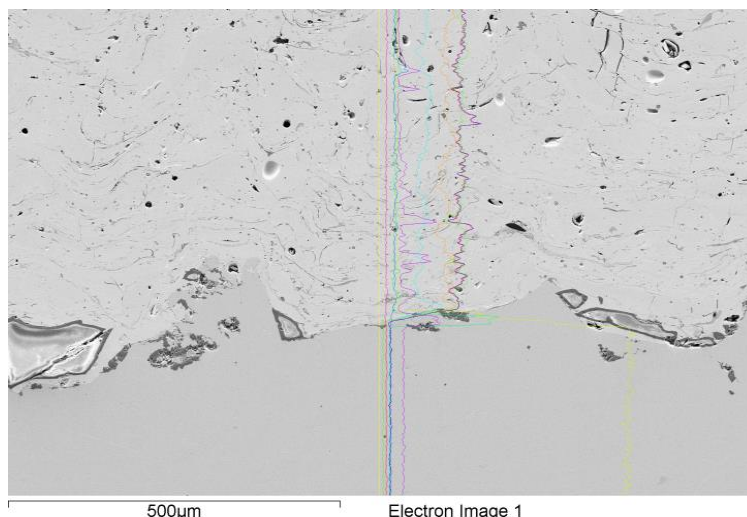
Metalurgické faktory odolnosti nástřiků

Mezičásticové povrchy NiCr nástřiků jsou tvořeny ochrannými filmy oxidu chromitého. Tyto se tvoří oxidačním procesem při nástřiku a vytváří účinnou pasivační bariéru proti sulfidaci niklu. V prostředí silné korozní agresivity by obsahy Cr neměly klesnout pod 30 %. Z hlediska PRE (pitting resistance equivalent) výrazně zvyšuje korozní odolnost Cl aniontům dále Mo. Oba tyto prvky však jako feritotvorné a karbidotvorné snižují plasticitu nástřiků, což musí být eliminováno niklem. Tím bohužel nástřiky patří mezi drahé superslitiny.



Obr. 5: Rozhraní nástřiku a nízkolegované oceli

Mechanismus vzniku přilnavosti k základnímu materiálu, tj. kvalitu adheze nástřiku k podkladu určuje krystalizačně mechanický proces. Dochází k lokálnímu natavení povrchu mikroobjemů podkladové oceli a při následné solidifikaci – tunutí, vlivem rozdílných hodnot součinitelů tepelné roztažnosti mezi nástřikem a uhlíkovou ocelí i k plastické deformaci povrchu méně pevné oceli. Plastizaci povrchu podkladu ovlivňuje i předchozí korundové otryskávání – viz obr. 5. U obou druhů nástřiků se objevují v oblasti adhezního spoje částicové či plenovité lamelární oxidy, později identifikované metodou EDS jako oxidy hliníku a křemíku.



Obr. 6: Průběh chemického složení nástřikem

Mikrochemickou liniíovou analýzou byla proměřena koncentrace prvků od vnějšího povrchu nástřiku přes rozhraní do základního materiálu. Linie byla vedena buď přes homogenní rozhraní nebo přes vyloučenou částici na rozhraní. Analyzovány byly prvky Mo, Cr, Fe, Ni, Al, Si, P, S, O a C. Na rozhraní mezi nástřikem a podkladovou ocelí je zřejmý výskyt oxidických blán či částic, oxidů Al a Si. V případě větších oblých částic jde především o oxidy hliníku, u drobnějších podélných částic o oxidy křemíku. Jde o produkty oxidace základní oceli v procesu nástřiku, patrně i důsledek korundového otryskávání. Nahodilost průběhu uhlíku, i přes nepřesnost měření jeho koncentrace, souvisí s možností tvorby cementitu při solidifikačním procesu na rozhraní, či tvorby karbidů během nástřiku.

Závěr

Vývoj ekonomicky přijatelnějších NiCr nebo NiCrMoWTi nástřiků musí respektovat popsané fyzikální a metalurgické mechanismy pasivačních barier proti korozi podkladové nízkouhlíkové oceli.

Při aplikaci dvouhořákových nástřiků lze pro korozně méně agresivní prostředí použít jako druhé i trubičkové dráty Hastelloy C 276 či nízkolegované oceli. Nabízený sortiment přídatných trubičkových drátů například pro navařování žárovevných korozně, abrazivně či erozivně odolných ocelí je bohatý. Proto lze volit řadu mixových alternativ tak, aby exponované vzorky po vyhodnocení popsanými experimentálními metodami umožnily optimalizaci navrhovaného přídatného drátu.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl jako součást Projektu TAČR TH04020487 „Vývoj a ověření sonického termálního metalického nástřiku k prodloužení životnosti komponent spaloven, tepláren a energetických celků za jejich plánovanou životnost“.

Literatura

- [1] Janovec, J., Horváth, J., Junek, M. (2017): Zvyšování životnosti uhelných elektráren a spaloven užitím NiCr žárových nástřiků. *Sborník 12. konference Zvyšování životnosti komponent energetických zařízení v elektrárnách*, Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Srní. ISBN 978-80-261-0741-5
- [2] Hall, I., Spálenka, D. (2016): *NiCr povlaky na nižších úrovních spalovací komory (agresivní prostředí síry a vanadu)*. All for Power, pp. 54-57. ISSN 1802-8535
- [3] ESAB (2015): *Stoody ThermaSpray 1334 Safety Data Sheet*. ESAB.
- [4] DIN (1997): *DIN 50359, Universal Hardness Testing of Metallic Materials – Test Method*. DIN.
- [5] ČNI (2015): *ČSN EN ISO 6508-1: Kovové materiály – Zkouška tvrdosti podle Rockwella*. Český normalizační institut, Praha.
- [6] Janovec, J., Junek, M., Horváth, J. (2017): *Kvalita nástřikové vrstvy IGS a její použití na energetických jednotkách*. Prezentace na konferenci Energetika 2017, Řež.

