

# Plasma spuitlagen voor toepassing onder hoge temperaturomstandigheden

**Citation for published version (APA):**

Houben, J. M. (1985). Plasma spuitlagen voor toepassing onder hoge temperaturomstandigheden. *Constructeur*, 24(5), 38-48.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1985

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# Plasma spuitlagen voor toepassing onder hoge temperaturomstandigheden

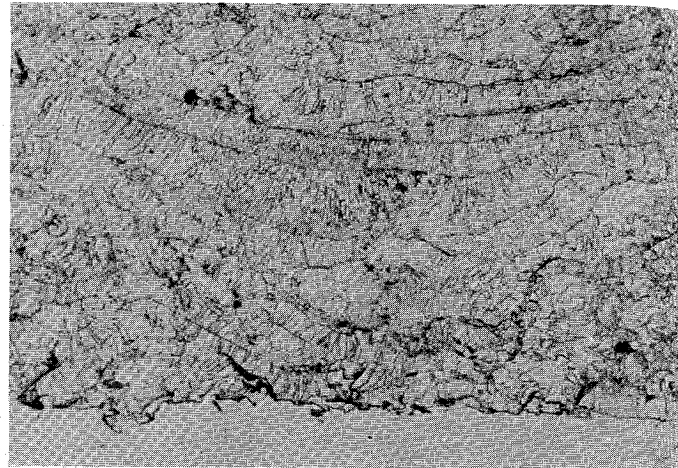
Plasmaspuiten is een techniek voor het opbrengen van deklagen. Hierbij wordt het aan te brengen materiaal via een plasmajet verhit, versneld en naar het te bedekken oppervlak getransporteerd.

Op dit oppervlak wordt de coating deeltje voor deeltje ( $10^6$  per seconde) opgebouwd. Door het handhaven van een afstand tussen toorts en substraat wordt een specifieke eigenschap van dit procédé geïntroduceerd: alhoewel het plasma een hoge temperatuur en een hoog warmteoverdrachtsvermogen bezit, wordt door de te overbruggen afstand het substraat, indien men dit wenst, niet sterk in temperatuur verhoogd, zoals bij voorbeeld wel het geval is bij oplossen.

Door deze eigenschap ontstaat de mogelijkheid om exotische deklaagsubstraatcombinaties te vervaardigen. De hoge temperatuur van het plasma stelt ons in staat om vrijwel elk materiaal dat niet te instabiel is, aan te brengen op een ondergrond. In de werktuigbouwkunde is staal het meest voorkomende substraat, maar ook andere dragermaterialen, zelfs hout, kunnen bedekt worden met een coating van keramiek of metaal. De snelheid van opbrengen ligt in de orde van 2-10 kg per uur. Deze productiesnelheid, gekoppeld aan de mogelijkheid om werkstukken met een gecompliceerde vorm of grote afmeting, van een coating te voorzien maakt de techniek van het plasmaspuiten uitermate interessant voor allerhande industriële toepassingen. In dit artikel zullen enkele coatings besproken worden. Deels putten we hierbij uit literatuurdocumentatie en deels uit eigen onderzoek. Zie figuur 1 voor een schematische opzet van het plasmaspuiten en figuur 2 voor een karakteristieke structuurfoto van een goed gespoten deklaag.

## Coatings in een straalmotor

Als toepassingsvoorbeeld van verschillende deklagen voor gebruik bij verhoogde temperatuur, zal een straalmotor uit een-verkeers-

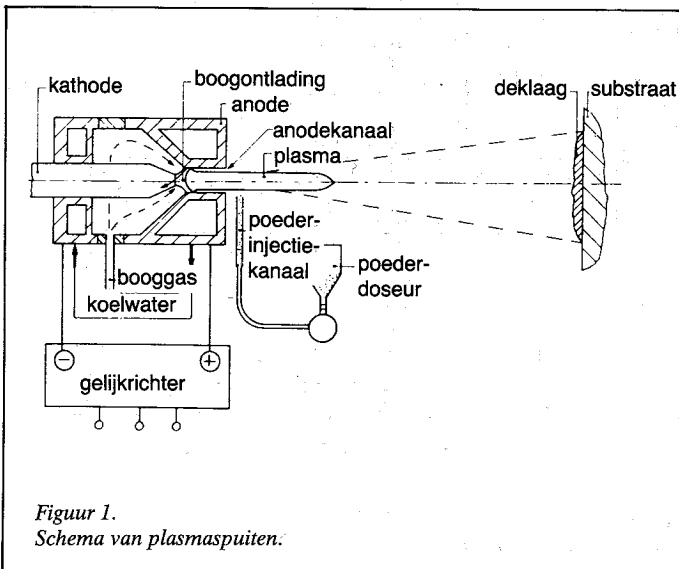


Figuur 2.  
Structuur van een plasmagespoten molybdeenlaag. (1582)  $V=485\times$

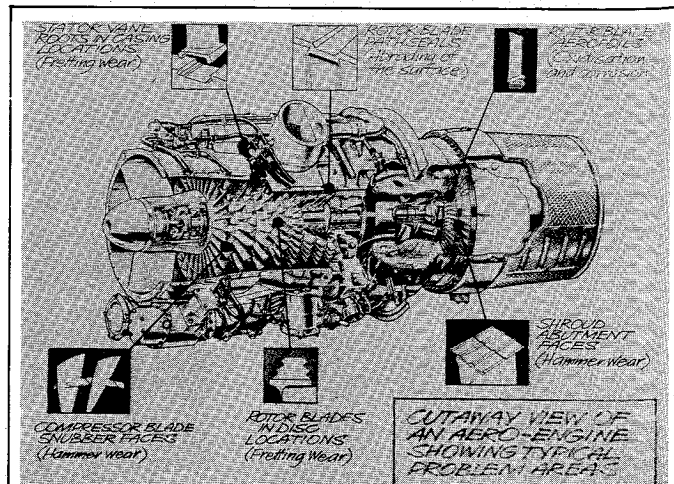
vliegtuig nader bekeken worden. Een straalmotor is opgebouwd uit de hoofdelementen: compressor, verbrandingskamer en turbine. Bij de constructie van deze drie hoofdonderdelen wordt gebruik gemaakt van thermische spuittechnieken.

## De compressor

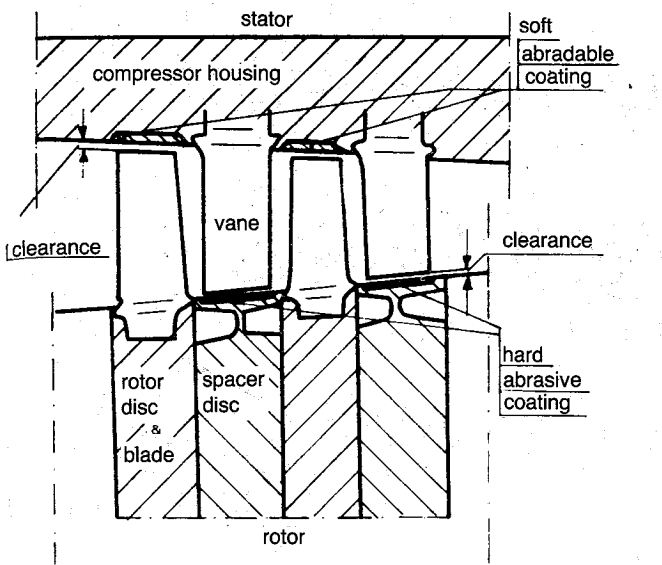
Figuur 3 toont de constructie van een straalmotor [1]. Aan de compressorzijde zijn de temperaturen nog relatief laag. De materiaalt temperatuur blijft beneden  $600^{\circ}\text{C}$ . Omdat de uitzettingscoëfficiënten van de bouwmaterialen voor stator, rotor, leid- en loopschoepen verschillen, zal er principieel speling moeten bestaan



Figuur 1.  
Schema van plasmaspuiten.



Figuur 3.  
Constructie van een straalmotor met locatie van opgespoten lagen.



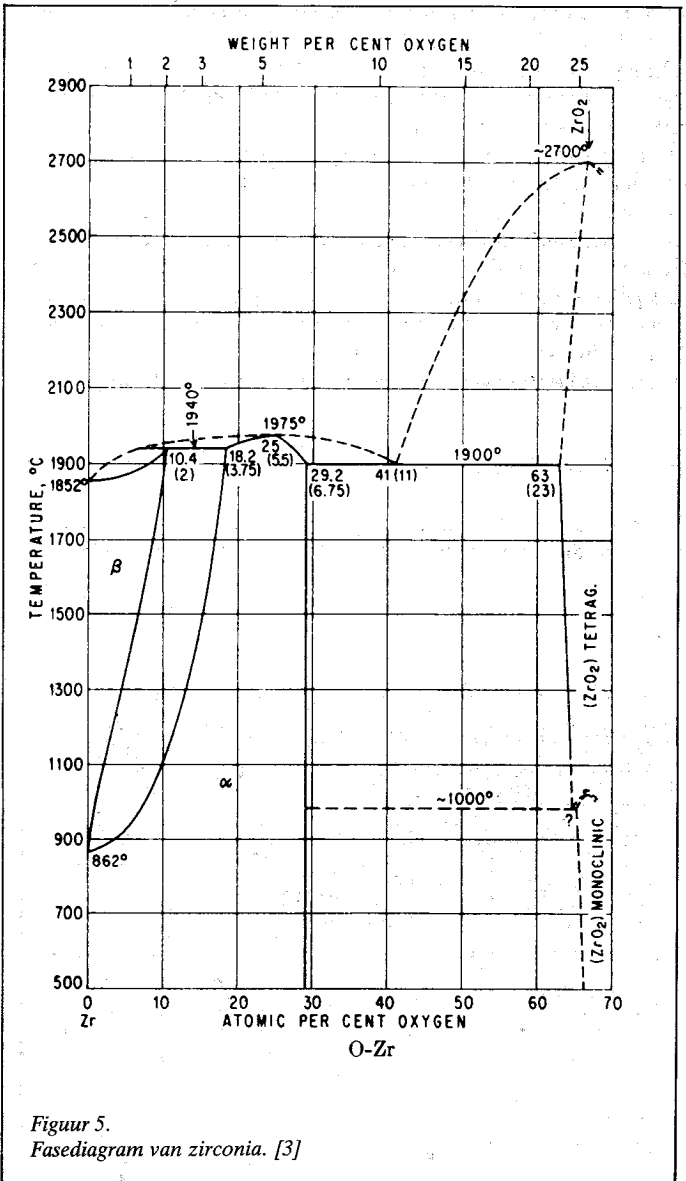
Figuur 4. Schema van een compressor met zijn afdichtingen tussen roterende en stilstaande delen. [2]

Een deklaag-substraatcombinatie voor de verbrandingskamer moet vooral weerstand bieden aan de hoge temperatuur ( $t_{mat} = 900^{\circ}\text{C}$ ) onder oxiderende omstandigheden. De levensduur van een dergelijke coating dient meer dan 1000 uur te bedragen. De weerstand is te karakteriseren met oxidatiebestendigheid en warmte-isolerend vermogen ten opzichte van het onderliggende constructiemateriaal. De mechanische compatibiliteit van deklaag en substraat is bij hoge temperatuur gebruik minstens zo belangrijk als oxidatiebestendigheid of warmte-isolerende eigenschappen. De combinatie moet zonder probleem grote variaties binnen het temperatuurtraject tot  $900^{\circ}\text{C}$  meerdere malen kunnen overbruggen in verband met wisselende bedrijfsomstandigheden. Als deklaag wordt toegepast een met 20 %  $\text{MgO}$  gestabiliseerd  $\text{ZrO}_2$  onder de naam magnesiumzirkonaat. Dit materiaal wordt gespoten op een tussenlaag van het type  $\text{MCrAlY}$ , waarbij M staat voor Ni, Co of CoNi. Aldus ontstaat een gewenste combinatie van deklaageigenschappen. Het zirconia is een oxide met een relatief hoge uitzettingscoëfficiënt en een laag warmtegeleidingsvermogen. De hoge uitzettingscoëfficiënt behoedt de deklaag voor afspringen van het substraat als gevolg van thermisch geïnduceerde spanningen bij temperatuurwisselingen. De  $\text{MCrAlY}$  onderlaag zorgt voor hechting naar het substraat- en deklaagmateriaal en biedt tevens de nodige oxidatie- en corrosieweerstand. Het zirconiumoxide vormt geen weerstand tegen zuurstofdiffusie naar het

tussen de schoeptoppen en de stator of rotor. Het volumetrisch rendement en de veiligheid van gasturbines zijn sterk afhankelijk van de spleetbreedte tussen stilstaande en bewegende delen. Deze spleten worden zowel bij nieuwbouw als bij periodieke revisie gereguleerd met behulp van opgespoten lagen. Figuur 4, [2], toont schematisch de opbouw van de compressor en de locatie van de aangebrachte spuitlagen. De afdichtingen op de rotor worden gekenmerkt door hun hardheid en abrasiebestendigheid, gecombineerd met warmte-isolerend vermogen. De rotor mag eigenlijk niet onderhevig zijn aan slijtage om tijdens het bedrijf de balancering blijvend te waarborgen. Vandaar dat de rotor slijtvast uitgevoerd wordt. De tips van de leidschoepen worden door de rotoras als het ware op maat geslepen. De uitzetting van de rotor dient zoveel mogelijk beperkt te worden om de spleet tussen de leidschoepen en de rotor zo klein mogelijk te kunnen houden. Vandaar dat de slijtvaste rotorcoating tevens warmte-isolerende eigenschappen bezit.

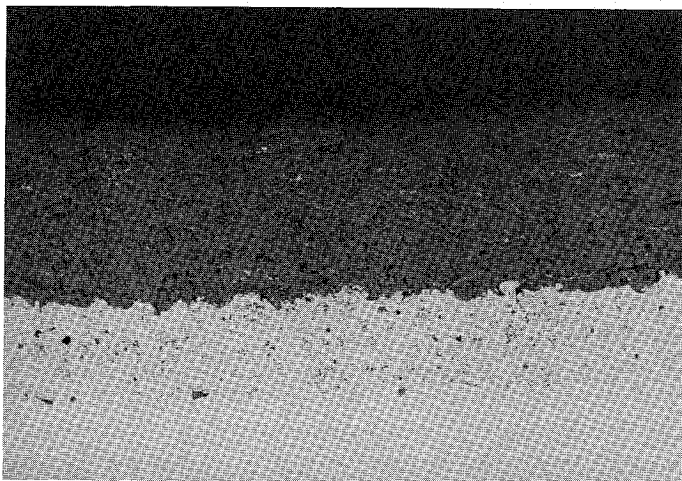
De materiaaltemperatuur ligt beneden  $600^{\circ}\text{C}$ . Een zekere erosievastheid ten aanzien van de langstrijkende lucht is gewenst. Eveneens dient de coating corrosiebestendigheid te bezitten. Als materiaal voor deze coating komt in aanmerking gestabiliseerd aluminiumoxide. Het kan zowel met een verbrandingsproces als met een plasmaspuit aangebracht worden. Alumina biedt een ideale combinatie van de gewenste eigenschappen voor de rotorafdichtingsvlakken. Het is relatief goedkoop en zonder veel problemen uitstekend verspuitbaar, zeker met behulp van een plasma-toorts.

Het opgespoten materiaal op de statorvlakken is, in tegenstelling tot het materiaal op de rotorafdichtvlakken, plastisch goed vervormbaar. Hiervoor wordt gebruikt een composit van 75 % (gewichtprocent) nikkel om een kern van 25 % koolstof. De loopschoepen slijpen bij uitzetting met hun uiteinden een spoor in dit zachte materiaal zonder zelf afgesleten te worden. Aldus ontstaat de minimaal gewenste spleetbreedte tussen stator en loopschoepen. De genoemde afdichtingen moeten bij periodieke revisie van de motoren vernieuwd worden om een optimale bedrijfstoestand te garanderen. De lagen worden dan chemisch gestript en volledig opnieuw aangebracht. Thermisch gespoten coatings bieden de juiste flexibiliteit ten aanzien van verwijderbaarheid en aanbrengmethoden.



Figuur 5. Fasediagram van zirconia. [3]

# Plasma spuitlagen voor toepassing onder hoge temperaturomstandigheden

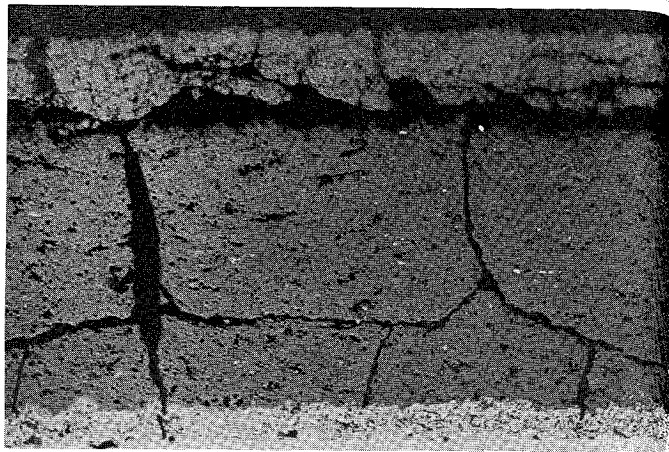
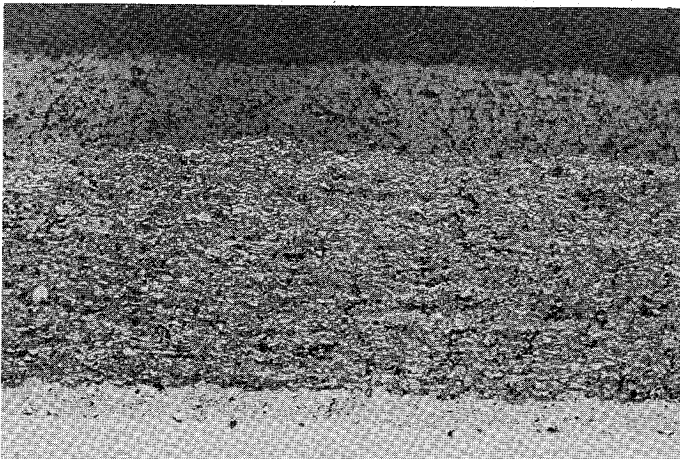


**Figuur 6.**  
Zirconia thermal barrier coating. [4]  
(2285)  $V = 85\times$

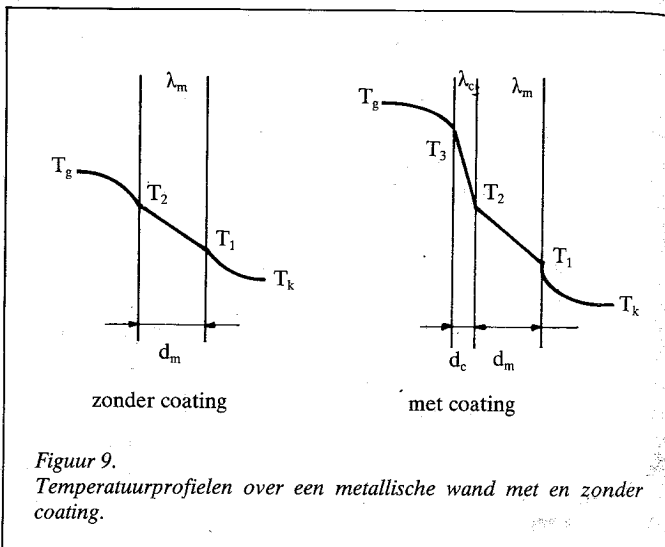
substraat door zijn brede samenstellingsgebied ten aanzien van het zuurstofgehalte, zie figuur 5 [3]. Het oxidatiebestendige tussenlaagje van MCrAlY neemt door de vorming van een dun (voornamelijk  $Al_2O_3$ ) huidje de taak van zuurstofdiffusieweerstand voor zijn rekening. Zie figuur 6 [4] voor een thermal barrier coating van zirconia met een tussenlaag van NiCrAlY. Figuur 7 [5] laat zien dat het eveneens mogelijk is om cermet te produceren met behulp van de plasmatoots. Een cermet van zirconia is echter niet aanbevelenswaardig omdat het zirconia functioneert als zuurstofzeef waardoor de metallische elementen van het cermet volledig geoxideerd raken. De oxidatie stopt ter plaatse van de MCrAlY tussenlaag, zie figuur 8 [5].

Het loont de moeite om aan het aspect van de warmteïsoleerende

**Figuur 7.**  
(1769)  $V = 85\times$  Cermet van zirconia met NiCrAlY. [5]



**Figuur 8.**  
(1804)  $V = 85\times$  Oxidatie van het metallische bestanddeel in het zirconia NiCrAlY cermet. [5]



**Figuur 9.**  
Temperatuurprofielen over een metallische wand met en zonder coating.

werking van een coating nader aandacht te schenken, omdat van industriële processen bij verhoogde temperatuur het rendement verbeterd of de materiaalkeuze flexibeler gemaakt kan worden, door gebruik van een thermal barriercoating.

De warmtestroomdichtheden door een metallische vlakke wand met en zonder coating worden beschreven met behulp van Newton en Fourier (figuur 9).

Voor de wand zonder deklaag geldt voor stationair warmte transport:

$$q^* = \alpha_g (T_g - T_2)^* = \frac{(T_g - T_2)^*}{1/\alpha_g} = \frac{(T_g - T_2)^*}{R_g} \left[ \frac{W}{m^2} \right] \quad (1)^*$$

$$= \lambda_m (T_2 - T_1)^*/d_m = \frac{(T_2 - T_1)^*}{d_m/\lambda_m} = \frac{(T_2 - T_1)^*}{R_m} \quad (2)^*$$

$$= \alpha_k (T_1 - T_k)^* = \frac{(T_1 - T_k)^*}{1/\alpha_k} = \frac{(T_1 - T_k)^*}{R_k} \quad (3)^*$$

Na eliminatie van  $T_2$  en  $T_1$  uit bovenstaande vergelijkingen geldt tevens:

$$q^* = \frac{(T_g - T_k)^*}{\frac{d_m}{\lambda_m} + \frac{1}{\alpha_g} + \frac{1}{\alpha_k}} = \frac{(T_g - T_k)^*}{R_m + R_g + R_k} \quad (4)^*$$

Voor de wand met een deklaag geldt:

$$q = \alpha_g (T_g - T_3) = \frac{T_g - T_3}{1/\alpha_g} = \frac{T_g - T_3}{R_g} \quad (1)$$

$$= \lambda_c (T_3 - T_2)/d_c = \frac{T_3 - T_2}{d_c/\lambda_c} = \frac{T_3 - T_2}{R_c} \quad (2)$$

$$= \lambda_m (T_2 - T_1)/d_m = \frac{T_2 - T_1}{d_m/\lambda_m} = \frac{T_2 - T_1}{R_m} \quad (3)$$

$$= \alpha_k (T_1 - T_k) = \frac{T_1 - T_k}{1/\alpha_k} = \frac{T_1 - T_k}{R_k} \quad (4)$$

Na eliminatie van  $T_3$ ,  $T_2$  en  $T_1$ , geldt tevens:

$$q = \frac{T_g - T_k}{\frac{1}{\alpha_g} + \frac{1}{\alpha_k} + \frac{d_m}{\lambda_m} + \frac{d_c}{\lambda_c}} = \frac{T_g - T_k}{R_g + R_k + R_m + R_c} \quad (5)$$

Symbolen:

- $T_g$  gasttemperatuur buiten de grenslaag
- $T_k$  koelmediumtemperatuur buiten de grenslaag
- $T_1, T_2, T_3$  materiaaltemperaturen, zie fig. 9
- $\lambda_m$  warmtegeleidingscoëfficiënt van het metaal
- $\lambda_c$  warmtegeleidingscoëfficiënt van de coating
- $d_m$  metaalwanddikte
- $d_c$  coatingdikte
- $R$  thermische weerstand
- $q$  warmtestroomdichtheid in  $Wm^{-2}$
- $*$  verwijst naar grootheden van de ongecoate wand

De verhouding van de warmtestroomdichtheden door de wand met en zonder coating volgt uit (4)\* en (5).

$$\frac{q}{q^*} = \frac{T_g - T_k}{R_g + R_k + R_m + R_c} \cdot \frac{R_m + R_g + R_k}{(T_g - T_k)^*}$$

Het effect van de coating kan nu bij de volgende gedachtenexperimenten fysisch toegelicht worden.

- a. Indien de warmtestroomdichtheden gelijk verondersteld worden, is

$$\frac{q}{q^*} = 1 \text{ en moet dus } \frac{T_g - T_k}{(T_g - T_k)^*} > 1.$$

Dat wil zeggen bij gelijke warmtestroomdichtheid kan bij de gecoate wand de gasttemperatuur verhoogd, of de koelmediumtemperatuur verlaagd worden.

- b. Indien  $T_g - T_k = (T_g - T_k)^*$ , dan moet  $\frac{q}{q^*} < 1$ ,

dat wil zeggen de warmtestroomdichtheid bij de gecoate wand is kleiner bij gelijke procesomstandigheden.

Het is de taak van de constructeur het gewenste optimum met betrekking tot de bedrijfsomstandigheden te vinden. Duidelijk is, dat zowel door het experiment onder a. als onder b. het rendement van de installatie toeneemt door gebruik van een thermal barrier coating.

Het metallische materiaal vormt de limiterende factor in het toepassen van steeds hogere procestemperaturen. De optimalisering van de constructie zou kunnen geschieden door het bepalen van een maximale bedrijfstemperatuur waaraan het metallische materiaal blootgesteld mag worden.

Stel deze voor de bedekte en onbedekte wand gelijk aan  $T_{met}$  dan geldt:

$$T_2^* = T_2 = T_{met}$$

Uit vergelijking (1)\* volgt na invoering van  $T_{met}$ :

$$q^* = \alpha_g (T_g - T_{met})^* \quad (7)$$

Uit vergelijking (1) en (2) volgt na invoering van  $T_{met}$ :

$$q = \frac{\alpha_g \lambda_c}{d_c \alpha_g + \lambda_c} \cdot (T_g - T_{met}) \quad (8)$$

- c. De verhouding van de warmtestroomdichtheden bij een voorgeschreven maximale metaaltemperatuur  $T_{met}$  bedraagt dan:

$$\frac{q}{q^*} = \frac{\lambda_c}{d_c \alpha_g + \lambda_c} \cdot \frac{(T_g - T_{met})}{(T_g - T_{met})^*} \quad (9)$$

Stel nu tevens in gedachten het tweede quotiënt in vergelijking (9) gelijk aan 1, dan reduceert (9) tot

$$\frac{q}{q^*} = \frac{\lambda_c}{d_c \alpha_g + \lambda_c} \text{ of: } \frac{q}{q^*} = \frac{1}{R_c \alpha_g + 1} \quad (10)$$

Aan de hand van een numerieke uitwerking van (10) kan de effectiviteit van het gebruik van een warmte-isolerende coating toegelicht worden.

Stel de coating bestaat uit 0.5 mm gestabiliseerd zirconia met  $\lambda_c = 1 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , dan is de thermische weerstand

$$R_c = \frac{d_c}{\lambda_c} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{1} = 0,5 \cdot 10^{-3} \frac{m^2 K}{W}$$

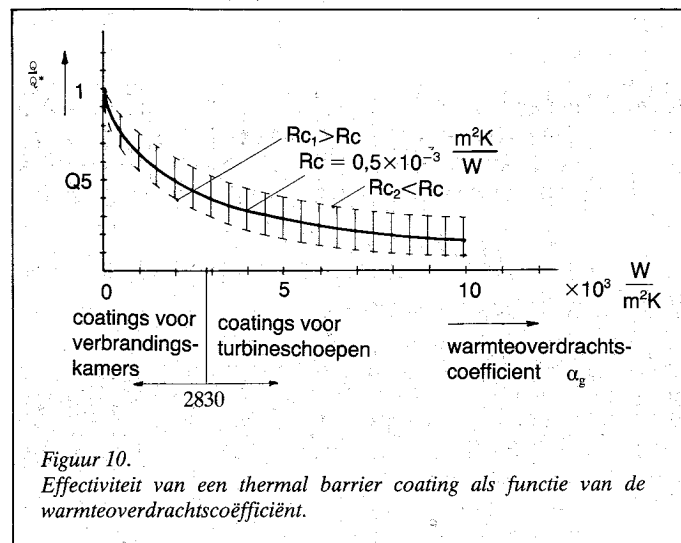
Vergelijking (10) wordt dan:  $\frac{q}{q^*} = \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-3} \alpha_g + 1} \quad (11)$

De effectiviteit  $\frac{q}{q^*}$  is dus uit te drukken als een functie van de warmteoverdrachtscoëfficiënt aan de warme zijde van het systeem: Numeriek:  $\alpha_g$  in  $W/m^2 K$  (fig. 10):

$\alpha_g$  0 1000 2000 3000 4000 5000 6000 7000 8000 9000 10.000

$\frac{q}{q^*}$  1 0,67 0,50 0,40 0,33 0,29 0,25 0,22 0,20 0,18 0,17

Volgens [6] ligt het gebied van  $\alpha_g$  voor verbrandingskamers van turbines beneden  $\alpha_g = 2838 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$  en voor turbineschoepen, boven deze grens zoals aangegeven in figuur 10.



Figuur 10. Effectiviteit van een thermal barrier coating als functie van de warmteoverdrachtscoëfficiënt.

# Plasma spuitlagen voor toepassing onder hoge temperaturomstandigheden

Tevens is in figuur 10 weergegeven de invloed van vergroten of verkleinen van de thermische weerstand van de coating. Men kan zich voorstellen hoe deze figuur beïnvloed wordt indien de veronderstelling  $(T_g - T_{met}) = (T_g - T_{met})^*$  niet gehandhaafd wordt. Volledigheidshalve worden uitdrukkingen gegeven voor de maximale metaaltemperatuur als functie van de procesparameters indien wel en geen coating toegepast wordt:

Zonder coating:

$$T_{met}^* = T_2^* = \frac{R_m T_g^* + R_g T_k^* + q^* R_g R_k}{R_m + R_g} \quad (12)$$

Met coating:

$$T_{met} = T_2 = \frac{R_m T_g - q R_m R_g + R_c T_k + q R_c R_k}{R_m + R_c} \quad (13)$$

Uit het voorgaande moge blijken welk ontwerpinstrument de constructeur ter beschikking heeft in het optimaliseren van zijn constructie.

## De turbine

In de turbinesectie van een straalmotor zijn het vooral de eerste kranen van leid- en loopschoepen die het zwaar te verduren hebben. Corrosie, oxidatie en erosie vormen hierbij een probleem. De materiaalttemperatuur die gedurende enkele jaren doorstaan moet worden, ligt op 750°C – 800°C.

Superlegeringen als constructiemateriaal voor deze schoepen, zijn onvankelijk voor oxidatie en voor aantasting door de zwavel uit de brandstof. Corrosie en oxidatiebestendige lagen worden praktisch vervaardigd door middel van Pack-Cementation of Physical Vapour Deposition van Ni-Al coatings. De plasmaspuittechniek voor deze coatings is in ontwikkeling. Vooral de onder vacuümgespoten lagen van het type MCrAlY vinden steeds meer toepassing. De meest geavanceerde plasmagespoten coatings voor turbineschoepen bestaan uit een combinatie van MCrAlY met een toplaag van gestabiliseerd zirconia, zodat men de voordelen van corrosie en oxidatiebestendigheid kan combineren met verlaging van de metaaltemperatuur door de isolerende werking van het zirconia.

## Algemene slijtage in de straalmotor

Kijken we naar de straalmotor als geheel, dan zien we dat opgespoten lagen op diverse bedreigde plaatsen zorgen voor de juiste weerstand tegen slijtage. In een straalmotor vindt deze slijtage, met uitzondering van de verschijnselen bij de eerste compressortrap plaats bij verhoogde temperatuur.

Hamerslijtage treedt op als twee oppervlakken regelmatig tegen elkaar slaan. In straalmotoren komt dit voor bij de afstandsnoeken

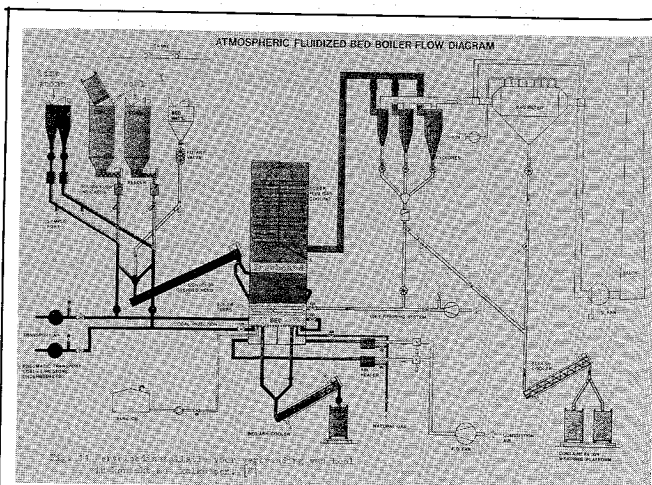
van de compressorschoepen en de kopse kanten van de bevestigingsvoeten van de turbineschoepen. Het hameren vindt plaats met hoge frequentie en hoge vlaktedrukken. De oppervlakken vertonen bovendien een geringe relatieve beweging, anders dan in de hamer richting, ten opzichte van elkaar. De zo belaste vlakken verkrijgen via een Detonation-Gun coating van Wolfram- of Chroomcarbide met nikkel of chroom als bindmiddel de gewenste levensduur.

Fretting slijtage treedt op als machinedelen met een geringe verplaatsing ten opzichte van elkaar bewegen, zoals de voeten van compressor- en turbineschoepen in de montagesloten van rotor en stator. Fretting leidt tot toename van de speling tussen voet en slot, vermoeingscheuren in schoep en rotor, toename van het trillingsniveau van de machine en derhalve tot versterkte vermoeingsverschijnselen. Fretting kan bestreden worden door het plasmaspuiten van een zachte deklaag van Cu-Ni-In of Cu-Ni-Polyester in de montagesloten. De deklaag heeft een groot inbeddend vermogen ten aanzien van eventuele slijtage partiekeltjes en voorkomt daardoor dat het typische frettingmechanisme effectief kan zijn.

## De wervelbedverbranding van kolen

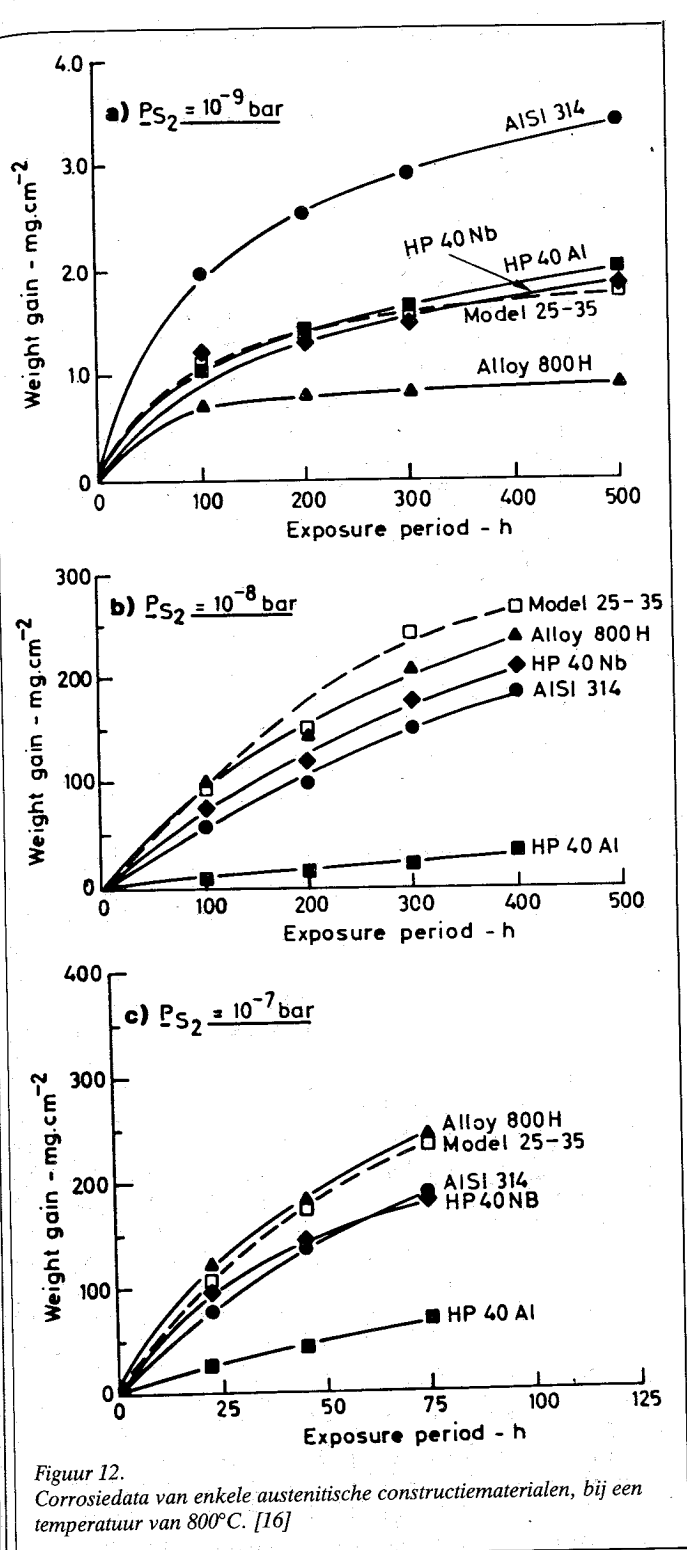
### Het wervelbed

Een interessant toepassingsgebied van thermisch gespoten coatings tekent zich af in de sector van de kolenconversie. Op korte termijn wordt internationaal gedacht aan de verbranding van kolen in wervelbedinstallaties ten behoeve van warmte- en energievoorziening in de industrie. De huidige kolenverbrandingsprocessen worden gekenmerkt door de hoge temperatuur (1700°C) waarbij die verbranding plaats heeft. Hierdoor worden stikstofoxiden (NO<sub>x</sub>) geïntroduceerd die onvriendelijk zijn voor het milieu. Met name wordt de zure regen voor een deel toegeschreven aan fotosynthese van NO<sub>x</sub> met de ozonlaag van de dampkring. Evenzo wordt de emissie van SO<sub>2</sub>, die plaats vindt bij de verbranding van kolen, verantwoordelijk gesteld voor de produktie van zure regen. De NO<sub>x</sub> vorming kan praktisch tot nul gereduceerd worden door de vuurhaardtemperatuur te beperken tot 850°C. De SO<sub>2</sub>-produktie kan onderdrukt worden door toevoeging van kalksteen aan de vuurhaard, waardoor de zwavel uit de kool gebonden wordt in de vorm van CaSO<sub>4</sub>. We zien dus, dat om milieutechnische redenen gestreefd wordt naar toepassing van verwerkingsprocessen met een relatief lage temperatuur. Dit streven wordt economisch haalbaar gemaakt door toepassing van het wervelbedprincipe. Een overzicht van een dergelijke installatie is te zien in figuur 11 [7].



Figuur 11. Wervelbedinstallatie voor verbranding van kool in contact met kalksteen. [8]





Figuur 12. Corrosiedata van enkele austenitische constructiematerialen, bij een temperatuur van 800°C. [16]

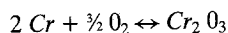
Nikkel is nu juist het element dat erg gevoelig is voor aantasting door zwavel. Vandaar dat men ernaar streeft om nikkel aan het oppervlak van de vuurhaardpijpen te vervangen door een ander materiaal dat als deklaag op de kruipvaste ondergrond voldoende bescherming biedt tegen vooral sulfidatie.

De ernst van het corrosieprobleem kan duidelijk geïllustreerd worden aan de hand van figuur 12 [16].

De geëxposeerde materialen zijn typische vertegenwoordigers van de austenitische ketelstaalsoorten. Een partiële zwaveldruk van  $10^{-8} - 10^{-7}$  bar is in staat om ernstige corrosieverschijnselen op te roepen. De sulfidatie en oxidatieprocessen zijn uitermate complex van aard. Met behulp van thermodynamische berekeningen tracht men enige ordening aan te brengen in de te verwachten verschijnselen. Op grond van deze berekeningen kiest men de proefomstandigheden voor de materiaaltesten.

Principieel verlopen de berekeningen als volgt. Voor een element van het pijpmateriaal berekent men de evenwichtsdruck van zwavel en van zuurstof bij de heersende materiaaltemperatuur, ervan uitgaande dat het element in contact staat met zijn sulfide of oxide. Vervolgens beschouwt men het thermodynamische evenwicht tussen het sulfide en het oxide. De resultaten van zo'n berekening geeft men weer in een stabiliteitsdiagram, waaruit afgelezen kan worden of het element, zijn sulfide of zijn oxide stabiel is. Laten we als voorbeeld de berekeningsopzet volgen voor het element chroom, dat altijd aanwezig is in de austenitische ketelstaalsoorten.

De oxidatiereactie van Cr is:



Deze reactie verloopt naar rechts als de vrije enthalpie van de reactie bij de beschouwde temperatuur negatief is, de reactie is in evenwicht als de vrije enthalpie gelijk is aan nul. In formulevorm luidt deze voorwaarde als volgt:

$$\Delta G_{T,p} = \Delta G_T^\circ + RT \ln K \leq 0 \quad (3.1)$$

$\Delta G_{T,p}$  vrije enthalpie van de reactie bij temperatuur  $T$  en druk  $p$   
 $\Delta G_T^\circ$  standaard vrije enthalpie (dat wil zeggen bij druk van 1 atm  $\approx$  1 bar)

$R$  universele gasconstante =  $1,986 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$   
 $K$  evenwichtsconstante

Voor evenwicht, dus voor een stabiele toestand, geldt het gelijkteken, dat wil zeggen vergelijking (3.1) wordt:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K \quad (3.2)$$

of:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) \quad (3.3)$$

De evenwichtsconstante  $K$  volgt eveneens uit zijn definitie:

$$K = \frac{(Cr_2O_3)}{(Cr)^2 (O_2)^{3/2}} \quad (3.4)$$

waarin de haakjes staan voor de thermodynamische activiteiten van de vermelde stoffen. Gebruikelijk is te stellen dat de activiteit van zuivere stoffen, zoals  $Cr_2O_3$ , gelijk is aan 1; de activiteit van de elementen wordt benaderd met de atoomfractie van het element in de beschouwde metaallegering.

Dus  $(Cr) = N_{Cr} =$  atoomfractie Cr.

De activiteit van gasvormige stoffen wordt gelijkgesteld aan hun partiële drücken, gedeeld door de standaardruk van 1 atm.  $\approx$  1 bar, zodat:

Ondanks de relatief lage vuurhaardtemperatuur wordt een hoog warmteoverdrachtniveau bereikt door de toepassing van het werfelbed. Bij zulke installaties treden materiaalcorrosieproblemen op.

#### Achtergronden voor deklagen en corrosie bij hoge temperaturen

In [8] t/m [17] worden de corrosieproblemen uitvoerig beschreven. In het algemeen treden gelijktijdig sulfidatie en oxidatie van de vuurhaardpijpen op.

Bij materiaaltemperaturen boven 540°C leveren austenitische materialen de nodige kruipsterkte. Deze materialen bevatten naast ijzer, hoge percentages chroom en nikkel.

# Plasma spuitlagen voor toepassing onder hoge temperaturomstandigheden

Na invullen van de activiteiten wordt (3.9):

$$\frac{-\Delta G_T^0}{RT} = \frac{(P_{S_2})}{(P_{O_2})^{3/2}} \quad (3.10)$$

en door het invoeren van de logarithmen:

$$\log (P_{S_2}) = 3/2 \log (P_{O_2}) + \log_e \frac{-\Delta G_T^0}{RT} \quad (3.11)$$

Vergelijking (3.11) stelt in een dubbellog. diagram, waarin verticaal  $\log (P_{S_2})$  en horizontaal  $\log (P_{O_2})$  uitgezet is, een rechte lijn voor met richtingscoëfficiënt 3/2.

Een dergelijk rekenprocedure met betrekking tot Ni, Fe, Cr, Mn is onder meer uitgevoerd in [8]. In [17] is het werfelbedmilieu van de TNO proefinstallatie in relatie gebracht tot het stabiliteitsdiagram van [8].

Het resultaat is weergegeven in figuur 13.

Met het gebied b. is aangegeven welk milieu in de ketel ter plekke van het werfelbed heerst. Hieruit zien we dat voor Ni duidelijk een milieu aanwezig is dat kan leiden tot sulfidatie. Voor Fe overheerst de neiging tot oxidatie, hoewel sulfidatie niet uitgesloten is. Bij de keuze van een geschikt deklaagmateriaal streeft men nu ernaar om Ni te vervangen door Fe. Doorslaggevend hierbij is dat nikkelsulfiden een beduidend lager smeltpunt hebben dan ijzersulfiden.

$$(O_2) = \frac{P_{O_2} \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = P_{O_2}$$

in getal waarde gelijk aan de partiële druk in atm., maar in feite dimensieloos gemaakt door te delen door de standaarddruk van 1 atm.

Vergelijking (3.4) wordt na invullen van de activiteiten:

$$K = \frac{1}{(N_{Cr})^2 (P_{O_2})^{3/2}} \quad (3.5)$$

Door gelijkstelling van (3.3) en (3.5) ontstaat:

$$\frac{-\Delta G_T^0}{RT} = \frac{1}{(N_{Cr})^2 (P_{O_2})^{3/2}} \quad (3.6)$$

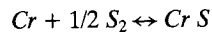
Uit deze vergelijking kan de evenwichtszuurstofdruk van het omringende gasmilieu berekend worden. Bij deze druk is het chromoxide stabiel, bij verhoogde druk vindt oxidevorming plaats, bij verlaagde druk, dissociatie van het oxide.

Kennis van de waarden die ingevuld moeten worden voor  $\Delta G_T^0$  als functie van de temperatuur is dus noodzakelijk, om deze berekening te kunnen uitvoeren. Volledigheidshalve:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (3.7)$$

waarmee de standaard vrije enthalpie van veel reacties te berekenen is uit experimenteel bepaalde waarden, die men hoopt te vinden in tabellen of databanken.

Voor de sulfidatiereactie van chroom geldt:

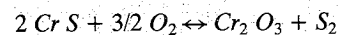


Analoog aan de oxidatiereactie is af te leiden:

$$\frac{-\Delta G_T^0}{RT} = \frac{1}{(N_{Cr}) (P_{S_2})^{1/2}} \quad (3.8)$$

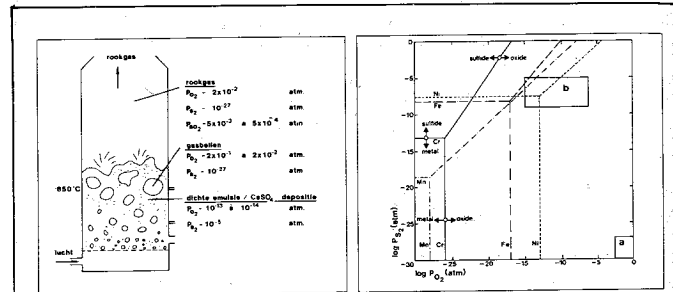
waarin  $\Delta G_T^0$  nu uiteraard betrekking heeft op de sulfidatiereactie. Uit (3.8) is de evenwichtswaardedruk te berekenen.

Tenslotte kan nog berekend worden de relatie tussen de evenwichtsdrukken van zwavel en zuurstof voor de reactie tussen het sulfide en het oxide.

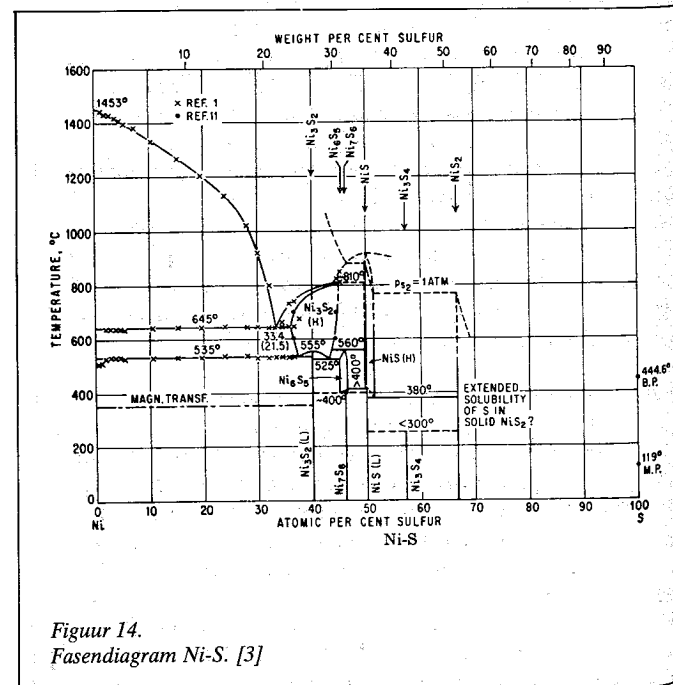


Voor de evenwichtsconstante geldt:

$$K = \frac{(Cr_2O_3) (S_2)}{(Cr S)^2 (O_2)^{3/2}} = \frac{-\Delta G_T^0}{RT} \quad (3.9)$$

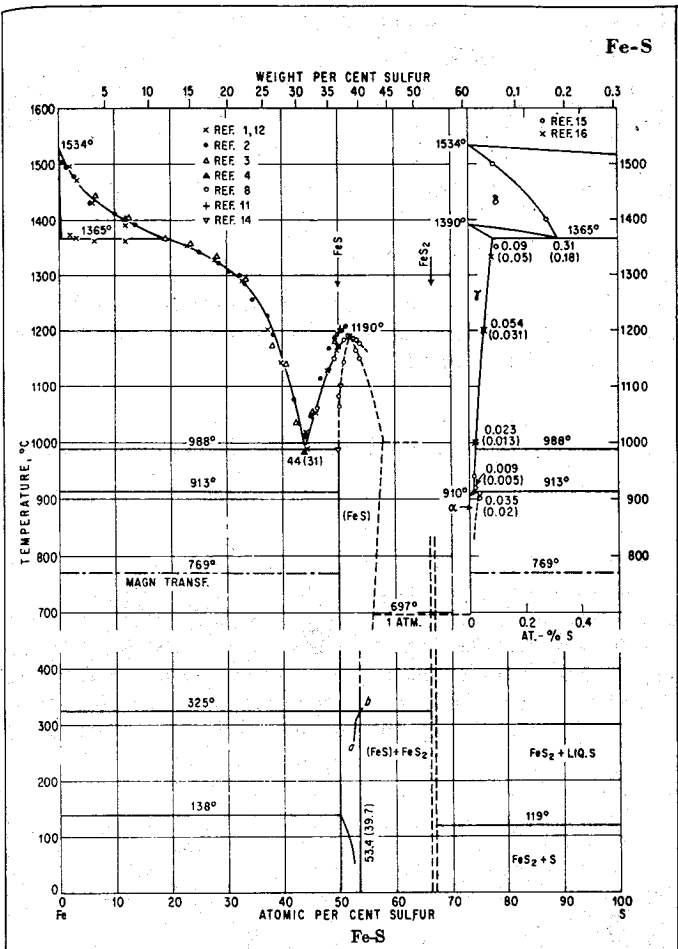


Figuur 13. Definitie van het werfelbedmilieu en het bijbehorende stabilisatiediagram voor oxidatie en sulfidatie reacties bij 850°C. a=boven bed; b=in bed. [17]



Figuur 14. Fasendiagram Ni-S. [3]





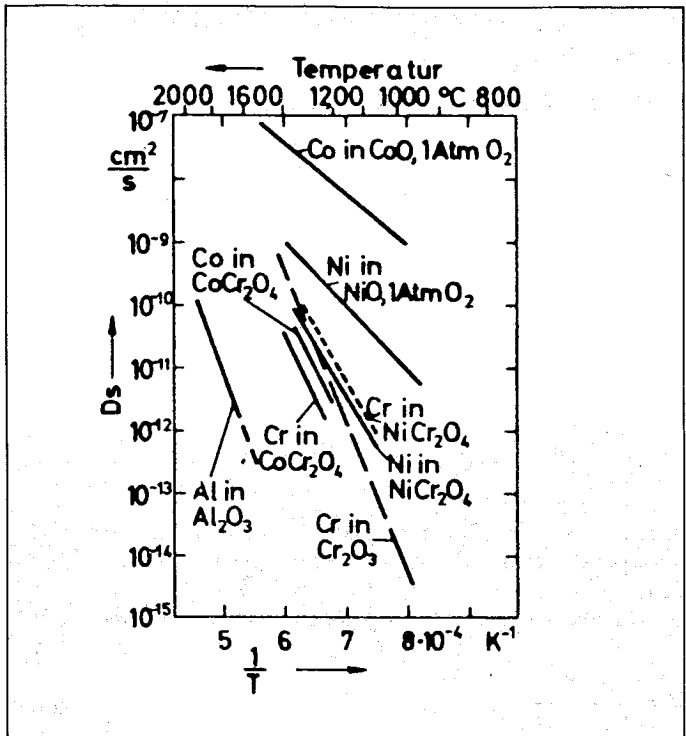
Figuur 15. Fasendiagram Fe-S. [3]

Vooral Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> met een smeltpunt beneden 600°C steekt sterk af tegen het smeltpunt van Fe, dat in de buurt van 1100°C ligt. Zie figuur 14 en 15 [3].

We zien dat op grond van thermodynamische berekeningen Fe bij een lagere zwaveldruk dan Ni aangetast wordt. Hetzelfde geldt voor de oxidatie. Toch kiest men voor Fe in het deklaagmateriaal, omdat stabiele oxiden een redelijke bescherming bieden tegen verdere aantasting en bovendien het lage smeltpunt van een zich vormend nikkelsulfide helemaal ongunstig is ten opzichte van het hoger smeltende ijzersulfide. In bovenstaande redenering is nog niet opgenomen de evenwichtssulfidatie en oxidatie van Fe Ni S fasen. De vorming hiervan bij een relatief lage temperatuur van circa 500°C is beschreven door [18], waarmee het gecompliceerde karakter van een verantwoorde materiaalkeuze nog duidelijker naar voren treedt.

Als oppervlakte-element is in ieder geval chroom gewenst door de vorming van stabiele chroomoxidehuiden (voor  $T_{mat} \leq 900^\circ\text{C}$ ). Nog beter functioneert een aluminiumoxide als diffusiebarrière voor metallische elementen, zie figuur 16 [15].

Als deklaagmateriaal komt in aanmerking een type FeCrAlY - Bal - 23 - 9 - 0,3. In dit materiaal is het nikkel vervangen door ijzer. Aluminium, chroom en ijzer zorgen voor de oxidehuidvorming, terwijl aan een gering percentage yttrium hechtingsbevorderende eigenschappen toegeschreven worden met betrekking tot de adhesie van de oxidefilms op het onderliggende deklaagmateriaal (figuur 17) [19]. In deze figuur is zichtbaar gemaakt de kolomvormige groei van aluminiumoxidehuiden in de onderliggende deklaagmaterie. Alhoewel strikt genomen dit beeld afkomstig is van een Hf bevattende coating wordt in [19] gerapporteerd dat yttrium dezelfde werking heeft. De kolomvormige morfologie van



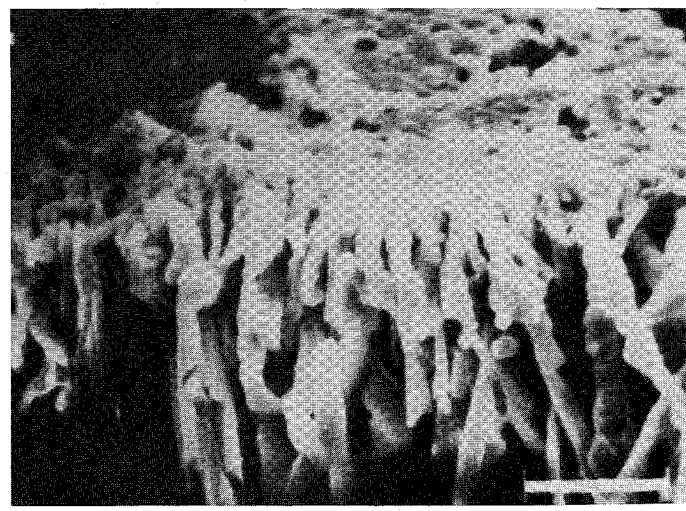
Figuur 16. Zelfdiffusiecoëfficiënten van verschillende metallische elementen in hun oxide [15]

de hechtingszone wekt inderdaad de indruk dat dergelijke oxidehuiden goed verankerd zitten aan het onderliggende deklaagmateriaal. Voorwaarde voor de werking van dit verankeringsmechanisme is een fijne verdeling van yttrium over de gehele coating, hetgeen in de Physical Vapour Deposition laag van [19], wèl het geval is, maar bij nader onderzoek in spuitlagen nog niet is aangetoond.

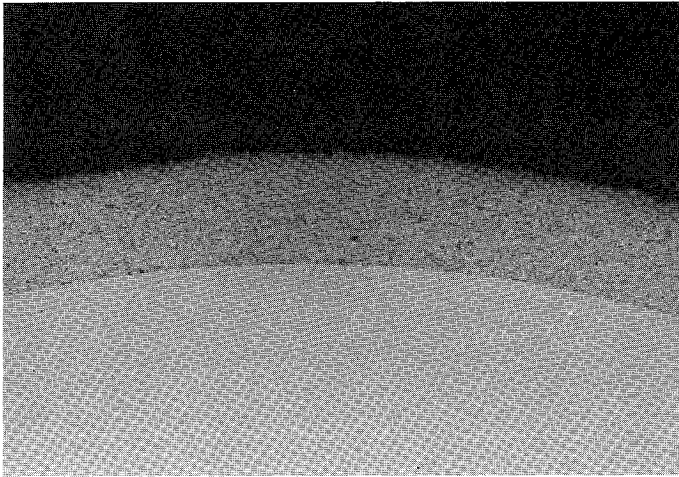
**Plasma gespoten deklagen van FeCrAlY**

Het blijkt mogelijk FeCrAlY met uitstekende kwaliteit aan te brengen via het plasmaspuitproces. Figuur 18 toont een radiale doorsnede over een cilindrische proefstaaf van AISI 316 met een diameter van 8 mm. De laagdikte bedraagt ruim 0,3 mm. Het

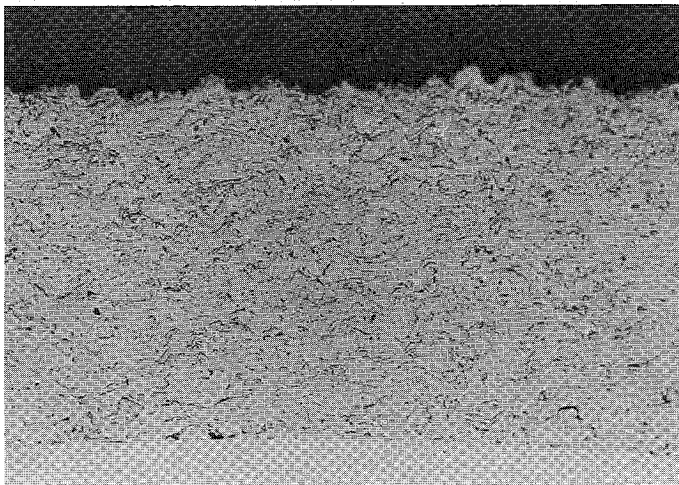
Figuur 17. Kolomvormige groei van een oxidehuid in het onderliggende deklaagmateriaal. [19]



# Plasma spuitlagen voor toepassing onder hoge temperaturomstandigheden



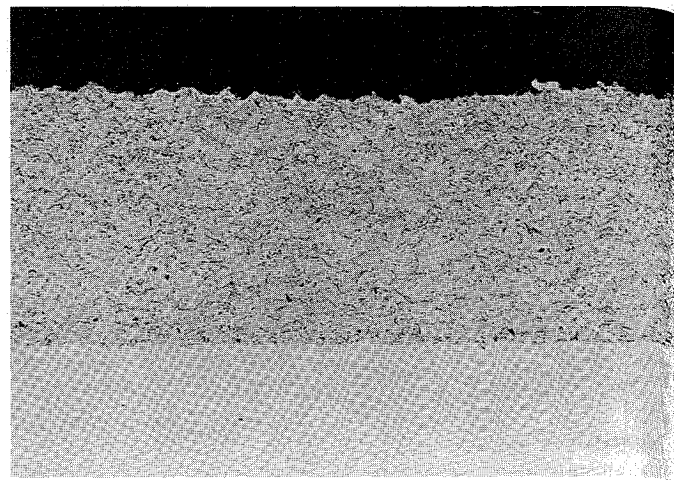
**Figuur 18.**  
FeCrAlY plasmagespoten coating op cilindrische proefstaaf  $\varnothing$  8, radiale doorsnede. (2392)  $V=52\times$



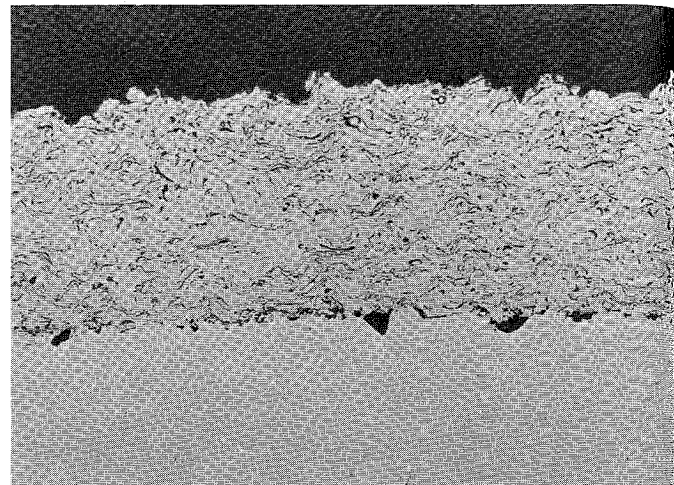
**Figuur 19.**  
Hetzelfde als figuur 18 bij grotere vergroting. (2393)  $V=165\times$

substraat is heel licht geschuurd alvorens de coating in een passage van de toorts aan te brengen. Figuur 19 laat dezelfde coating zien bij een sterkere vergroting. De laag is zeer homogeen, vertoont filmpjes van oxiden in een metallische matrix en bevat geen poriën. De aansluiting aan het substraat is foutloos. Figuur 20 toont een axiale doorsnede van dezelfde coating.

In de praktijk van de deklaagproductie zal het substraat gestraald worden als praktische voorbereiding op het plasmaspuiten. Wanneer als straalmiddel korund gebruikt wordt, is het onvermijdelijk dat sommige van deze harde deeltjes ingevangen worden door het substraat. Het resultaat van een coating op een gestraalde ondergrond is te zien in figuur 21. De zwarte plekken in de overgang van



**Figuur 20.**  
(2394)  $V=105\times$   
Axiale snede over dezelfde coating als in figuur 18.



**Figuur 21.**  
(2399)  $V=210\times$   
FeCrAlY plasmagespoten coating op gestraald substraat van AISI 316.

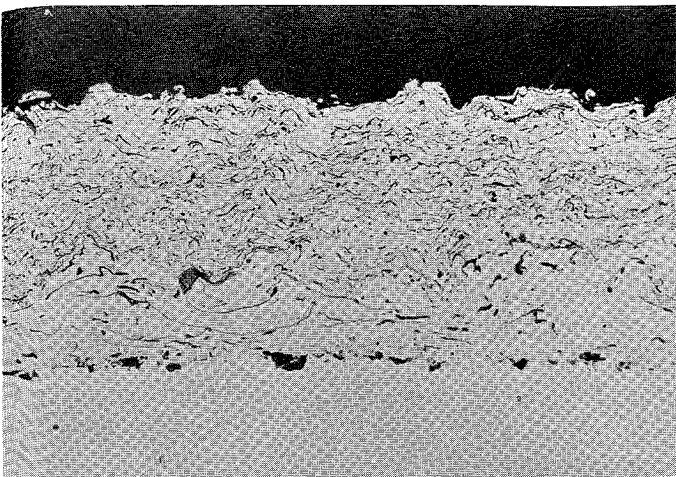
substraat naar coating stellen de ingevangen korunddeeltjes voor of de plaats waar ze gezeten hebben. Figuur 22 toont een FeCrAlY coating die aangebracht is op een 70  $\mu\text{m}$  dikke tussenlaag van NiAl/95-5. Het substraat is hier eveneens gestraald.

De mechanische eigenschappen van de vervaardigde deklagen worden nog nader onderzocht. Vast staat dat de bedekte staven plastisch sterk gedeformeerd kunnen worden door uithameren. De coating laat bij deze uitermate stevige behandeling wel los van het substraat maar scheurt niet zoals moge blijken uit figuur 23.

Een 5-voudige uitgevoerde thermoschockproef, waarbij het cilindrische staafje van 800°C afgekoeld wordt met perslucht tot kamertemperatuur en waarbij een gradiënt van 53°C s<sup>-1</sup> bereikt wordt in het centrum van de staaf, is niet streng genoeg gebleken om enige schade aan de coating te berokkenen. De coating vertoont een homogene hardheidsverdeling waarvan het niveau schommelt rond de  $H_{V50} = 300 \text{ kgfmm}^{-2}$ . Uit erosietesten bij 700°C is een aanzienlijke toename van de erosiebestendigheid gemeten ten opzichte van het basismateriaal. Erosiebestendigheid is een vereiste eigenschap voor toepassing in een wervelbedketel.

Van een FeCrAlY deklaag op austenitische basismateriaal zoals Alloy 800 H of HP 40 Nb is te verwachten dat er diffusie over het grensvlak zal optreden bij verhoging van de temperatuur.

Eenzijds is een zekere mate van materiële transport over het grensvlak gewenst. De zich manifesterende diffusie over het grensvlak vormt een uitstekende indicatie omtrent het afwezig zijn van hechtingsbarrières. Anderzijds kan een te sterke diffusieactiviteit leiden tot desintegratie van de coating-substraat combinatie.

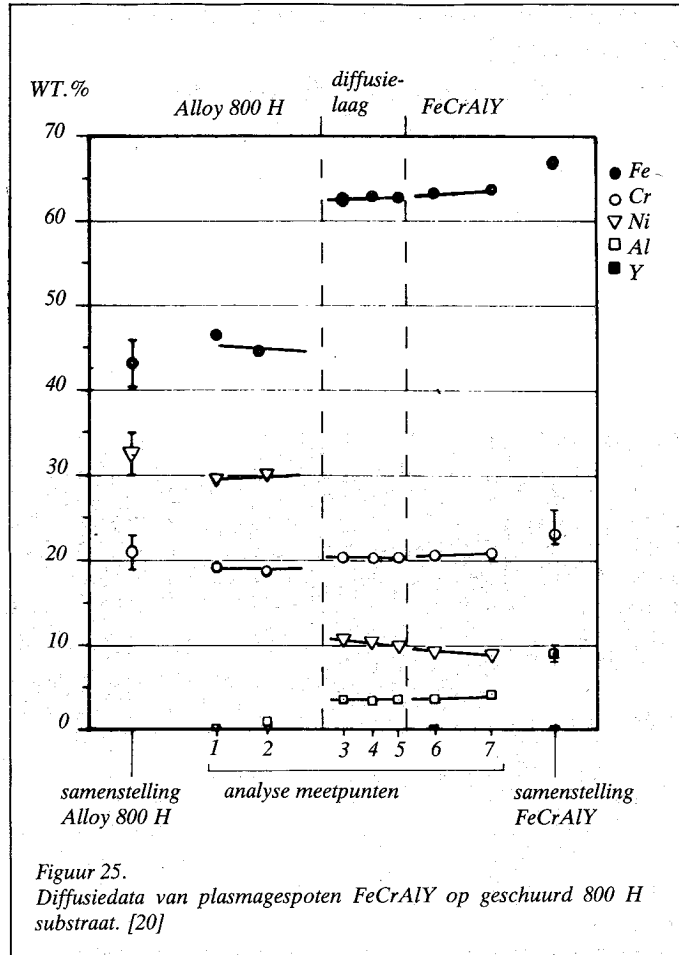
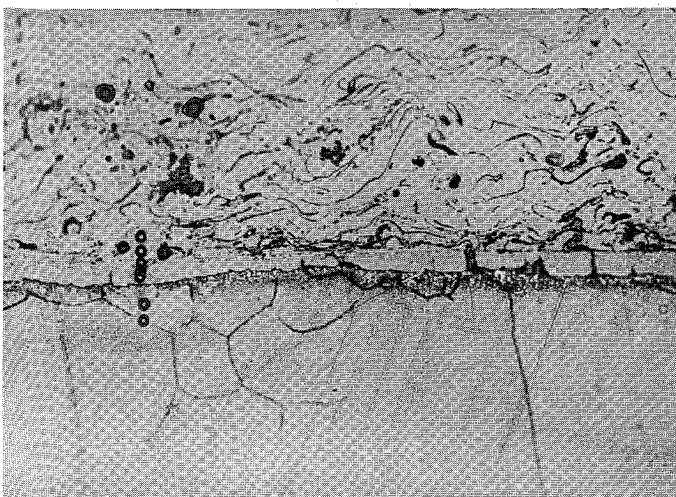


**Figuur 22.**  
(2403)  $V=210\times$   
FeCrAlY coating op tussenlaag van NiAl/95-5 op een gestraald substraat van AISI 316.



**Figuur 23.**  
Door hameren plastisch gedeformeerde coating van FeCrAlY op AISI 316.

**Figuur 24.**  
(2590)  $V=525\times$   
Diffusiezone in gegloeid preparaat van plasmagespoten FeCrAlY op geschuurd Alloy 800 H. Gloeibehandeling 1/2h, 1100 C. [21]



**Figuur 25.**  
Diffusiedata van plasmagespoten FeCrAlY op geschuurd 800 H substraat. [20]

gedurende het gebruik. Om hieromtrent gegevens te verzamelen zijn proefstukken gedurende een half uur gegloeid op een hoge temperatuur van 1100°C onder een beschermende atmosfeer. Ingesloten korund deeltjes blijken plaatselijk de interdiffusie volledig te blokkeren.

De coatings, al dan niet met tussenlaag van NiAl, blijken na de gloeibehandeling alle door middel van een diffusiezone metallisch verbonden te zijn met het substraat. Figuur 24 toont een representatieve opname van een gegloeide FeCrAlY coating op een geschuurd Alloy 800 H substraat. De diffusielaag heeft globaal een dikte van circa 8 µm. Met de microanalysator is de samenstelling nader vastgelegd. Figuur 25 geeft de diffusiegegevens van FeCrAlY op geschuurd Alloy 800 H, (zoals overeenkomt met figuur 24), figuur 26 toont het interdiffusiepatroon als een tussenlaag van NiAl aanwezig is. Duidelijk is dat NiAl de diffusie sterk bevordert, wellicht te sterk voor de geplande toepassing. Tot slot zij nog vermeld dat de verdeling van yttrium over de coating geenszins homogeen is, [20]. Yttrium blijkt samen met aluminium voor te komen, wellicht in oxidevorm in de donkere filmpjes zoals te zien in figuur 19. Deze inhomogene verdeling laat voor plasmagespoten lagen twijfels rijzen aan de veelgenoemde hechtingsbevorderende eigenschappen van yttrium zoals getoond bij de P.V.D.-laag van figuur 17.

Coatings van FeCrAlY op Alloy 800 H en HP 40 Nb worden momenteel onderzocht op kruip, vermoeiing, corrosie en erosieweerstand, zo wel in lucht als in een milieu van synthetisch kolengas. Er is een samenwerkingsverband gevormd van J.R.C. Petten, TPD-TNO Eindhoven, TNO-MI Apeldoorn, TH Twente en de TH Eindhoven met het doel, coatings die geproduceerd zijn via de methoden sol-gel, galvano, packcementation en plasmaspuiten, te karakteriseren als voorbereiding tot ontwerp en bouw van proefinstallaties voor kolenconversie. Het ministerie van economische zaken draagt via het PEO te Utrecht bij in de financiering van dit programma.

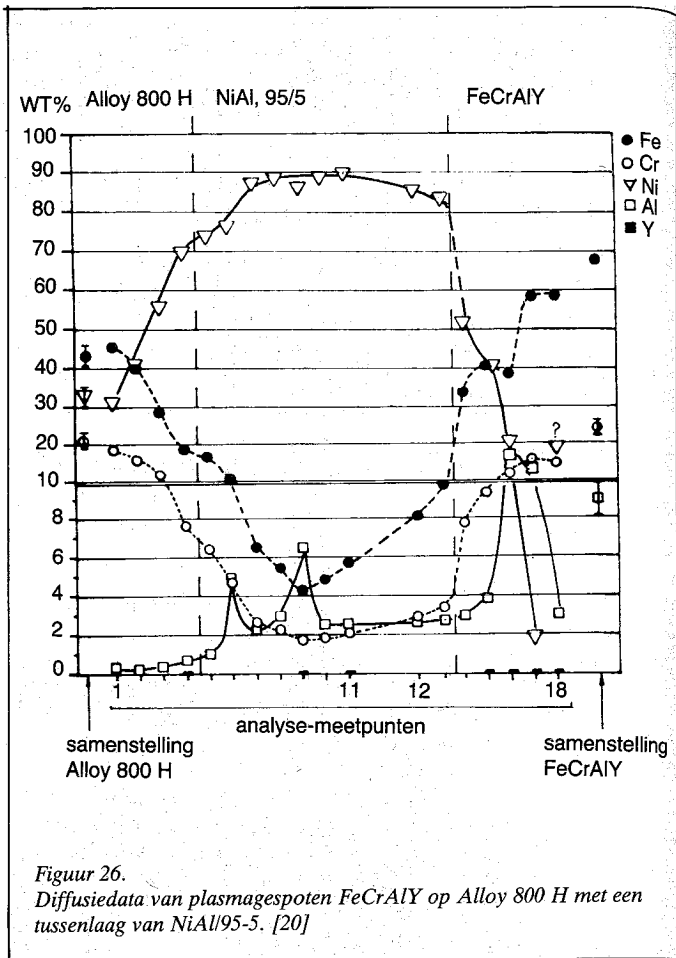
# Plasma spuitlagen voor toepassing onder hoge temperaturomstandigheden

## Slotopmerking

Uit het voorgaande moge blijken dat het construeren met toepassing van deklagen voor menig probleem de juiste oplossing kan bieden. Voor de ontwikkeling van hoge temperatuurprocessen bieden deklagen perspectief naar de nabije toekomst. Een bevordering van onderzoek op dit gebied zou een krachtige stimulans kunnen vormen voor technologisch hoogwaardige industrieactiviteiten in het komende decennium.

## Literatuur

- [1] Wedge, R.H., Eaves, A.V., *Coatings in the Aero Gas Turbine*, Proc. 9<sup>e</sup> Int. Thermal Spraying Conf., Den Haag, 1980, pg. 73-83.
- [2] Sickinger, A., Wilms, V., *Evaluation of thermal sprayed layers as viable and economical gaspath seals for turbo engines*, Proc. 9<sup>e</sup> Int. Thermal Spraying Conf., Den Haag, 1980, pg. 35-38.
- [3] Hansen, M., *Constitution of binary alloys*, 1958.
- [4] Verstraaten, A.J.M., *Afstudeerverslag*, bijlage 8.6, T.H.E., Febr. 1983.
- [5] Bolleman, N.C.F., *Afstudeerverslag*, bijlage 11.10, T.H.E., April 1981.
- [6] Cavanagh, J.R., Cross, K.R., Newman, R.L., Spicer, W.C., *Journal Aircraft* Vol. 9, nr. 11, Nov. 1972, pg. 795-797.
- [7] T.N.O. *Innovatiebulletin omtrent wervelbedinstallaties*.
- [8] Gulbransen, A., Jansson, S.A., *General Concepts of oxidation and sulfidation reactions. A thermochemical approach*. Proc. Symposium on high temp. corrosion of sulfur and its compounds, J.E.C.S., Fall meeting, Detroit, Michigan, Oct. 8 and 9th, 1969.
- [9] Lux, B., *Oberflächenschutzschichten für metallische Hochtemperatur-Werkstoffe, Teil 1: Entwicklungstendenzen Prüfung und Herstellung von Schutzschichten*, Zeitschrift für Werkstofftechnik, 4. Jahrgang, Heft 7, (1973), Seite 345-350.
- [10] Lux, B., *Oberflächenschutzschichten für metallische Hochtemperatur-Werkstoffe, Teil 2: Schutzschichten auf Superlegierungen und hochsmelzenden Metallen*. Z.f. Werkstoff-technik, 4. Jahrgang, (1973), nr. 8, Seite 427-433.
- [11] Meier, G.H., *Thermodynamics of high temperature corrosion*, 4th Annual Conf. on Mat. for Coal Conversion and utilisation, Oct. 9-11, 1979, at the Nat. Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland.
- [12] Jackson, M.R., Rairden, J.R., *Protective Coatings for superalloys and the use of phase diagrams*, Proceedings of Workshop at N.B.S., Gaithersburg, Md, Jan. 10-12, 1977.



Figuur 26. Diffusiedata van plasmagespoten FeCrAlY op Alloy 800 H met een tussenlaag van NiAl/95-5. [20]

- [13] Knapen, B.J., *Afstudeerverslag* T.H. Twente, April 1984, *De invloed van lage vervormingssnelheden op het sulfidatiegedrag van een aantal materialen in synthetische kolenvergassingsatmosfeer*.
- [14] Bolt, N., *Corrosieverschijnselen aan de vuurhaardzijde van oververhitters*, P.T. Procestechiek 38 (1983), nr. 2, pg. 69-75.
- [15] Sahm, P.R., *Hochtemperatur-Korrosion und -Schutzschichten*, Metall 30. Jahrgang, April 1976, Heft 4, pg. 326-331.
- [16] Norton, J.F., *e.a. Evaluation of the High Temperature Corrosion Behaviour of Alloys in Environments relevant to Coal Conversion Processes*, May 1984, Private Communication.
- [17] Rademakers, P.L.F., Kolster, B.H., *Materiaalgedrag steenkoolgestookte wervelbedketels*, P.T.-Procestechiek 38, (1983), nr. 2.
- [18] van Beek, J.A., de Kok, P.M.T., en van Loo, F.J.J., *Solid-state displacement reactions in the Fe-Ni-S and Cu-Ni-S systems between 400 and 500°C*, Private communication.
- [19] Whittle, D.P., Boone, D.H., Allam, I.M., *Morphology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales on doped Co-Cr-Al coatings*, Thin solid films, 73 (1980), pg. 359-364.
- [20] Maessen, Tom, Bakker, Harrie, *FeCrAlY onderzoekrapport* dd. 6.5.1984, T.H.E.