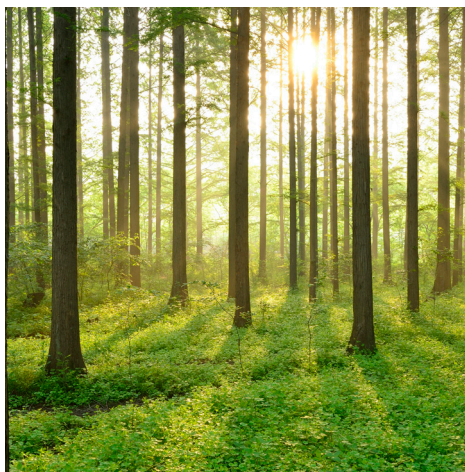


TERMISK SPRUTNING MED HVAF (HIGH VELOCITY AIR FUEL) FÖR KORROSIONS- OCH EROSIONSSKYDD AV PANNOR

RAPPORT 2015:214



BRÄNSLEBASERAD EL-
OCH VÄRMEPRODUKTION



Termisk sprutning med HVOF (High Velocity Air Fuel) för korrosions- och erosionsskydd av pannor

Energiforsk projekt M37774

MATTI HUHTAKANGAS, MH ENGINEERING AB,
LEYLA WICKSTRÖM, SWEREA KIMAB AB,
RIKARD NORLING, SWEREA KIMAB AB

ISBN 978-91-7673-214-4 | © 2016 ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt M 37774 Termisk sprutning av HVAF (High Velocity Air Fuel) för korrosions- och erosionsskydd av pannor (Energimyndighetens projektnummer P 37774) som faller under teknikområde material- och kemiteknik inom SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion.

Projektet har följts av en referensgrupp bestående av Anders Hjörnhede, SP och Pamela Henderson, Vattenfall samt inledningsvis Hamid Narimani, Metso.

Rapportförfattarna vill också tacka följande personer som deltagit i projektets olika delar:

Stefan Björklund, Högskolan Väst, parameteroptimering HVAF-sprutning av CorErTM,

Annika Talus, Swerea KIMAB, laboratorieprovning högttemperaturkorrosion, Dorota Bankiewics och Patrik Yrjas, Åbo Akademi, laboratorieprovning lågttemperaturkorrosion.

SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion, är efterföljaren till Värmeforsks Basprogram och startade som ett samarbetsprogram mellan Värmeforsk och Energimyndigheten 2013. All forskningsverksamhet som bedrevs inom Värmeforsk ingår sedan den 1 januari 2015 i Energiforsk. Därför ges denna rapport ut som en Energiforskrapport.

Programmets övergripande mål är att bidra till långsiktig utveckling av effektiva miljövänliga energisystemlösningar. Syftet är att medverka till framtagning av flexibla bränslebaserade anläggningar som kan anpassas till framtida behov och krav. Programmet är indelat i fyra teknikområden: anläggnings- och förbränningsteknik, processtyrning, material- och kemiteknik samt systemteknik.

Stockholm februari 2016

Helena Sellerholm

Områdesansvarig

Bränslebaserad el- och värmeproduktion, Energiforsk AB

Sammanfattning

Termisk sprutning av komponenter i pannor utsatta för korrosion och/eller erosion har utförts i större omfattning sedan 1980-talet, med varierande resultat. Som erosionsskydd har det huvudsakligen fungerat väl medan som korrosionsskydd, eller skydd mot kombinationen erosion och korrosion, har det varit betydligt större spridning gällande resultaten. Under 2000-talet har andelen "svåra" bränslen ökat vid kraft- och värmeproduktion, vilket ger ökad risk för korrosion av pannornas olika komponenter. Detta medför utmaningar för äldre tekniker för termisk sprutning. Historiskt har följande processer använts, nämnda i tidsordning, flamsprutning, ljusbåge (Arc), plasma, höghastighetssprutning (HVOF).

Under senare tid har det framtagits en teknik benämnd HVAF (High Velocity Air Fuel) som med hjälp av högre kinetisk energi får en väsentligt ökad partikelhastighet för det sprutade pulvret. Detta har gett väsentligt högre bindhållfasthet och täthet vilket har stor betydelse dels för beständigheten avseende den termiska cyklingen som dessa skikt utsätts för, samt dels blir det minskad risk för penetration av korrosiva komponenter från bränslet.

Arbetet i denna rapport har syftat till att utvärdera potentialen för att använda HVAF-processen i korrosiva miljöer och vilka skillnader det blir jämfört med tidigare sprutprocesser och påläggssvetsning samt med komponenters grundmaterial som referens. Som första steg utfördes parameteroptimering av en modifierad Alloy 625 benämnd CorErTM som har tillsatser vilka främst ökar hårdheten jämfört med standard Alloy 625. Detta efterföljdes av korrosionsprovning i laboratorium, med salter typiska vid förbränning av "svåra" bränslen. Temperaturer för provningen valdes till 360 oC och 600 oC för att simulera yttemperaturer för eldstadskomponenter respektive överhettare.

Arbetet har visat på att fältexponeringstid om ca. 1 år (en driftsäsong) är för kort för att besvara skillnader mellan de olika sprutprocesserna samt prestanda för påläggssvetsat Alloy 625 (I-625), även känt som Inconel® 625. Vidare har arbetet visat på en betydande förbättring av korrosionsmotståndet hos sprutade skikt som tätats, t.o.m. för skikt sprutade med ljusbåge (Arc). Dock har både laboratorie- och fältprover visat en klar skillnad mellan referensmaterialet kolstål och de sprutade och svetsade skikten. Här framkommer en tydlig korrosion på referensmaterialet, vilket visar på betydelsen av både de sprutade och svetsade skikten. HVAF uppvisade därtill en mindre benägenhet till delaminering under fältexponering än HVOF och ljusbåge.

Summary

BACKGROUND AND INTRODUCTION

Corrosion in power and heat plants is an increasing problem as the amount of corrosive “difficult” fuel is increasing. These “difficult” fuels are often various types of biomass with high chlorine content, recycled wood, and domestic and industrial waste. For both biomass- and waste-fired combined heat and power (CHP) plants the potential for increased steam temperature, and consequently electric efficiency, is limited by high-temperature corrosion caused by the fuel. For both cases the corrosion is caused by the content of chlorine compounds. For the first case the corrosion is primarily controlled by the amount of alkali chlorides, in particular KCl, that are present in the flue gas and can be deposited on metallic surfaces. For the latter case it is both alkali chlorides and lead and zinc chlorides that are of importance for the formation of corrosive deposits. The most susceptible parts are the steam superheater tubes and furnace wall evaporation tubes. In addition to the corrosion potential many boilers also have to face erosion from incombustible particles. Especially this is valid for the CFB (Circulating Fluidizing Bed) furnace bed material but also for other types of boilers where fly-ash particles accelerate the erosion-corrosion. The combined erosion-corrosion may give an order of magnitude in material loss of the boiler components.

This work relates to thermal spray coatings that combat corrosion and erosion caused by such “difficult” fuels. The aim was to evaluate the next generation of thermal spray coating process HVAF (High Velocity Air Fuel) by both laboratory and field tests.

The work was carried out in 3 steps.

1. Optimizing of HVAF spray parameters for the CorEr™ material.
2. Laboratory testing at low and high temperature, simulating materials surface temperatures for furnace and superheaters respectively. Typical salt mixture expected for “difficult” fuels was selected.
3. Field exposure test of coated samples as well as carbon-steel reference materials in 3 various boiler types, CFB, grate fired and BFB.

EXPERIMENTAL

As reference to HVAF it was used today's commonly used coating processes Arc, HVOF and weld overlay. Test materials included the common well known Alloy 625 (Inconel® 625), also known as Inconel® 625, and a high performance modification of this named CorEr™.

Steel of type DOMEX 355 was tested in laboratory as sand and grit (Al₂O₃ to obtain needed surface profile depth) blasted square test coupons (~ 22 x 20 x 10 mm) covered with the various surface coatings. An additional top coating of aluminium oxide (sealer) was also applied to samples HVAF09, HVOF and Arc, with a thickness of ~ 40 µm. The test was carried out at low temperature 360 °C, simulating furnace component surface temperature, and at high temperature 600 °C, simulating superheater materials surface temperature. Samples for the low temperature test was covered with a 10ZnCl₂-90KCl wt% salt mixture (0.25 g/specimen). After this the coated steel samples (6 at a time) were exposed to 360°C in a horizontal tube furnace for 168 h and 504 h in a reducing atmosphere: 500 ppm HCl, 5% CO, 10% CO₂, 15% H₂O, bal. N₂ with a total gas flow of 2.0 l/min. The high temperature testing was carried out for 1 and 3 weeks,

as a furnace exposure at 600 °C in an oxidizing atmosphere: 500 ppm HCl, 5% O₂, 15% H₂O, bal. N₂. The gas flow was 137 normal ml/minute and the pressure 1 bar. The samples were covered by 0.25 gram KCl on top of each.

Field exposure samples of tubing material (stainless and carbon steel) treated with the various coatings were also tested. The field exposures were made in three boilers at different plants: E.ON P14, Sakab WTE and Stora Enso Hyltebruk.

The six tested materials is listed below;

1. Arc sprayed I-625, 400µm+sealer 503 (Al-phosphate), sintered for 3 weeks at 300°C.
2. HVOF sprayed CorEr, 400µm+sealer 503, sintered for 3 weeks at 300°C.
3. HVOF sprayed CorEr, 400µm+sealer 503, sintered for 3 weeks at 300°C.
4. HVOF sprayed CorEr, 300µm.
5. Overlay welded I-625, 3mm.
6. Reference material - steel 355 for laboratory test, 253MA for the ½-tube field shields, St 35.8 for the field furnace panel and 16Mo3 for the field superheater tubes.

Effort was made to record corrosion features such as Cl penetration depth and surface oxidation, for easier comparison of corrosive impact between the specimens. The extent of metal loss was also estimated, either by comparison between spray coating thickness on as received and test specimens or by converting surface oxide thickness on test specimens to metal loss. The latter corresponds approximately to half the oxide thickness. With regards to the field samples, the thickness of the spray coating rather than metal loss was specified, as there was no reference sample to compare coating thickness with and there was hardly any oxide present at the surface for material loss estimation.

RESULTS

Low temperature laboratory test.

- The first set of the corrosion tests included testing of six materials (four coated, one weld overlay and one reference steel) in a reducing atmosphere 10 CO₂, 15 H₂O, 5 CO, 500 ppm HCl, N₂ bal (vol%) at 360°C with addition of 10ZnCl₂-90KCl (wt%) for 168 and 504 h.
- The coatings performed very well and no corrosion attack was observed.
- A thin oxide layer was developed just on the reference uncoated steel and measured 12 µm (mean value) after 168 h and 17 µm after 504 h.
- No penetration of the salt elements (Cl, K, Zn) into the coating occurred. Small amounts of Cl, K and Zn could be observed only in the Al based sealer present on the Arc sprayed I-625, HVOF sprayed CorEr and HVOF sprayed CorEr coatings.
- A second set of tests was performed in the same reducing atmosphere, 10 CO₂, 15 H₂O, 5 CO, 500 ppm HCl, N₂ bal (vol%) at 360°C for 168 h but with 5ZnCl₂-5PbCl₂-90KCl (wt%). Lower melting point, T₀, of the salt mixture is 210°C. The Al-based sealer was scratched in some places from the Arc sprayed I-625, HVOF sprayed CorEr and HVOF sprayed CorEr coatings. No corrosion was observed on the coated materials and similarly as observed in first set of tests, a thin oxide layer was developed only on the reference steel 355 with a mean thickness of 8 µm.

High temperature laboratory test.

- No major morphological differences were observed after in plan analysis
- Chloride penetration at the surface was observed (in cross section) on HVOF, HVOF and Ref after test exposure
- Uniform surface oxide was observed on all specimens (except Arc) after testing. Double layered oxide was observed on HVOF, HVOF09 and WO (weld overlay) specimens
- No delamination between coating and base material was observed
- Spray coatings and weld overlay reduced corrosive impact, as uncoated reference sample exhibited most severe corrosion
- Al₂O₃ sealer reduced corrosive impact and was linked to poor salt adherence
- Arc coated specimen appeared to be least affected by corrosion after testing

Field test.

- No Cl penetration depth was recorded, due to both equipment charging effects preventing EDS analysis and that there were less features characteristic of Cl penetration
- Sporadic and thin oxides rather than uniform ones
- There was frequent delamination of coating on Arc and HVOF coated specimens, which was associated with oxidation between the base material and spray coating. Dry sectioning of the samples may also have contributed to the coating removal.
- Reduced spray coating thickness was frequently observed in comparison to lab trials
- No delamination was observed for the WO sample
- Rough estimation of coating removal revealed greatest removal on the HVOF coated sample and least removal on the Arc coated samples
 - × There was greater removal on the non-cleaned side of tube samples versus the cleaned side, but this may be within the error margins of the analysis and/or depend on the sample orientation during sectioning

CONCLUSIONS

- This work has shown that field exposure for only 1 year (one operation season) is too short to evaluate the difference within corrosion between the various coating materials and processes. The general experience is that this kind of evaluation normally needs exposure times of 3 years or more. This is needed also to include various differences in operations (time of full and partial load depending on actual winter period, fuel variations etc.)
- This work claims for the importance to seal any thermal spray coatings for boiler operations as additional contribution to the corrosion protection.
- This work has shown that coating vs. non-protected base material gives improved corrosion resistance, the carbon steel reference materials exhibit far more penetration of corrosive elements and corrosion attack. Both thermal spray coatings and weld overlay coating showed no or very little of penetration or corrosion.
- Coating with HVOF resulted in no or clearly less occurrence of delamination during field exposure than HVOF and arc spray.
- Field exposed HVOF and HVOF samples displayed loss of coating in metallographic cross-sections. This is believed to be a result of sample preparation, since it was not observed visually before sectioning.

- The loss of HVAF coating after field exposure, possibly during sample preparation, indicates that the adhesion may have been lowered during exposure.
- The surface coverage by HVAF coating after field exposure and sample preparation was superior to that of HVOF coating.

Innehåll

1	Inledning	13
1.1	Bakgrund	13
1.2	Beskrivning av forskningen	14
1.3	Mål	15
2	Optimering av HVAF sprutparametrar för CorEr™ material	16
2.1	Provningsomfattning	16
2.1.1	Förutsättningar	16
2.1.2	Genomförande	16
2.1.3	HVAF sprutprocess	17
2.1.4	HVAF princip	18
2.2	Provanalys	18
2.2.1	SEM, svepelektronmikroskop	18
2.2.2	Resultat parameteroptimering	19
3	Korrosionsprovning i laboratorium av HVAF sprutat CorEr™ material	20
3.1	Provningsomfattning	20
3.2	Lågtemperaturprovning i reducerande miljö	20
3.2.1	Inledning	20
3.2.2	Provningsmetod	20
3.2.3	Material	22
3.2.4	Termodynamiska kalkyler	22
3.2.5	Provningsmatris.	24
3.2.6	Resultat.	24
3.2.7	Korttidstest (168 h).	24
3.2.8	Långtidstest (504 h).	25
3.2.9	Kompletterande korttidstest (168 h).	26
3.2.10	Slutsatser.	27
3.3	Högtemperaturprovning i oxiderande miljö och fältprovning	27
3.3.1	Material.	27
3.3.2	Högtemperaturrexponering	29
3.3.3	Provkaraktisering.	30
3.3.4	Resultat	31
3.3.5	SEM analyser, plana provytor	32
3.3.6	SEM analyser, tvärsnitt	35
3.3.7	Röntgendiffraktion (XRD)	51
3.3.8	Summering	51
4	Fältprovning pannor, fakta	53
4.1	E.ON Händelöverket P14	53
4.2	EKOKEM SAKAB	53
4.3	STORA ENSO HYLTE	53

5	Resultat	55
5.1	Lågtemperaturtest i laboratorium	55
5.2	Högtemperaturtest i laboratorium	55
5.3	Fälttest	55
6	Diskussion	57
7	Slutsatser	58
8	Rekommendationer och användning	59
9	Förslag till fortsatt forskningsarbete	60
10	Litteraturreferenser	61
11	Bilagor	62
12	Appendix 1 – Low temperature tests and analyses of coated steel materials	66
13	Appendix 2 – EDS resultat laboratorietest	82
14	Appendix 3 - EDS resultat fälttest	94

1 Inledning

1.1 BAKGRUND

Kraftverkspannor eldade med biobränslen, framförallt de med föroreningar, är ineffektiva i jämförelse med exv. kol-pulver eldade pannor, då de ej kan designas för motsvarande kol-pulver pannors "kritiska" och "superkritiska" ångdata.

Orsaken till detta är främst de högttemperaturkorrosionsproblem som föroreningarna medför och vilket ger förkortad livslängd för pannornas eldstads- och överhettarematerial, samt risk för oförutsedda stopp under pågående eldningssäsong, vilket kan vara förödande främst vintertid. De korrosiva föroreningarna består huvudsakligen av alkalimetaller (K, Na), halogener (Cl) och tungmetaller (Zn, Pb), som vid förbränning ger mycket korrosiva beläggningar och/eller smältor. Det är främst KCl i rökgasen som kondenserar på de "kallare" metallytorna och detta förvärras för bränslen innehållande metallföroreningar som kan ge bly-, zink- och alkaliklorider. "Svåra" bränslen med höga halter av dessa ämnen utgörs främst av returträ och avfall.

Förbränning vid lägre ångdata medför dåligt utnyttjande av de förnyelsebara biobränslena genom lågt utbyte av elproduktion i förhållande till bränslets energiinnehåll. För ett bättre utnyttjande av förnyelsebara biobränslen behöver kraft- och värmeverk öka energieffektiviteten, samt öka andelen producerad energi i form av elektricitet och inte minst utöka tillgängligheten för en maximal energiproduktion. Teknik för att designa för högre ångdata finns sedan en längre tid tillgänglig, men användningen begränsas av att dagens material ger en för kort livslängd och har uppenbara risker för oförutsägbara produktionsstopp. Förkortad livslängd p.g.a. korrosiva bränslen kan bero på just regelrätt korrosion, men kan även orsakas av erosion då korrosiva bränslen ofta ger "klibbiga" avlagringar och dessa måste avlägsnas exempelvis genom mer frekvent sotblåsning.

Konstruktion för högre ångdata med svårare bränslen kan underlättas genom att redan från start planera för tillsats av korrosionshämmande additiv.

Ytterligare effekt fås dock om även mer korrosionsbeständiga material används i kritiska komponenter, vilka främst är tuber. Detta kan traditionellt göras på tre sätt.

Ett sätt är att hela tuber byts ut mot mer höglegerade tuber, alternativt komponenttuber med olika material på ut och insidan. Kostnaden för detta är mycket hög och för många material finns begränsningar vad gäller tillåtna tryck och svetsbarhet. Detta problem kan kringgås genom att med påläggssvetsning applicera en skyddande beläggning utanpå tuberna, men även detta är förhållandevis kostsamt. För de nämnda alternativen blir effekten på erosionsmotståndet oftast ej dramatiskt förändrad. Högre hårdhet och därmed vanligen även förbättrat erosionsmotstånd kan uppnås genom termisk sprutning med konventionell teknik, då detta medger val av andra materialtyper.

Kostnaden för beläggning med termisk sprutning är vanligen lägre än för påläggssvetsning och dessutom är metoden avsevärt snabbare. Största nackdelarna är att skikten blir porösa och därmed ej diffusionstäta, samt att bindhållfastheten blir låg, vilket ger risk för delamineringsskador resulterande i förlust av beläggningarna.

1.2 BESKRIVNING AV FORSKNINGEN

Avsikten var att utvärdera nästa generations teknologi för termisk sprutning, HVOF, för skydd mot högttemperaturkorrosion i pannor. Författarna veterligen och bekräftat med en litteratursökning, så finns inga eller mycket få studier publicerade där en sådan utvärdering gjorts. Försöken utfördes för både eldstads- och överhettarmaterial. Provningsen utfördes både i form av laboratorie- och fältförsök. Som referens användes i dag vanliga beläggningsmetoder.

Steg 1 Parameteroptimering för HVOF mot eldstadstuber och överhettartuber för aktuella material. Optimeringen innefattade även provning av pulver med olika grad av kornstorleksfördelning för att hitta optimalt förhållande mellan pulverkostnad och skiktets täthet och bindhållfasthet. Optimering av tätmedel för högttemperatur som ett yttre skikt, för att uppnå bästa penetration i skiktens ytporositet.

Steg 2a Tillverkning av provkupper (50x20x5 mm) för provning i laboratoriemiljö enligt följande:

- | | |
|------------------------|---|
| • Arc (400 µm): | Alloy 625 (inget bindskikt) |
| • HVOF (400 µm): | Alloy 625 (inget bindskikt) |
| • HVOF (400 µm): | Alloy 625, CorEr (inget bindskikt) |
| • Påläggssvets (3 mm): | Alloy 625 (inget bindskikt) |
| • Referensmaterial: | typiskt för eldstads- och överhettartuber vid aktuella designdata |

Steg 2b Provning med syntetiska beläggningar från "svåra" bränslen i reducerande och oxiderande gasmiljö.

Exponering upp till 504 timmar vid 360 oC (eldstad) och 600 oC (överhettare).

Utvärdering/rankning av prover genom metoder såsom: svepelektronmikroskopi, porositetsbestämning, kemisk analys (av element som penetrerat in i skikten samt i gränzonen skikt/grundmaterial), bindhållfasthet, avverkning (vikts- och tjockleksändring).

Steg 2c Efter avslutad provning gjordes en sammanställning samt utlåtande/teorier kring provningsresultaten samt vad detta kan tänkas innebära praktiskt under en längre tidsperiod.

Steg 3a Tillverkning av provmaterial för fältexponering i 3 st pannor med de aktuella förhållandena. Applicering avser både eldstadsväggar och överhettare.

Proverna beläggs på med en längd om ca. 1 m per material, samt placeras i pannan med en "standard" tub mellan varje prov som referens.

Proverna gjordes med följande material;

- | | |
|------------------------|---|
| • Arc (400 µm): | Alloy 625 (inget bindskikt) |
| • HVOF (400 µm): | Alloy 625 (inget bindskikt) |
| • HVOF (400 µm): | Alloy 625, CorEr (inget bindskikt) |
| • Påläggssvets (3 mm): | Alloy 625 (inget bindskikt) |
| • Referensmaterial: | "standard" eldstads- respektive överhettartub |

Steg 3b Vid efterkommande driftstopp under år 2015 togs proverna ut för analys. Provytorna var dock av sådan storlek att en senare ansökan kan möjliggöra ytterligare provuttag även senare.

Utvärdering/rankning av prover genom metoder såsom: visuell inspektion, mikroskopi, porositetsbestämning, kemisk analys (av element som penetrerat in i skikten samt i gränzonen skikt/grundmateria), bindhållfasthet, avverkning (tjockleksändring).

Steg 3c Efter analys av proverna gjordes en sammanställning samt utlåtande/teorier kring provningsresultaten samt vad detta kan tänkas innebära praktiskt under en längre tidsperiod.

1.3 MÅL

Målet med projektet var att hitta en metod som för att producera beläggningar som utan risk för delaminering på ett unikt sätt skyddar mot en kombination av erosion och högtemperaturkorrosion för såväl eldstads- som överhettartuber vid högre ångdata och med "svåra" bränslen.

De ångdata som skall kunna uppnås skall vara minst i nivå med Värmeforsks generella mål på 500oC, 550oC och 600oC för hushållsavfall, returträ respektive biobränsle.

Metoden skall kunna appliceras såväl vid nytillverkning som på plats.

Förväntad livslängd om minimum 5-10 år utan risk för oförutsedda driftstopp under eldningssäsong.

Metoden skall vara mera kostnadseffektiv än dagens skyddsmetoder. Jämfört med påläggsvetsning skall kostnaden vara minst halverad.

Projektet skall resultera i ett underlag för beslut av skyddsmetod gällande förväntad livslängd för respektive metod.

2 Optimering av HVOF sprutparametrar för CorEr™ material

2.1 PROVNINGSOMFATTNING

Som första steg gällde att ta fram optimala parametrar för sprutning av Ni-bas legeringen CorEr™ med en UniqueCoat HVOF utrustning med M3 sprutpistol, CorEr är en modifierad Alloy 625 (I-625), som har tillsatser vilka främst ökar hårdheten jämfört med standard Alloy 625, även känd som Inconel® 625.

Därefter valdes de parametrar som gav lägsta "as-sprayed" porositet för att framställa provkupper för laboratorieförsök under representativ korrosiv miljö vid både låg och hög temperatur.

2.1.1 Förutsättningar

- Proverna har måtten 20*20*8 mm
- Substratmaterial är plattjärn av kolstålet Domex 355, med samma sträckgräns och mycket snarlik kemisk sammansättning som tryckkärlsstålet P355GH.
- Måltjocklek är 400 µm
- Pulver av CorEr™ är tillhandahållet av MH Engineering AB.
- Sprutning har genomförts på ett sätt som är realistiskt för att kunna genomföra i verkligheten för senare fältsprutning i motsats till att göra saker på labb-skalenivå på ett sätt som sedan ej är möjligt att repetera i den faktiska applikationen.
- Blästring har gjorts med HVOF pistol vinkelrätt mot ytan på ett avstånd av 400 mm med Aluminiumoxid Grit 220.
- Sprutning har skett i ett kontinuerligt förlopp med paus mellan varje slag/passering. Detta för att simulera tidsrymden och frekvensen med vilken flaman träffar en given punkt på applikationens objekt.
- Sprutningen har avbrutits och provet har kylts ner efter ca 2/3 -3/4 av slutlig tjocklek för att kunna mäta skiktjocklek. Sprutningen har sedan återupptagits för att få slutlig tjocklek på skikt.
- Pulvret har storleksanalyserats och dess storleksfördelning är inte helt optimal för HVOF, lite färre grova partiklar skulle vara en fördel.

2.1.2 Genomförande

Ett större antal testsprutningar har genomförts och utifrån dessa valt ut 3 olika konfigurationer för UniqueCoat HVOF M3 pistolen för slutlig provsprutning.

De 3 olika pistolkonfigurationerna utgörs av 3 olika pipor (sekundärmunstycke) för M3 pistolen.

Inom var och en av de 3 pistolkonfigurationerna har parametrar ändrats.

De parametrar som ändrats är sprutavstånd, pulverinjektor och pulvermatning (g/min).

M3 pistolen har i alla konfigurationer varit försedd med munstycke i grafit och pulver har därför kunnat köras rent utan inblandning av blästermedia som annars kan vara brukligt med metalliska pulver och HVOF. Ingen igensättning av munstycket noterades under sprutning, vilken pågick under ett antal dagar.

Alla varianter som sprutats finns representerade i bilaga 1.

2.1.3 HVAF sprutprocess

HVAF-processen (High Velocity Air Fuel), Figur 1, använder gasol, propylen eller naturgas som bränsle och förbränner detta tillsammans med tryckluft och inte syrgas som den konkurrerande höghastighetsprocessen HVOF (High Velocity Oxy Fuel).

Bränslet och luften blandas och antänds i pistolens brännkammare, initialt med ett tändstift men efter det underhålls förbränningen av en keramisk platta som blir så varm att en kontinuerlig antändning av bränsleblandningen sker.

De varma gaserna från förbränningen strömmar ut genom ett de Laval munstycke med en gashastighet på upp till 1500 m/s.

Det material (pulver) som skall processas av HVAF-pistolen för att sedan appliceras på ett objekt i form av en yteläggning matas in axiellt längst bak i pistolen och åker sedan genom brännkammare och munstycke där pulvret värms upp och accelereras till en hastighet på upp till 1200 m/s.

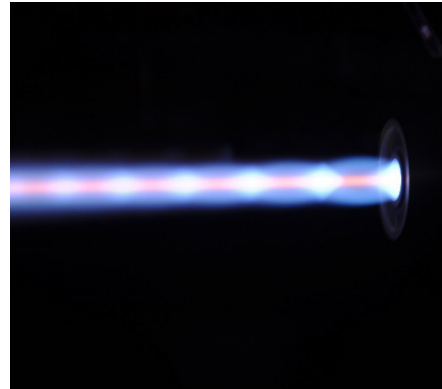
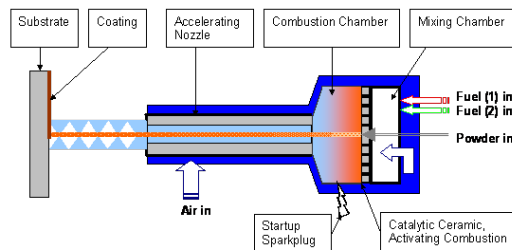
Den temperatur som partiklarna i pulvret värms upp till bestäms till viss del av parametrar som bränsle och luftmängd men även av hårdvarukonfiguration av HVAF-pistolen i form av val av brännkammare, längder och divergens på De Laval munstycket, längder på pulverinjektorer etc.

Det är enkelt att inom ett relativt stort temperaturintervall skapa optimala förutsättningar för olika material (pulver) och anpassa dess uppvärmning och partikelhastighet för olika sprutapplikationer.

Processen är robust och processutrustningen är okomplicerad, den luft som använd till förbränningen matas genom HVAF-pistolen på ett sådant sätt att den innan den används för förbränning av bränslet kyler pistolen. Det finns alltså inget behov av externa vattenkylare såsom är fallet med alla konkurrerande HVOF-processer.

Processen HVAF [1] är mindre komplicerad och har lägre driftskostnader (bränsle, syre, reservdelar etc.) per tidsenhet jmf med konkurrerande HVOF-processer. Den har dessutom en högre beläggingshastighet (mängden material processad av HVAF pistol per tidsenhet) och högre pulververkningsgrad (mängden pulver av inmatad mängd som faktiskt fastnar på det sprutade objektet), vilket ger positiva effekter både på produktivitet och på pulverkostnader.

2.1.4 HVAF princip



Figur 1. HVAF princip.

Figure 1. HVAF principle.

2.2 PROVANALYS

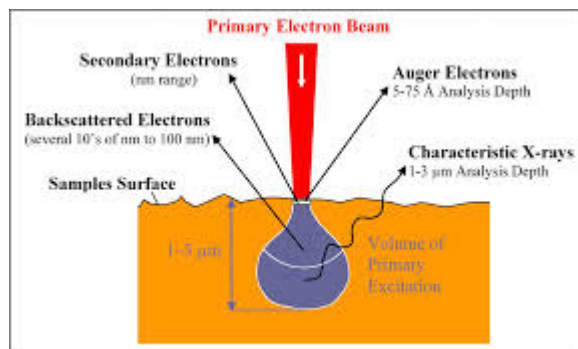
2.2.1 SEM, svepelektronmikroskop

Svepelektronmikroskop (SEM) ger avbildning av ytor upp till förstöringsgrader på ca 100 000 gånger under gynnsamma omständigheter. Den goda upplösningen i kombination med möjligheten att analysera provets sammansättning med hjälp av den röntgenstrålning provet emitterar under avbildningen ger ett instrument med mycket användbara egenskaper. Metoden har under lång tid använts för analys av beläggningar och ger snabb och lättöverskådlig information om ytstruktur och sammansättning, Figur 2.

I svepelektronmikroskopet låter man en elektronstråle svepa över provet. Då elektronstrålen träffar ytan kommer växelverkan med atomerna göra att det inom en liten päronformad volym (*aktiverad volym*) i provet kommer att bildas bakåtspridda elektroner, sekundärelektroner och elektromagnetisk strålning. Sekundärelektronerna emitteras från det yttersta skiktet (50-100Å) och utnyttjas för SEM-avbildning genom att man detekterar dessa och låter intensiteten i en mätpunkt motsvara en pixel på den bild som återges.

Vid bestrålning med elektroner kommer provet även att emittera högenergetisk röntgenstrålning från större djup (1-6 µm). Denna strålning kallas den *karaktäristiska röntgenstrålningen* eftersom den har unika energinivåer för varje grundämne. Strålningen detekteras med energidispersiv röntgenspektroskopi (EDS) eller våglängdsdispersiv röntgenspektroskopi (WDS). Moderna EDS-detektorer kan under goda omständigheter detektera element ned till bor och ge kvantitativa resultat ned till syre. Noggrannheten vid analys av relativ sammansättning med SEM-EDS brukar anges till ±1 viktprocent. [2]

Förutom ytanalys med SEM-EDS kan en analys av elementfördelningen längs en linje "linescan" eller över en yta "mapping" utföras. Dessa tekniker kan t.ex. ge information om djupfördelningen av ämnen i beläggningar och korrosionsskikt i ett tvärsnitt.



Figur 2. SEM (Scanning Electron Microscope) princip.

Figure 2. SEM (Scanning Electron Microscope) principle.

2.2.2 Resultat parameteroptimering

Resultatet är 12 st olika konfigurationer av skikt, prov 1, 3, 5, 7, 9..... 21, 23 (ojämna nummer)

För varje konfiguration sprutades och plockades ur sprutningen representanter för varje konfiguration som har en tunnare skiktjocklek, typiskt 300 μm . Detta för att ge möjligheten att testa också ett tunnare skikt som då kan spara pengar om det är tillfyllest.

Dessa tunnare prov har jämna nummer och paras ihop med de andra proverna med samma konfiguration, 2 till 1, 4 till 3, 6 till 5 etc.

Rekommendation blev skikt nr 9 nr 11 eller nr 15 då de är till synes tätast och har, om man tittar i kolumn I i bilaga 1, en hög "Deposition Efficiency" och till synes ger de tätaste skikten, se SEM bilder för de tre pistolkonfigurationerna i bilaga 2.

3 Korrosionsprovning i laboratorium av HVAF sprutat CorEr™ material

3.1 PROVNINGSOMFATTNING

Provning med syntetiska beläggningar från "svåra" bränslen i reducerande och oxiderande gasmiljö.

Exponering upp till 504 timmar vid lågtemperatur korrosion vid 360 °C (eldstad) och högtemperatur korrosion vid 600 °C (överhettare).

Utvärdering/rankning av prover genom metoder såsom: svepelektronmikroskopi SEM, porositetsbestämning, kemisk analys (av element som penetrerat in i skikten samt i gränsskikt/ grundmaterial), bindhållfasthet, avverkning (vikts- och tjockleksändring).

3.2 LÅGTEMPERATURPROVNING I REDUCERANDE MILJÖ

3.2.1 Inledning

Målet med projektet var att utvärdera beläggningar på stål i förbränningsmiljö motsvarande den för "svåra" bränslen från exv. bränslen som biomassa, returträ, sopförbränning etc.

Korrosionsprovningen och utvärderingen utfördes av Åbo Akademi, avdelningen för processkemi, laboratorium för oorganisk kemi.

Personal involverade var projektledare Patrik Yrjas D.Sc, Dorota Bankiewicz D.Sc. (laboratorieprovning, resultatanalys och rapportering) och Jaana Paananen laboratorieassistent (laboratorieprovning).

3.2.2 Provningsmetod

Korrosionsprovning utfördes i laboratorium vid låg temperatur.

Före provning rengjordes alla prover med etanol i ultraljudsbad.

Före ugnsexponering föroxiderades proverna under 24 timmar vid 200 °C och belades därefter med en salt-mix av 10 vikt% ZnCl₂- 90 wr% KCl (0,25 g/prov).

Sedan exponerades proverna (6 st. åt gången) vid 360 °C i en horisontell tubugn under 168 och 504 timmar i en reducerande atmosfär.

Atmosfär: 500 ppm HCl, 5% CO, 10% CO₂, 15% H₂O, bal. N₂ med totalt gasflöde om 2.0 l/min.

Efter korrosionsprovning i reducerande atmosfär fick proverna svalna till rumstemperatur i flödande N₂-gas. Sedan försågs proverna med några droppar epoxi för att binda salt blandningen och eventuella korrosions produkter mot underliggande substrat.

Efter härdning av epoxi placerades proverna i gjutformar för fullständig ingjutning.

Proverna sågades sedan i mitten för uttag av tvärsnitt. Vattenfri olja användes som smörjmedel vid kapningen.

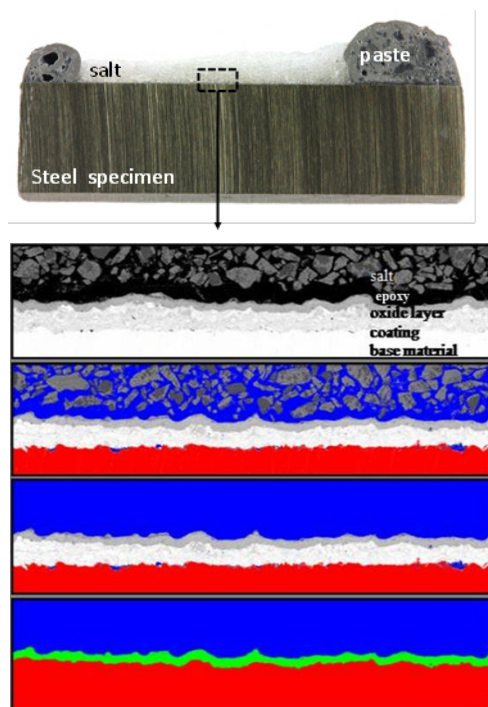
Tvärsnitten slipades först i fotogen med upp till 2 500 korn SiC slippapper, därefter polering med silke och slutligen 1 µm diamantpasta.

Därefter rengjordes proverna med petroleum-eter i ultraljudsbad.

Fotogen användes som smörjmedel vid polering för att undvika upplösning av kloridföreningar.

Proverna analyserades med SEM/EDS (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) och i huvudsak användandet av reflekterade elektroner för avbildning utifrån atomnummerkontrast. Identifiering av korrosionsprodukter utfördes medelst EDS "mapping".

Tjocklekar av korrosionsprodukter (i de fall detta förekom) bestämdes med SEM reflektionsbilder. Panoramabilderna behandlades sedan digitalt med hjälp av kontrastskillnader. Exempel på SEM panoramabild visas i nedan Figur 3.



Figur 3. Tvärsnitt av stålprov och schematisk vy av SEM-bilders färgläggningssteg för att identifiera tjocklek av oxidlager.

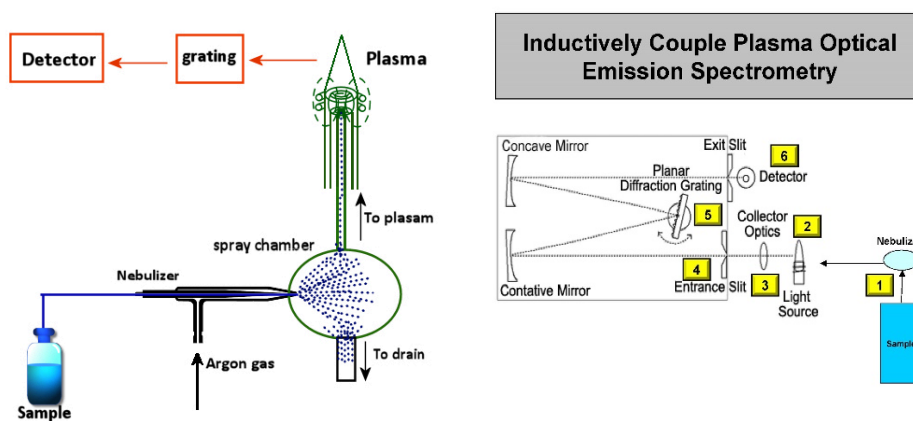
Figure 3. A steel sample cross-section and a schematic view of SEM picture's coloring stages in order to determine oxide layer thickness.

Efter färgsättning av panoramabilden, identifierades tjockleken för korrosionslager för varje vertikal linje av bildpunkter och omräknas till µm [3,4].

Saltblandningen gjordes genom blandning av KCl och ZnCl₂ med efterföljande partiell smältning i ugn, kylning, krossning och siktning till kornstorlek 53- 250 µm.

Den erhållna syntetiska avlagringen analyserades med ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) för att verifiera saltblandningens sammansättning efter värmebehandlingen.

Principen för ICP-OES visas i nedan Figur 4.



Figur 4, Princip för ICP-OES
Figure 4, Principle for ICP-OES

Ursprunglig sammansättning av saltblandningen: 10 vikt% ZnCl_2 och 90 vikt% KCl hade ändrats till 9 vikt% ZnCl_2 och 93 vikt% KCl . Summan 102% beror på analysavvikelse (+/- 5%). Resultatet ansågs tillräckligt väl överensstämmande med originalblandningen.

Gasblandningen vid ugnsexponeringarna bestod av 500 ppm HCl , 5 vol% CO , 10 vol% CO_2 , 15 vol% H_2O och balans av N_2 .

3.2.3 Material

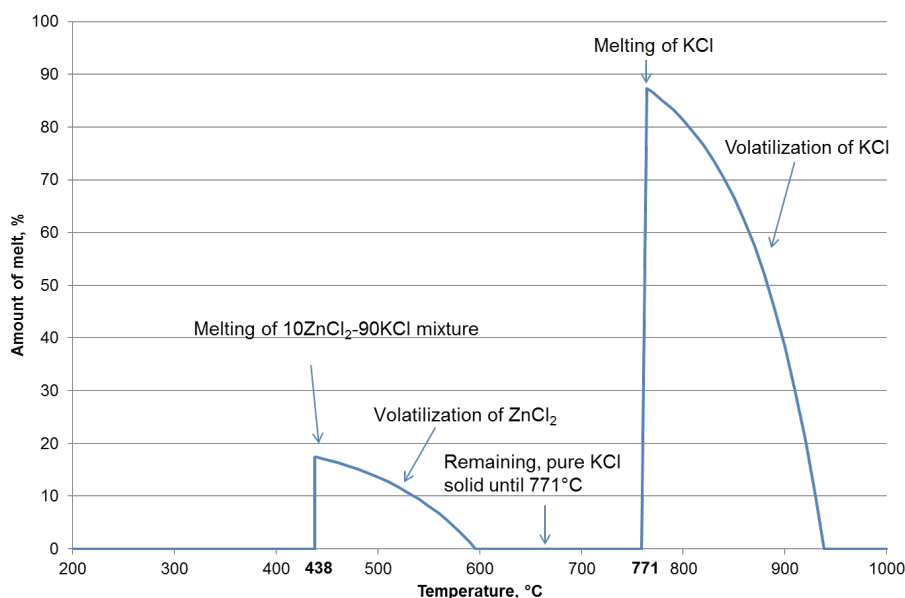
Sex material ingick i provningen, fem beläggningar och ett kolstål som referensmaterial.

1. Ljusbåge (Arc) sprutad I-625, 400 μm + tätare 503 (Al-fosfat), sintrad 3 veckor vid 300°C, märkt - A10
2. HVAF sprutad CorEr™, 400 μm + tätare 503, sintrad 3 veckor vid 300°C, märkt - 11
3. HVOF sprutad CorEr™, 400 μm + tätare 503, sintrad 3 veckor vid 300°C, märkt - 10
4. HVAF sprutad CorEr™, 300 μm , märkt - 12
5. Påläggssvetsad I-625, 3mm, märkt - W09
6. Referens material - stål 355, märkt - R8

3.2.4 Termodynamiska kalkyler

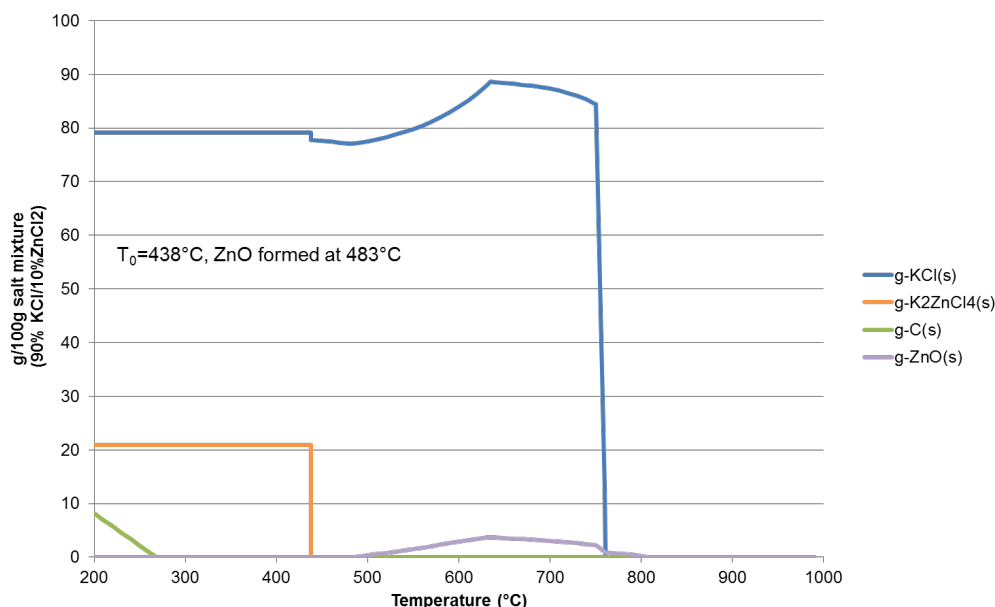
Den första smälttemperatur $T_0 = 438^\circ\text{C}$ för saltblandningen 10 ZnCl_2 -90 KCl vikt% fastställdes genom termodynamisk jämviktsberäkning. Vidare beräknades smältkurvorna av saltblandningen vid aktuella provningsförhållanden och vid olika temperaturer, vilka presenteras i Figur 5 nedan. Den beräknade T_0 för 10 ZnCl_2 -90 KCl vikt% blandningen blir 438 °C efter att ZnCl_2 börjar bli flyktig och lämnar en ren KCl

från ~600 °C som förblir i fast fas till 771 °C, där det smälter och blir flyktig.
Jämviktsresultaten förutser blandningen av saltet och mängd av olika kemiska
sammansättningar vid olika temperaturer, Figur 6. Det förväntas vid 360 °C temperatur
att saltblandningen mestadels består av KCl och K_2ZnCl_4 .



Figur 5. Den kalkylerade smältkurvan för 10ZnCl₂-90KCl (vikt%) saltblandning vid 200-1000°C temperaturområde i provningens gasatmosfär.

Figure 5. The calculated melting curve of a 10ZnCl₂-90KCl (wt%) salt mixture at 200-1000°C temperature range in test gas atmosphere.



Figur 6. Förväntad kemisk sammansättning för 10ZnCl₂-90KCl (vikt%) saltblandning vid 200-1000°C temperaturområde i provningens gasatmosfär.

Figure 6. The predicted changes in composition of 10ZnCl₂-90KCl (wt%) salt mixture at 200-1000°C temperature range in test gas atmosphere.

3.2.5 Provningsmatris.

Proverna exponerades i en reducerande gasatmosfär av 500 ppm HCl, 5 vol% CO, 10 vol% CO₂, 15 vol% H₂O, och resten N₂ vid ett flöde av 2 l/min vid 360°C under 168 och 504 timmar. Tabell 1 presenterar provningsmatrisen.

Tabell 1. Provningsmatris

Table 1. Test matrix

Material	Typ av test	Tid, h	Gasatm., 2l/min	Temp., °C	Beläggning, vikt%
A10 11 H10 12 W09 R8	Korrosion	168	500 ppm HCl, 5 CO, 10 CO ₂ , 15 H ₂ O, bal N ₂ vol%	360	90KCl-10ZnCl ₂
A10 11 H10 12 W09 R8	Korrosion	504	500 ppm HCl, 5 CO, 10 CO ₂ , 15 H ₂ O, bal N ₂ vol%	360	90KCl-10ZnCl ₂
A10 11 H10 12 W09 R8	Korrosion	168	500 ppm HCl, 5 CO, 10 CO ₂ , 15H ₂ O, bal N ₂ vol%	360	90KCl-5ZnCl ₂ -5PbCl ₂

3.2.6 Resultat.

Nedan refererade figurer och tabeller hänvisar till appendix 1.

Figur A1-1 visar tvärsnitt av proverna före exponering. Detta visar de generella strukturerna samt bindzonen mellan de sprutade skikten och grundmaterialet. Medeltjocklekarna för de sprutade skikten visas i tabell A1-1.

Tre testmetalliseringar: Arc (ljusbåge) sprutat I-625 (A10), HVOF (High Velocity Air Fuel) sprutat CorEr™ (modiferad I-625) (A11) och HVOF (High Velocity Oxy Fuel) sprutat CorEr™ samt alla försedda med tätskikt av 503 tätare (Al-fosfat) med efterföljande ugnssintring vid 300 °C under 3 veckor.

Exempel på sprutade prover visas i Figur A1-2. Figur A1-2a visar tvärsnitt på Arc-sprutat (A10) skikt där 503 tätaren ligger längs upp. Figur A1-2 b och c visar SEM bild för 503 tätaren. Det kan observeras att tätaren är uppbyggd av tätpackade partiklar av Al₂O₃ med några få µm storlek. Figur A1-2 d visar spektrum för tätarens sammansättning.

3.2.7 Korttidstest (168 h).

Inget av de sprutade skikten uppvisade någon korrosion efter korttidstestet om 168 h vid 360 °C. Skikten behöll sina ursprungliga strukturer. Ingen utarmning av elementen på skiktens yta kunde konstateras och ej heller något oxid-skikt. För prover med tätare, som gav ett yttskikt av Al₂O₃, (A10, 11 och H10) observerades rester från saltet.

För referensmaterialet i kolstål (R8) observerades ett utvecklat tunt oxidskikt och beräknades till en medeltjocklek om 12 µm över en sträcka om 4 mm i mitten av provet.

Analysen av det Arc-sprutade I-625 provet efter 168 h vid reducerande atmosfär med ZnCl_2 -KCl vid 360°C visade inte på någon förändring av skiktet (Figur A1-3). Ingen saltpenetration kunde uppmätas. Tätaren är svår att identifiera på panoramabilden men indikeras väl med EDS. En mera detaljerad analys av tätaren (när C uteslöts) gav ca 4 w% av Cl och K och något mindre av Zn. Ingen ökad koncentration kunde påvisas i gränsen mellan tätaren och sprutat skikt. Saltets beståndsdelar var homogent fördelade i tätaren med något ökad koncentration på ytan.

Analysen av det HVOF-sprutade CorErTM-provet efter 168 h vid reducerande atmosfär med ZnCl_2 -KCl vid 360°C visade inte på någon förändring av skiktet (Figur A1-4). Ej heller här fanns någon penetration av salt i skiktet. Tätaren visade på samma resultat som för ovan Arc-prov.

Även HVOF-sprutat CorErTM visade samma resultat med skillnaden att tätaren visade på ca 5 w% av Cl, K och något lägre gällande Zn (Figur A1-5).

Även det HVOF-sprutade CorErTM-skiktet utan tätare visade mycket god resistens mot saltet och var helt utan penetration eller närvaro av saltets element på ytan (Figur A1-6).

Även det påläggssvetsade skiktet av I-625 visade på samma resultat som de sprutade skikten (Figur A1-7).

Referensmaterialet kolstål typ 355 var det enda provet som visade på ett tunt oxidskikt på ytan med tjocklek om ca 12 µm. Vid detaljanalys av korrosionsgropar (Figur A1-8) kunde indikeras O, Fe och Si. Sannolikt fyller bildade Fe-oxider ut ytans ojämnheter. Si förklaras delvis av partiklar som fastnat vid provprepareringen (slipning). Stålets yta var anrikad av saltets element (upp mot 20 w% av K, Cl och Zn).

3.2.8 Långtidstest (504 h).

Liksom för 168 timmars exponering har ingen av de sprutade skikten påverkats av korrosion efter 504 h och 360°C. Skikten visar på ursprunglig struktur och ingen utarmning av beståndsdelarna har observerats. Ej heller hade några mätbara oxidskikt uppstått förutom på referensmaterialet i kolstål R8. Detta oxidskikt uppmättes till 17 µm. Även vid denna exponering uppvisade ytans tätare rester från saltet (A10, 11 och H10).

Analys av Arc-sprutat I-625 efter 504 h vid reducerande atmosfär med ZnCl_2 -KCl vid 360°C visade inte på någon förändring av skiktet (Figur A1-9). Ingen saltpenetration kunde uppmätas. Tätaren är svår att identifiera på panoramabilden men indikeras väl med EDS. En mera detaljerad analys av tätaren (när C uteslöts) gav ca 7 w% av Cl och K och över 9 w% av Zn. Detta indikerar en något förhöjd anrikning av salt beståndsdelar i tätaren jämfört med korttidstestet. Ingen ökad koncentration kunde påvisas i gränsen mellan tätaren och sprutat skikt.

Analysen av det HVOFsprutade CorErTM-provet efter 504 h vid reducerande atmosfär med 90 KCl-10ZnCl₂ at 360°C visade inte på någon förändring av skiktet (Figur A1-10). Ej heller här fanns någon penetration av salt i skiktet. En mera detaljerad analys av tätaren (när C uteslöts) gav ca 2 w% av Cl och K och upp till 10 w% av Zn. Ingen ökad koncentration kunde påvisas i gränsen mellan tätaren och sprutat skikt.

Även HVOF-sprutat CorEr™-provet visade samma resultat med skillnaden att tätaren visade på ca 5 w% av Cl, och ca 10 w% av K och Zn (Figur A1-11). I motsats till tidigare prover var dessa mera koncentrerade istället för jämnt fördelade på ytan.

Även det HVOF-sprutade CorEr™-skiktet utan tätare visade mycket god resistens mot saltet och var helt utan penetration eller närvaro av saltets element på ytan (Figur A1-12).

Även det påläggssvetsade skiktet av I-625 visade på samma resultat som de sprutade skikten (Figur A1-13).

Som ovan beskrivits har inget av skikten korroderat eller oxiderat efter 504 timmars exponering. Liksom för korttids exponeringen var det bara referensmaterialet i kolstål typ 355 som visade på oxidation av ytan, ca 17 µm. Detaljerad analys av korrosionsgröpar på ytan indikerar på samma sätt som för korttidsexponeringen närvaro av O, Fe och Si (Figur A1-14).

3.2.9 Kompletterande korttidstest (168 h).

Då inget av ovan tester gav någon märkbar korrosion på de sprutade skikten eller påläggssvetsade provet diskuterades inverkan från tätaren. Denna kan anses inert i aktuell miljö och i motsats till skikt i verkliga pannor blir den i aktuella test ej utsatt för termisk cykling. I praktiken har det efter drift i pannor observerats att den spricker, vilket är naturligt för en keram vid termisk cykling.

Vid ovan tester kunde ej heller observeras några sprickor i tätaren och proverna var ej heller utsatta för termisk cykling.

För att simulera verkligheten i pannor gjordes nya tester med skrapmärken genom tätaren, ner till de sprutade skikten.

Saltet förändrades också till att använda 5ZnCl₂-5PbCl₂-90KCl (vikt%). (T₀=210°C i oxiderande och 377°C i reducerande miljö), medan gasblandning och temperatur behölls lika som i föregående tester (10% CO₂, 15% H₂O, 5% CO, 500 ppm HCl, N₂ bal. och 360°C).

Panoramabilden (Figur A1-15) visar Arc-sprutat I-625 efter testet och med ytan utan tätare markerad med en oval. Dock kunde liksom tidigare inget korrosionsangrepp identifieras på ytan som var fri från tätare.

Panoramabilden (Figur A1-16) visar HVOF-sprutat CorEr™ efter testet och med ytan utan tätare markerad med en oval. Dock kunde liksom för Arc I-625 inget korrosionsangrepp identifieras på ytan som var fri från tätare.

Panoramabilden (Figur A1-17) visar ett HVOF-sprutat CorEr™-prov med samma resultat som ovan.

Analys av HVOF-sprutat CorEr™ helt utan tätare gav samma resultat. Viss mängd Cl, K och Zn observerades på ytan (Figur A1-18). Detta är mest sannolikt spår från sprickor mellan det sprutade skiktet och epoxilimmet.

Det påläggssvetsade I-625 provet visade samma resultat, men med ett tunt oxidskikt innehållande små mängder av Cl, K och Zn (Figur A1-19). Då detta tidigare ej observerats och tjockleken knappt var mätbar och antages ligga < 1 µm, är dock värdet av denna information ringa.

På referensmaterial av kolstål typ 355 har ett oxidskikt uppstått, tjocklek ca 8 µm (Figur A1-20). I en korrosionsgrop analyserades förekomst av Cl och K.

3.2.10 Slutsatser.

De första testerna bestod av 6 material (4 sprutade skikt, ett påläggssvetsat och ett referensstål) i reducerande miljö 10 CO₂, 15 H₂O, 5 CO, 500 ppm HCl, N₂ bal (vol%) vid 360°C med 10ZnCl₂-90KCl (vikt%) under 168 respektive 504 h.

De sprutade skiktet fungerade bra och utan några korrosionsangrepp.

På referensmaterialet av kolstål typ 355 hade formats ett tunt oxidskal, medel ca 12 µm efter 168 h och ca 17 µm efter 504 h. Ingen penetration av saltets element (Cl, K och Zn) kunde observeras i de sprutade skikten. Små mängder av dessa kunde endast observeras i tätaren 503 (Al-oxid).

I det utökade andra testet i reducerande miljö 10 CO₂, 15 H₂O, 5 CO, 500 ppm HCl, N₂ bal (vol%) vid 360°C under 168 h med saltblandning 5ZnCl₂-5PbCl₂-90KCl (vikt%) (T₀ för saltblandningen är 210°C) och med repor i tätaren, så uppvisades ej heller någon korrosion av de sprutade skikten.

3.3 HÖGTEMPERATURPROVNING I OXIDERANDE MILJÖ OCH FÄLTPROVNING

3.3.1 Material.

Kolstål av typ 355 levererades som rektangulära testkuponger i sandblästrat tillstånd (~ 22 x 20 x 10 mm) med olika ytbeläggningar enligt Tabell 2. Blästringen var utförd med vanlig blästersand med inblandad Al₂O₃ för att erhålla tillräckligt ytprofildjup. Ett extra toppskikt med aluminiumoxid (tätare) var också pålagt på provtyperna HVOF09, HVOF och Arc med en tjocklek om ~40 µm.

Det tillhandahålls även fältprover av överhettartuber (rostfritt och kolstål) med de olika ytbeläggningarna. Fältexponeringarna hade gjorts i pannor vid tre olika anläggningar: E.ON P14, Sakab WTE och Stora Enso Hyltebruk. Proverna från de olika anläggningarna redogörs för i Tabell 3. Proverna från E.ON och Sakab hade rengjorts på en sida (längs med rörets längd). Rörprover från Stora Enso Hyltebruk erhöles som rengjorda halvlängder. Bilder på rören samt var tvärsnitt togs för vidare analys visas i Figur 7-9. Ytbeläggningarna var visuellt i gott skick, med undantag för Arc ifrån Stora Enso Hyltebruk som hade börjat lossna. I detta fall kunde små flagor av ytbeläggningen brytas loss från kanterna med fingrarna.

Tabell 2. Materialbeskrivning (labbprover)

Table 2. Description of as received material for laboratory exposure testing.

Prov	Tätare	Termisk sprutbeläggning		Grund-material
		Typ	Tjocklek (µm)	
Ref				355 Stål
Påläggssvets (WO, weld overlay)		IN625	3000	
HVOF09	Al ₂ O ₃	CorEr	300	
HVOF10		CorEr	400	
HVOF	Al ₂ O ₃	CorEr	400	
Arc	Al ₂ O ₃	IN625	400	

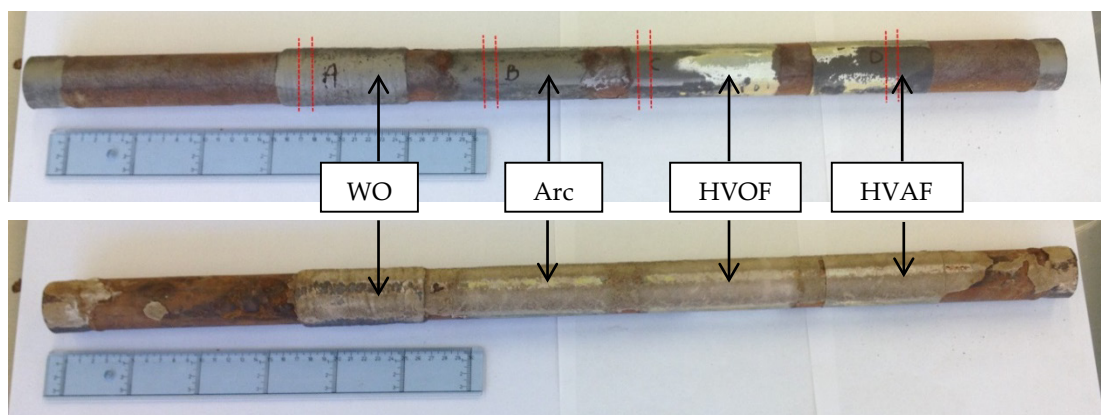
Tabell 3. Beskrivning av fältprover

Table 3. Tubing material received from field trials.

Kraftverk	Substrat- material	Rör Ø (yttre, mm)	Beläggning			
			Arc	HVOF (med Al ₂ O ₃ - tätare)	HVOF	WO
E.ON P14	Kolstål 355	~ 40	✓	✓	✓	✓
Sakab WTE	Kolstål St. 35.8	~ 60	✓	✓	✓	✓
Stora Enso Hyltebruk*	Rostfritt stål 354 MA	Tubskydd (halvrör)	✓	*	✓	†

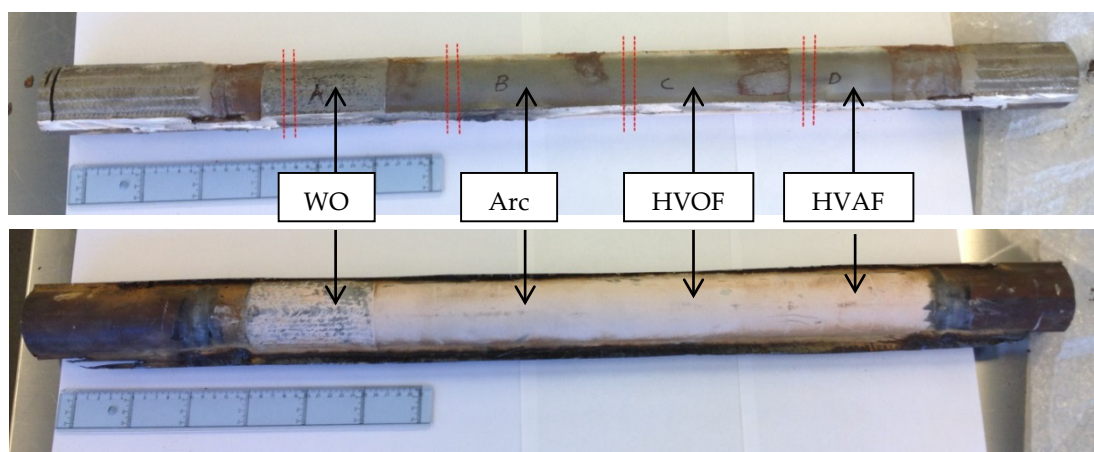
* Gick ej att urskilja beläggningen på provet

† Ingen påläggssvets gjordes då substratmaterialet var av rostfritt stål



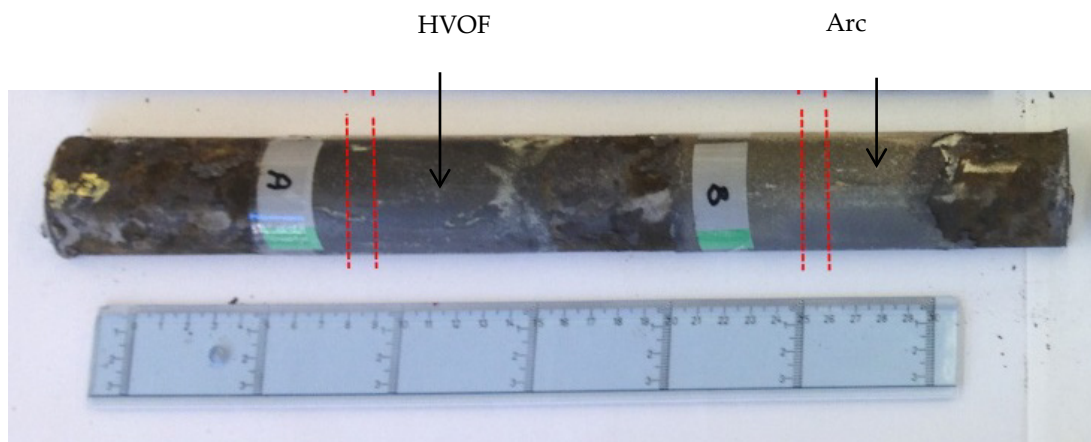
Figur 7. Bild på fältprov efter exponering vid E.ON Norrköping som visar rengjord (övre bild) och icke-rengjord (undre bild) del av rören. De olika ytbeläggningarna visas med pilar och streckade linjer visar var tvärsnitt togs för vidare analys.

Figure 7. Photograph of tube material after field exposure at E.ON Norrköping with cleaned (top) and non-cleaned (bottom) sides of the tube. Positions of the various coatings are indicated. Dashed lines (top) indicate positions where cross sections were cut out.



Figur 8. Bild på fältprov efter exponering vid Sakab WTE som visar rengjord (övre bild) och icke-rengjord (undre bild) del av rören. De olika ytbeläggningarna visas med pilar och streckade linjer visar var tvärsnitt togs för vidare analys.

Figure 8. Photograph of tube material after field exposure at Sakab WTE with cleaned (top) and non-cleaned (bottom) sides of the tube. Positions of the various coatings are indicated. Dashed lines (top) indicate positions where cross sections were cut out.



Figur 9. Bild på fältprov efter exponering vid Stora Enso Hyltebruk (rengjord del). De olika ytbeläggningarna visas med pilar och streckade linjer visar var tvärsnitt togs för vidare analys.

Figure 9. Photograph of tube half after field exposure at Stora Enso Hyltebruk (cleaned section). Positions of the coatings are indicated. Dashed lines show where cross sections were cut out.

3.3.2 Högtemperaturrexponering

Innan exponering rengjordes proven i etanol och en beläggning av 0,25 g KCl indunstades på proven.

Högtemperaturprovning gjordes vid 600 °C i en rörugn med kontinuerlig gasgenomströmning (137 mL/min). Gasblandningen finns beskriven i Tabell 4. Två exponeringar utfördes med olika varaktighet: (a) 1 vecka samt (b) 3 veckor. Provplaceringen i ugnen under exponeringen visas i Tabell 5 och en bild av den experimentella uppställningen visas i Figur 10.

Tabell 4. Gassammansättning vid högtemperaturrexponering.

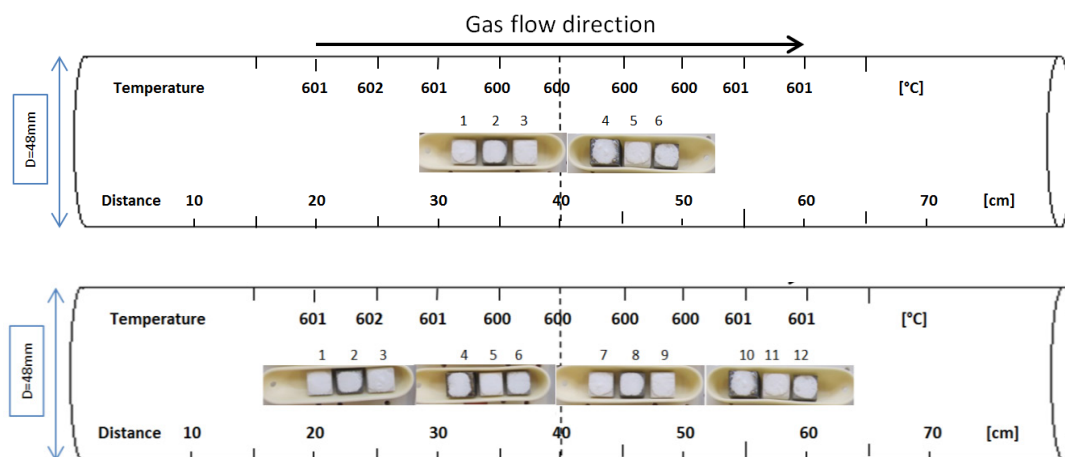
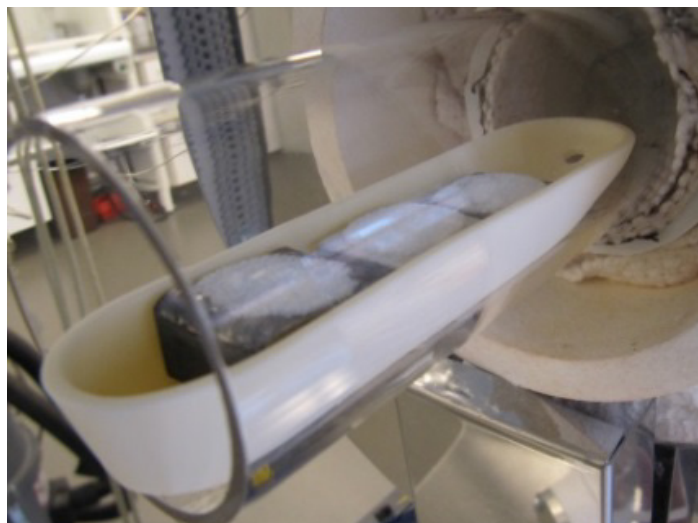
Table 4. Gas composition for high temperature exposure testing.

	N ₂ [vol-%]	O ₂ [vol-%]	H ₂ O [vol-%]	HCl [ppm]	Pressure [bar]
Gassammansättning	80	5	15	500	1

Tabell 5. Provplacering i ugn (i keramiska provhållare)

Table 5. Positioning of samples in ceramic crucibles in furnace.

Prov	Provplacering i ugn		
	1 veckas exponering	3 veckors exponering	
HVAF09	1	1	7
Ref	2	2	8
HVOF	3	3	9
WO	4	4	10
Arc	5	5	11
HVAF10	6	6	12



Figur 10. Prov i keramiska provhållare vid ugnöppningen (ovan) samt schematisk bild på provplaceringen i ugnen (till höger).

Figure 10. Specimens in ceramic crucibles at opening of glass tube furnace (above) and schematic image showing specimen positions in the furnace (below).

3.3.3 Provkarakterisering.

SEM/EDS-analys gjordes på tvärsnitt och på plana provytor av både oexponerade prov samt efter labbexponeringar. Tvärsnittsanalys gjordes på både rengjorda och icke-rengjorda fältprover. Svepelektronmikroskopet som användes för provanalys var av märket Jeol JSM 7000F Field Emission Gun (FEG) med en accelerationsspänning på 10 eller 20 kV. En "Backscatter"-elektron-detektor användes vid analyserna för att kunna urskilja atomnummerkontrast utifrån bakåtspridda elektroner. Kemisk analys gjordes med hjälp av en EDS-detektor (X-max) tillverkad av Oxford Instruments.

Då tvärsnitt av labbproverna togs fram användes vattenfri kylvätska (Struers 49900030) vid uppsågningen för att inte skölja bort klorider. En del av proverna gjöts in med kvarvarande salt efter provningen. Dessa doppades i genomskinlig epoxi (kallingjutning) för att behålla saltet vid ytan, innan de gjöts in i ledande Bakelit. Tvärsnitt av fältproverna, både av rengjorda och icke rengjorda prover, sågades upp

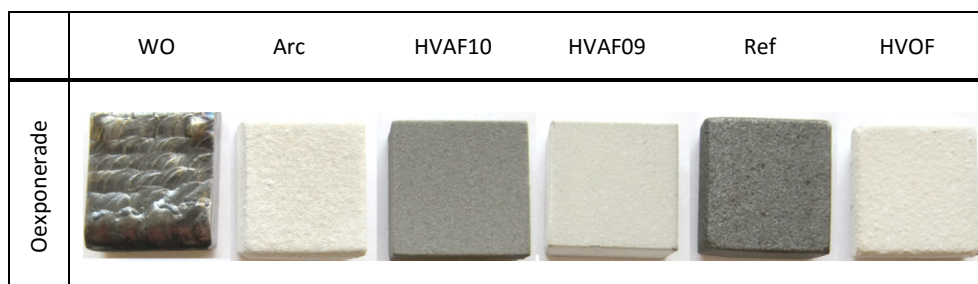
torrt. P.g.a. den större rördiametern av fältproven som exponerats vid Sakab WTE, kallingjöts dessa i större ingjutningsformar med icke ledande epoxi. Alla andra prover gjöts dock in i ledande Bakelit. Proven torrslipades slutligen till en hög ytjämnhet (P4000SiC-papper).

Analys med röntgendiffraktion gjordes av labbprover som exponerats i tre veckor för att se huruvida det fanns någon skillnad i fassammansättning mellan proverna. Analys gjordes i en Bruker D8 Discover diffraktometer och mätningarna utfördes på plana provytter under saltavlagringen. Avlagringen var fast förankrad och behövde skrapas bort på prov WO, HVAF10 och Ref innan analys, men detta var inte nödvändigt för övriga prover (då saltlagret inte var starkt vidhäftat och var lätt att avlägsna).

3.3.4 Resultat

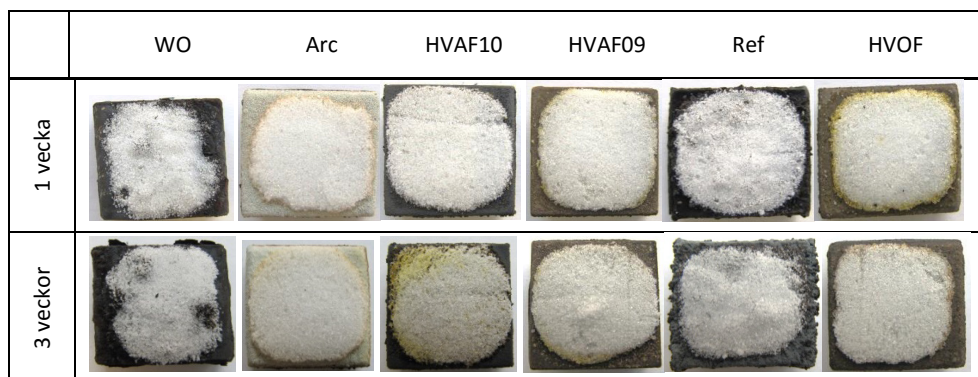
Alla resultat från EDS-analyserna finns bifogade i Appendix 2.

Oexponerade prover visas i Figur 11. Prov efter 1 och 3 veckors labbexponering visas i Figur 12, där man kan se att saltbeläggningen fortfarande fanns kvar efter bägge exponeringarna. För proven med Al_2O_3 -tätare (Arc, HVAF09 och HVOF) var saltet lätt att ta bort (Figur 13). För övriga prover utan tätare (WO, Ref och HVAF10) var vidhäftningen av saltet starkare och det behövde skrapas bort (Figur 13). HVAF09 and HVOF (med Al_2O_3 tätare) uppvisade en synbar färgförändring efter exponering medan detta inte var fallet för Arc (med Al_2O_3 tätare). Ref och WO såg ut att vara de mest korroderade proverna och korrosionen såg ut att bli mer markant efter längre exponering.



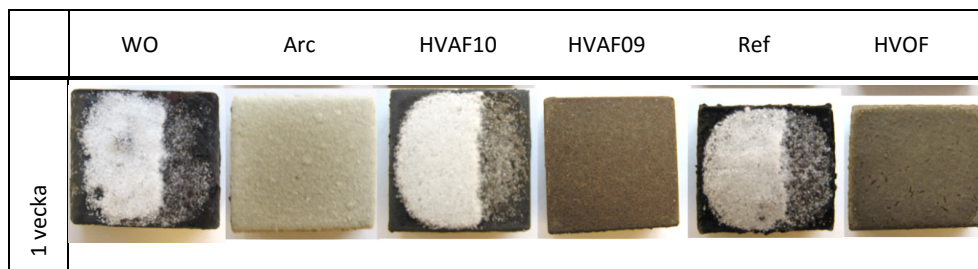
Figur 11. Prov innan labbexponering.

Figure 11. Sample appearance prior to laboratory test exposure.



Figur 12. Prov efter 1 samt 3 veckors labbexponeringar.

Figure 12. Sample appearance after 1 and 3 week laboratory test exposure.



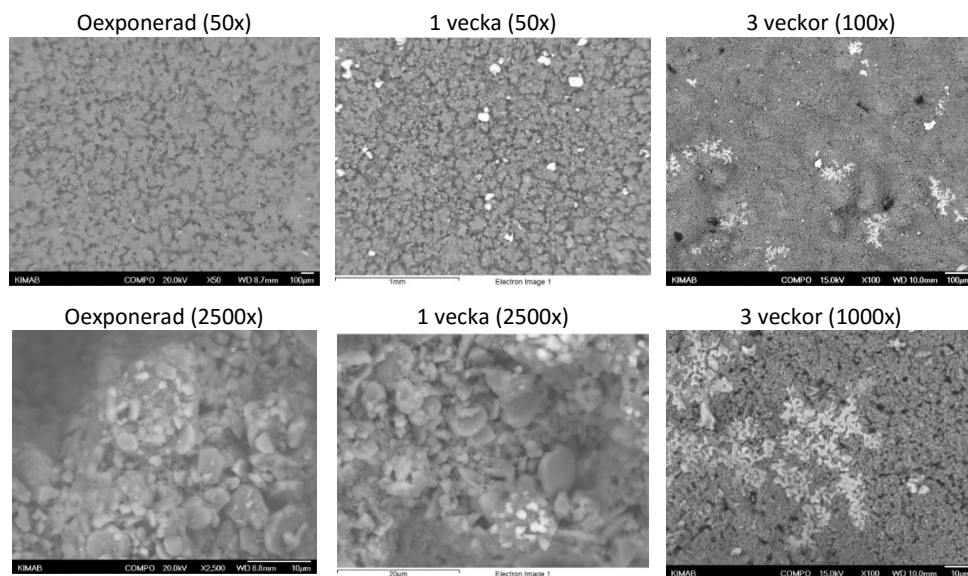
Figur 13. Provyta under saltavlagringen efter 1 veckas labbexponering.

Figure 13. Sample appearance beneath salt deposit after 1 week laboratory test exposure.

3.3.5 SEM analyser, plana provtytor

SEM-bilder på plana provtytor av både oexponerade och exponerade prov (efter labbexponeringar) visas i Figur 14-19. Ingen analys gjordes av plana ytor för prov HVOF10, WO och Ref efter 3 veckors exponering p.g.a. det kvarvarande saltet på ytan. Det syntes inga märkbara skillnader i korrosionsangrepp mellan proven.

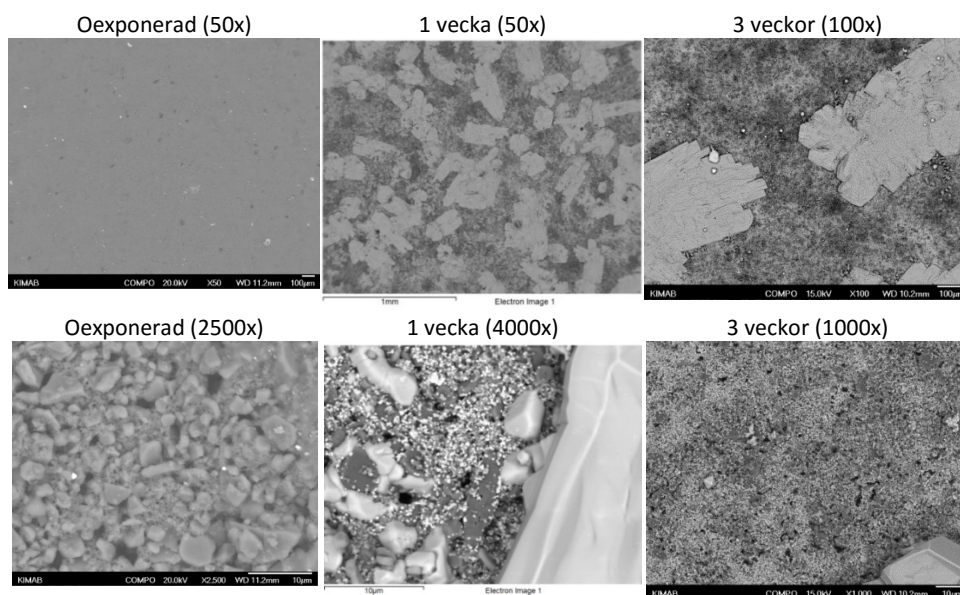
Arc



Figur 14. SEM-bilder på plan provyta av Arc-belagt prov. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till de olika förstoringarna mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-6 i Appendix 2.

Figure 14. SEM images (in plan) of as received Arc coated sample and after 1 and 3 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications for right hand images. For EDS analysis results, see Figure A2-6 in Appendix 2.

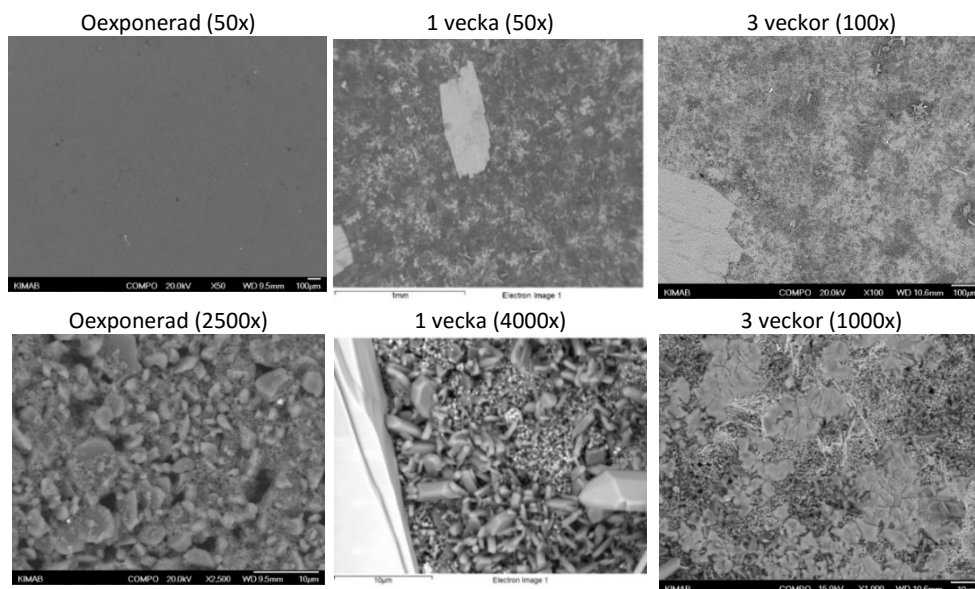
HVAF09



Figur 15. SEM-bilder på plan provyta av prov HVAF09. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-8 i Appendix 2.

Figure 15. SEM images (in plan) of as received HVAF09 coated sample and after 1 and 3 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications between images. For EDS analysis results, see Figure A2-8 in Appendix 2.

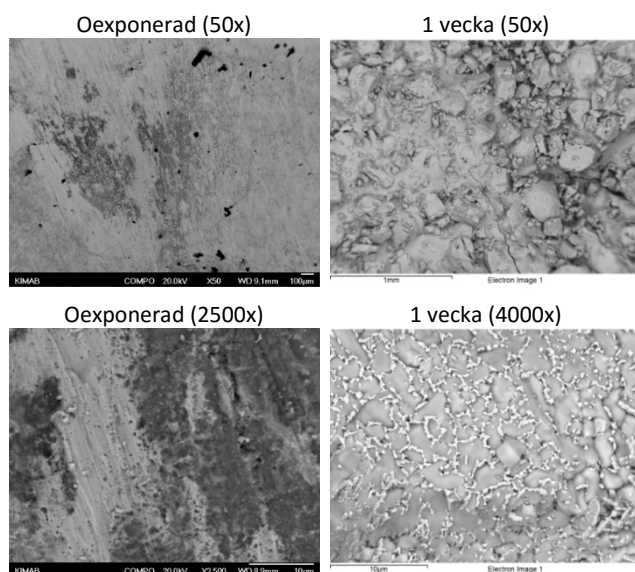
HVOF



Figur 16. SEM-bilder på plan provyta av prov HVOF. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-10 i Appendix 2.

Figure 16. SEM images (in plan) of as received HVOF coated sample and after 1 and 3 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications between images. For EDS analysis results, see Figure A2-10 in Appendix 2.

WO



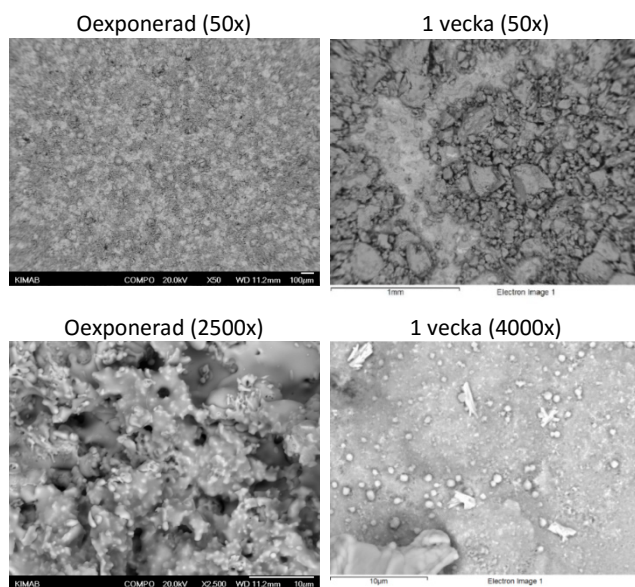
3 veckor

Ingen bild p.g.a.
kvarvarande salt
på ytan

Figur 17. SEM-bilder på plan provyta av prov WO. Provytan visas innan samt efter 1 veckas exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-16 i Appendix 2.

Figure 17. SEM images (in plan) of as received WO sample and after 1 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications between bottom images. For EDS analysis results, see Figure A2-16 in Appendix 2.

HVOF10



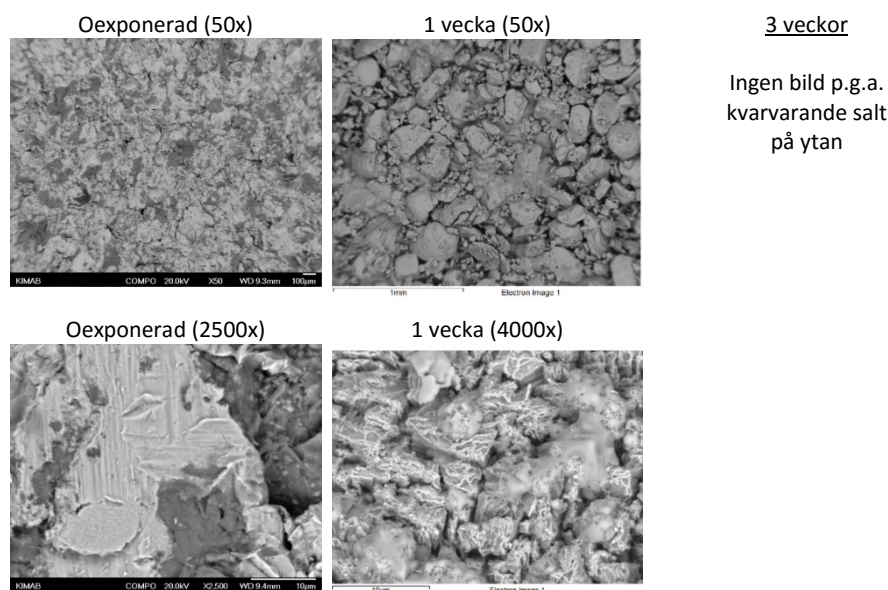
3 veckor

Ingen bild p.g.a.
kvarvarande salt
på ytan

Figur 18. SEM-bilder på plan provyta av prov HVOF10. Provytan visas innan samt efter 1 veckas exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-12 i Appendix 2.

Figure 18. SEM images (in plan) of as received HVOF10 coated sample and after 1 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications between bottom images. For EDS analysis results, see Figure A2-12 in Appendix 2.

Ref



Figur 19. SEM-bilder på plan provyta av 355 stålreferensprov. Provytan visas innan samt efter 1 veckas exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-14 i Appendix 2.

Figure 19. SEM images (in plan) of as received 355 steel reference sample after 1 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications between bottom images. For EDS analysis results, see Figure A2-14 in Appendix 2.

3.3.6 SEM analyser, tvärsnitt

SEM-bilder på tvärsnitt av de olika proverna efter både labb- (1 och 3 veckor) och fältexponeringar visas i Figur 20-29.

För att lättare kunna jämföra korrosionsomfattningen mellan proverna dokumenterades typiska korrosionsangrepp såsom kloridinträngningsdjup samt ytoxideration. En uppskattning av metallförlust gjordes också, antingen genom jämförelse mellan sprutbeläggningens tjocklek på exponerade och oexponerade prover, eller genom att konvertera tjockleken på ytoxiden till metallförlust (~halva oxidtjockleken). För fältproverna så specificerades tjockleken på sprutbeläggningen istället för att ange metallförlust, då det inte fanns något referensprov att jämföra tjockleken med och knappt någon ytoxid heller för att kunna uppskatta metallförlust. Resultaten från dessa observationer sammanfattas i Tabell 6-7 för labbprover och i Tabell 8-9 för fältprover. Resultat från EDS-analyserna är också inkluderade i tabellerna, men för fullständiga EDS-analyser se Appendix 2-3.

Labbexponeringar

Kloridinträngningsdjup bestämdes med hjälp av kloridinhållande (bekräftat genom EDS) trådlika stråk i metallsubstratet. Dessa stråk finns markerade i Figur 22 och observerades huvudsakligen efter labbförsök på HVOF-belagda prover men förekom även sporadiskt på HVOF-belagda prover. Kloridinträngning observerades även på referensprovet efter 1 veckas labbprovning, men var inte trådlik i detta fall (Figur 29). Liknande ytangrepp observerades på referensprovet efter 3 veckors labbförsök men kunde inte associeras med klorider, vilket antyder att dessa kan ha försvunnit innan SEM/EDS-analys gjordes.

Det var generellt bra vidhäftning av ytbeläggningen, utan delaminering, på alla prov efter labbexponeringarna.

Det Arc-belagda provet uppvisade minst korrosionspåverkan efter exponeringarna, utan någon mätbar metallförlust eller kloridinträngning (Figur 20 och Tabell 6-7). Det hårdast åtgångna provet, med avseende på metallförlust, efter både 1 och 3 veckors exponering var referensprovet (355 stål) utan sprutbeläggning.

Alla prover, förutom det Arc-belagda provet, uppvisade generellt mer ytoxidering med längre exponeringstid (Tabell 6-7). Det Arc-belagda provet såg opåverkat ut efter bägge exponeringstiderna. Påvisades i ytoxiden på Arc-proverna efter exponering, men detta ämne påträffades även i det oexponerade Arc-provet i Al_2O_3 -tätaren (se Figur A2-1; A2-6-A2-7; A2-18 i Appendix 2).

Al_2O_3 -tätaren uppvisade en gynnsam effekt på korrosionsresistansen, då de HVAF-belagda proven med tätare var mycket mindre korroderade (med avseende på beläggningstjocklek och kloridinträngning) än de HVAF-belagda proven utan tätare. Denna effekt var särskilt tydlig efter 3 veckors exponering (Figur 22; 28, Tabell 6-7). Tätare på de Arc-belagda proverna kan även vara en delvis förklaring till att proverna till synes var helt opåverkade efter exponeringarna.

Proven med Al_2O_3 -tätare, HVOF och HVAF09, uppvisade en jämn ytoxid i två lager, med ett yttre lager av Al och Ni och ett inre lager av Ni och Cr (Figur 22; 24, Tabell 6-7). HVAF-provet innehöll även K i bägge lagren (Tabell 6-7). WO-provet hade också ett oxidskikt i två lager, med det yttre lagret bestående av Fe-oxid och det inre lagret av Cr-oxid. Cr-utarmning samt Ni-anrikning observerades under Cr-oxiden (Figur 26, Tabell 6). Referensprovet hade ren Fe-oxid vid ytan och oxiden på HVAF-provet utan tätare innehöll Cr, Ni, Mo, Nb och K (Figur 28-29, Tabell 6).

Den tjocka och järnrika ytoxiden på WO-provet tyder på järndiffusion från det underliggande svetsmaterialet (Figur 26). Järn förekom i svetsfogen innan provning (Figur A2-4 i Appendix 2) även om tillsatsmaterialet i sig inte innehöll något järn, p.g.a. smältbildning av substratmaterialet vid svetsprocessen. Beläggningarna på oexponerade prover (HVAF09, HVOF, Arc) innehöll å andra sidan ingen urskiljningsbar mängd järn och inga järnrika oxider observerades efter provning. I motsats till svetsning smälter inte grundmaterialet vid sprutningsprocessen, vilket förklarar avsaknaden av järn i de termiskt sprutade beläggningarna.

Sprickor i sprutbeläggningarna observerades på HVAF-provet efter 1 veckas exponering och på HVOF-proven efter både 1- och 3 veckors exponering. Sprickorna kunde dock inte anknytas till någon oxidation och uppkom troligtvis vid sågningsprocessen, då beläggningarna är hårda/sköra, snarare än vid provexponeringen (som gjordes utan någon pålagd last). Detta argument stöds ytterligare av att färre prover uppvisade sprickbildning efter 3 veckors exponering än efter 1 veckas exponering (Tabell 6-7). Följaktligen så har inga bilder av sprickbildning inkluderats i denna rapport.

Fältexponeringar

För prover ingjutna i icke-ledande epoxi (Sakab WTE) uppkom avsevärd uppladdning av proven vid SEM-analys, vilket orsakade signaldrift. Detta orsakade svårigheter i att urskilja kloridinträngning vid högre förstoringar med EDS och kloridinträngning har följaktligen inte specificerats för fältprover. De karakteristiska kloridstråken som

associerades med kloridinträngning i labbproverna observerades dock i mycket mindre utsträckning på fältproverna.

Det fanns flertalet områden på fältproverna Arc, HVAF och HVOF där sprutbeläggningen var tunn, hade dålig vidhäftning (ej HVAF) eller där den lossnat helt. (Figur 21; 23; 25). Oxidation förekom även i varierande grad mellan substratmaterialet och sprutbeläggningen, vilket kan ha gjort det lättare för sprutbeläggningen att lossna. I Figur 21 visas ett exempel på både oxidation samt delaminering mellan sprutbeläggning och substratmaterial för ett Arc-belagt prov efter exponering vid Sakab WTE. Ett liknande exempel visas även för HVOF efter fältexponering vid E.ON Norrköping i Figur 25. För HVAF visade den metallografiska undersökningen inte på något tydligt exempel av delamination under exponeringen, då det inte hittades något exempel på hur en delamineringszon blivit oxiderad under drift.

Att beläggningarna enligt mikroskopin förefaller ha lossnat kan bero på sågningsprocessen (som utfördes torrt). Detta är troligt då samtliga ytbeläggningar undantaget Arc ifrån Stora Enso Hyltebruk var i visuellt gott skick före kapningen.

Det kan inte uteslutas att sprickbildning uppkommit vid exponering till följd av termiska spänningar. Det observerades dock få sprickor i de metallografiska tvärsnitten av ytbeläggningarna. Möjliga exempel på termiska sprickor syns exempelvis i Figur A3-30 och A3-31. Dessa sprickor ser dock inte ut att gå rakt igenom beläggningen och ingen oxidation observeras längs med dem, så dessa sprickor kan lika väl uppkommit vid provberedningen.

Vanligen försöker man begränsa förekomsten av sprickor ifrån provberedningen i metallografiska tvärsnittsprov genom att slip tillräckligt djupt. Detta var dock inte tillämpligt i detta fall då materialet var mycket hårt och svårslipat. Samtidigt var detta ytterligare försvårat av att slipningen behövdes göras torrt, för att senare kunna analysera klorider.

Till skillnad från labbproverna så observerades ingen jämn ytoxid på fältproverna.

WO-provet uppvisade ingen delaminering eller markant ytoxidation efter fältexponering, men det är möjligt att ytoxid kan ha lossnat vid sågningsprocessen. Zn-oxid förekom dock sporadiskt och associerades även med utarmning av Ni och Cr (Figur 21). I områden där det ändå förekom ytoxid så var den tunn och innehöll Al, S och Ca/Na (Figur 27, Tabell 9).

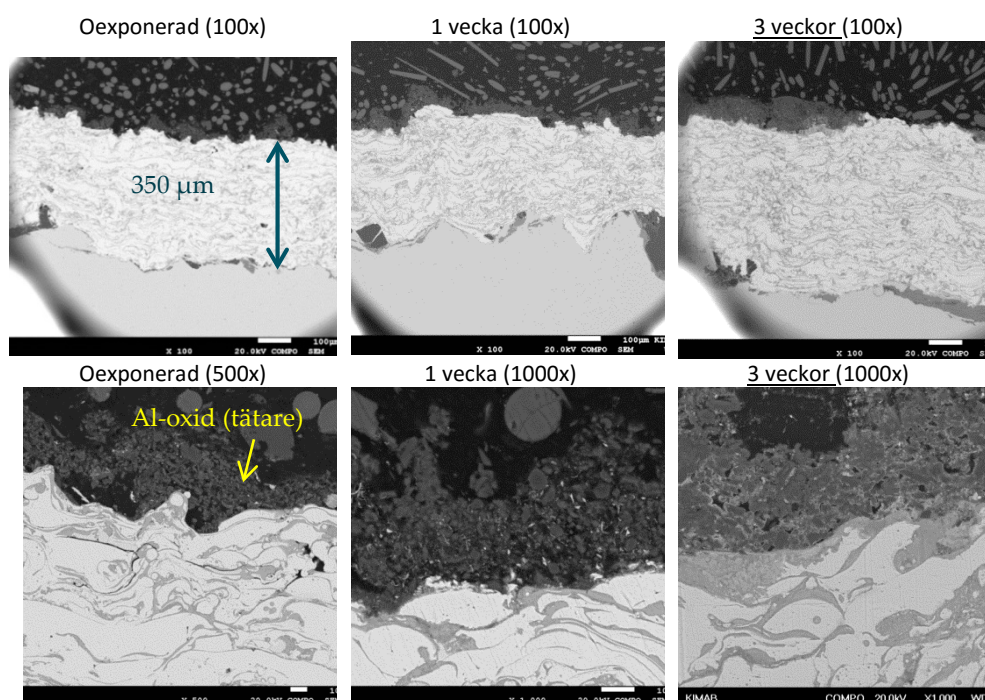
I ett försök att kvantifiera hur stor andel av beläggningen som lossnat så granskades tvärsnitt av de olika fältproverna med hjälp av ljusoptisk mikroskopi. En grov uppskattning gjordes av hur stor andel (i procent) av beläggningen som fortfarande var vidhäftad. Resultatet åskådliggörs i Figur 30, vilket visar att störst andel beläggning lossnat på HVOF-proverna medan minst lossnat på Arc-proverna. Märk väl att även om en högre andel beläggning fanns kvar på Arc-provet, så var det många områden på samma prov där vidhäftningen var dålig eller där det skett delvis separering/oxidering mellan beläggning och substrat (vilket kunde urskiljas vid högre försoringar vid SEM analys). Det bör noteras att värdena avser vad som observerats i tvärsnitten efter provberedning, medan proverna undantaget Arc ifrån Stora Enso Hyltebruk var i visuellt gott skick för denna.

Den mycket större andel beläggning som lossnat på fältprover i jämförelse med labbprover kan bero på exponeringsmiljön. Den kan dock även bero på de två olika

sågningsprocesserna som användes vid provförberedningen för labb- och fältprover, där fältproverna (till skillnad från labbproverna) sågades torrt och i mycket större såg (bandsåg).

Från Figur 30 går det även att se att det något oväntat var mer beläggning som lossnat på den icke-rengjorda sidan av rören. Detta kan fortfarande vara inom analysens felmarginal, eftersom en mycket grov uppskattning gjordes. Det kan även bero på rörens placering vid sågningen: om sågens utgångssida var den rengjorda delen så kunde en större andel beläggning då slitits bort från den sidan.

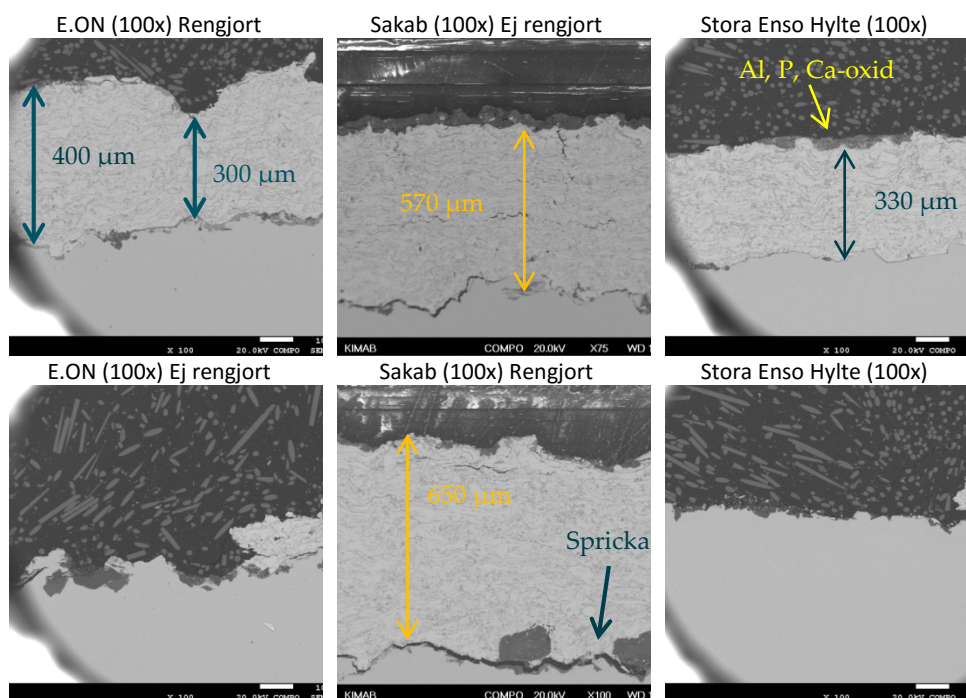
Arc



Figur 20. SEM-bilder på tvärsnittsyta av prov Arc. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-1; A2-7; A2-18 Appendix 2.

Figure 20. SEM images (in cross section) of as received Arc coated sample and after 1 and 3 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications for bottom left image. For EDS analysis results, see Figure A2-1; A2-7; A2-18 in Appendix 2.

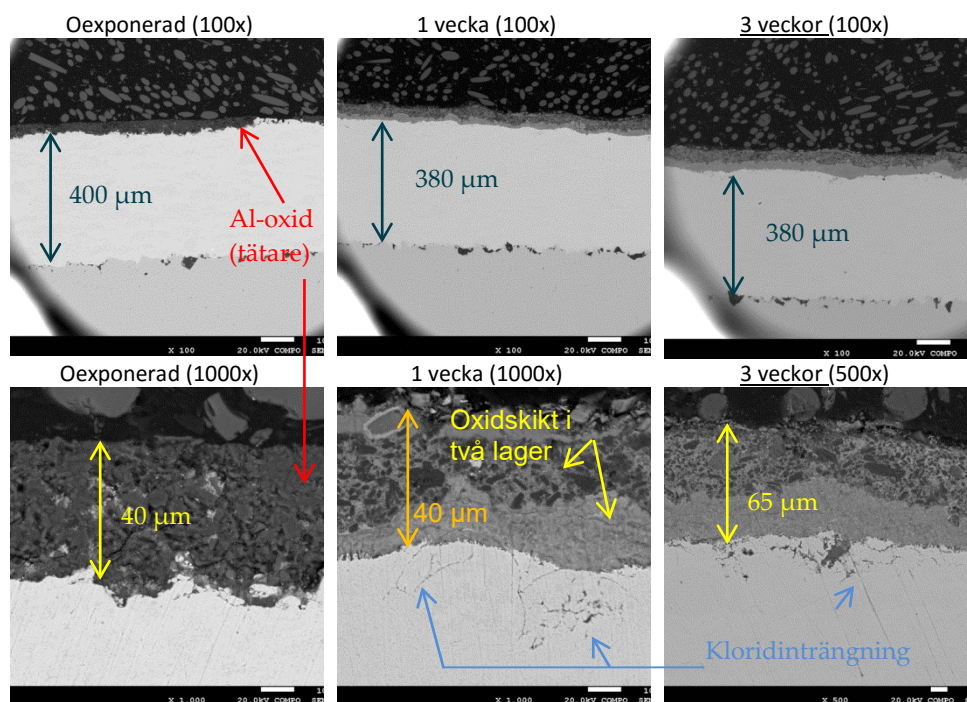
Arc



Figur 21. SEM-bilder på tvärsnittsyta av Arc-belagda rör av I-625 och kolstål 16Mo3/St 35.8 efter fältexponeringar vid E.ON (vänster), Sakab (mitten) och Stora Enso Hyltebruk (höger). För analysresultat från EDS, se Figur A3-24 – A3-26 i Appendix 3.

Figure 21. SEM images (in cross section) of Arc coated I-625 and carbon steel 16Mo3/ St 35.8 tubing after field trials at E.ON (left), Sakab (middle) and Stora Enso Hyltebruk (right). For EDS analysis results, see Figure A3-24 – A3-26 in Appendix 3.

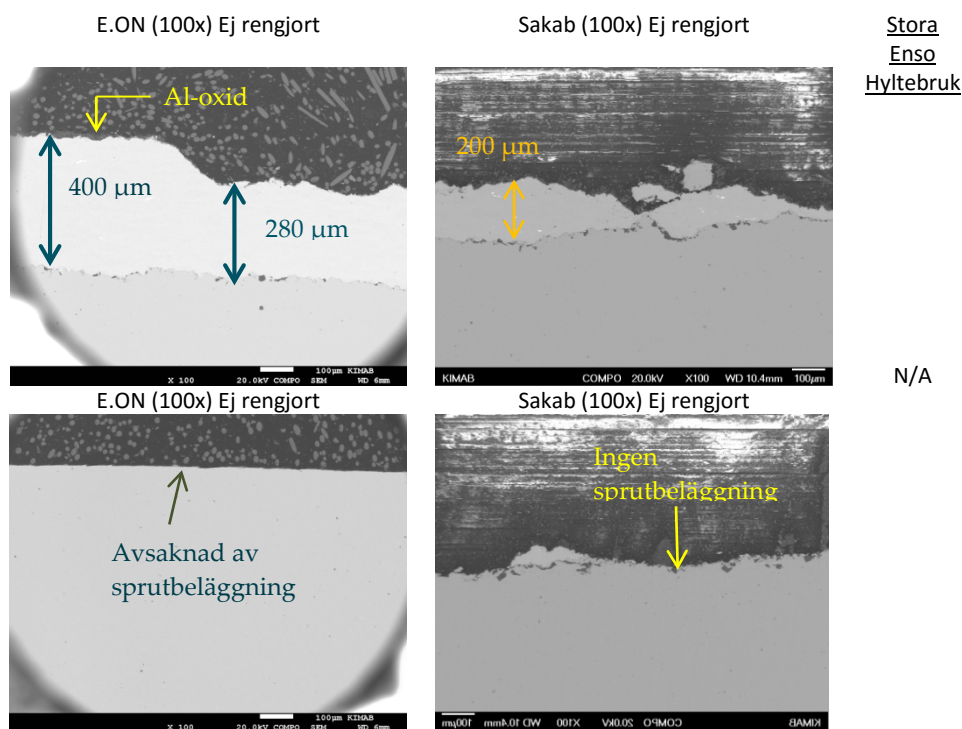
HVAF09



Figur 22. SEM-bilder på tvärsnittsyta av prov HVAF09. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2; A9; A19 i Appendix 2.

Figure 22. SEM images (in cross section) of as received HVAF09 coated sample and after 1 and 3 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). For EDS analysis results, see Figure A2; A9; A19 in Appendix 2.

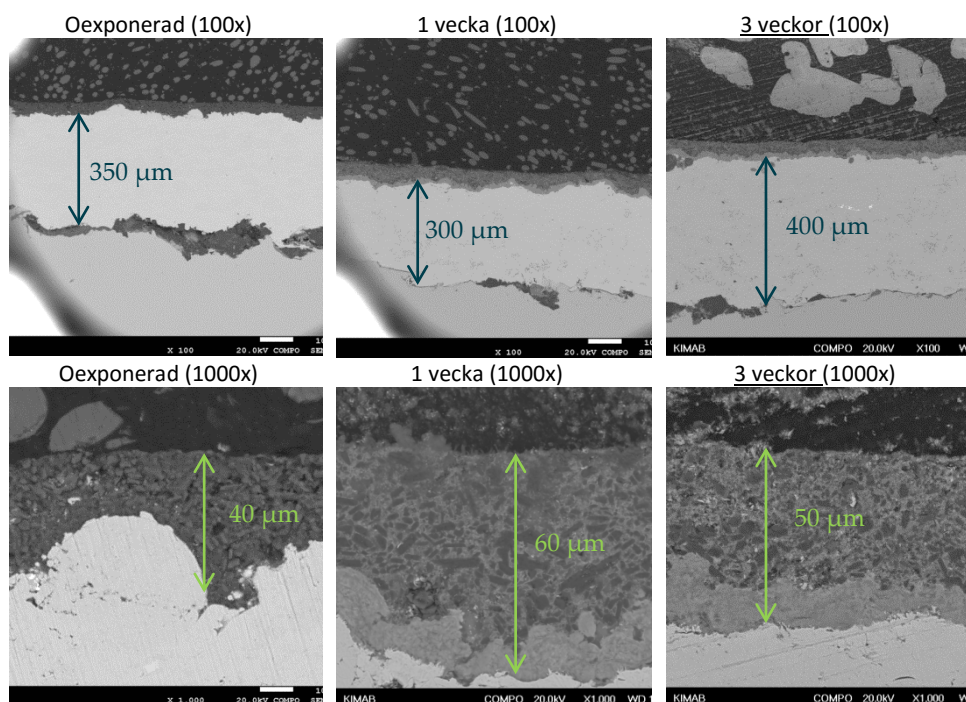
HVOF09



Figur 23. SEM-bilder på tvärsnittsyta av HVOF/CoCr-belagda rör av kolstål 16Mo3/St 35.8 efter fältexponeringar vid E.ON (vänster) och Sakab (mitten). För analysresultat från EDS, se Figur A3-27 – A3-30 Appendix 3.

Figure 23. SEM images of HVOF/CoCr coated carbon steel 16Mo3/ St. 35.8 tubing after field trials at E.ON (left) and Sakab (middle). For EDS analysis results, see Figure A3-27 – A3-30 in Appendix 3.

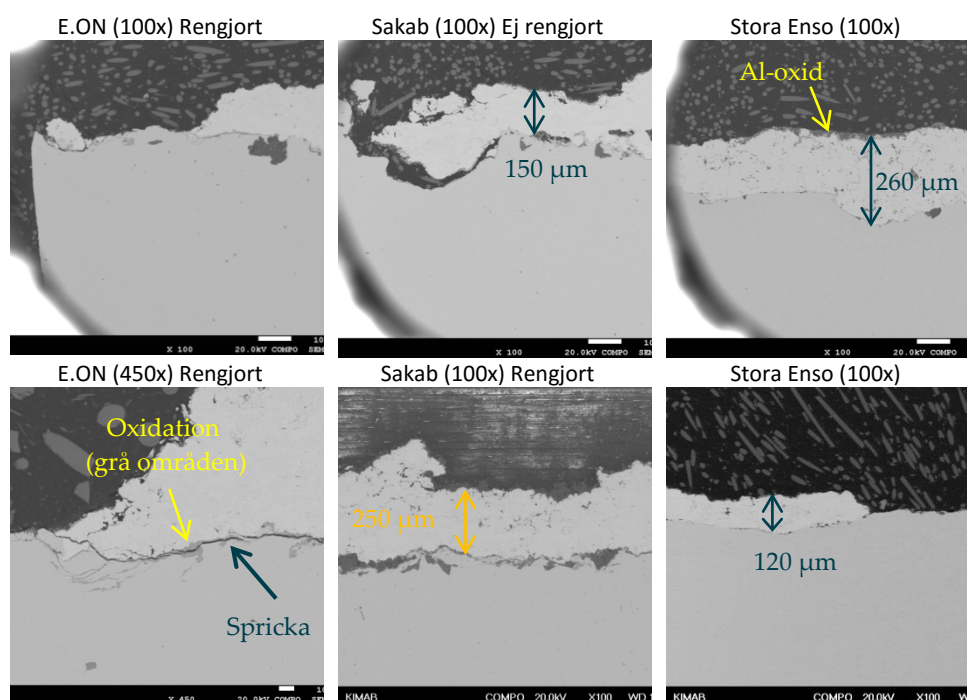
HVOF



Figur 24. SEM-bilder på tvärsnittsyta av prov HVOF. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. För analysresultat från EDS, se Figur A2-3; A2-11; A2-20 i Appendix 2.

Figure 24. SEM images (in cross section) of as received HVOF coated sample and after 1 and 3 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). For EDS analysis results, see Figure A2-3; A2-11; A2-20 in Appendix 2.

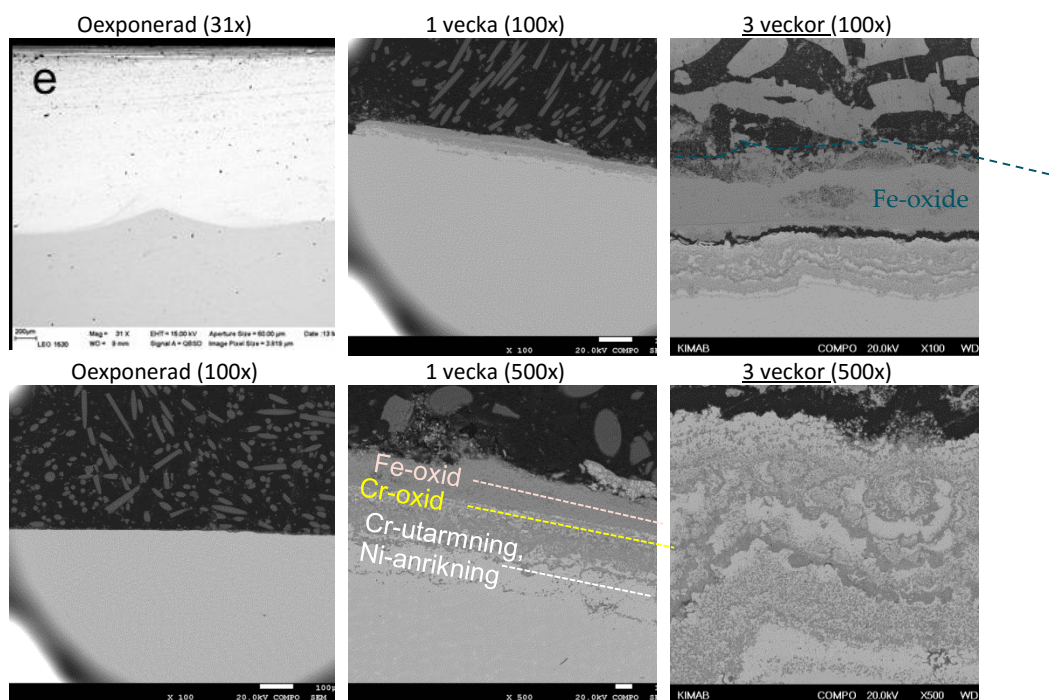
HVOF



Figur 25. SEM-bilder på tvärsnittsyta av HVOF/CorEr-belagda rör av kolstål 16Mo3 efter fältexponeringar vid E.ON (vänster), Sakab (mitten) och Stora Enso Hyltebruk (höger). För analysresultat från EDS, se Figur A3-31 – A3-35 i Appendix 3.

Figure 25. SEM images of HVOF/CorEr coated carbon steel tubing 16Mo3 after field trials at E.ON (left), Sakab (middle) and Stora Enso Hyltebruk (right). For EDS analysis results, see Figure A3-31 – A3-35 in Appendix 3.

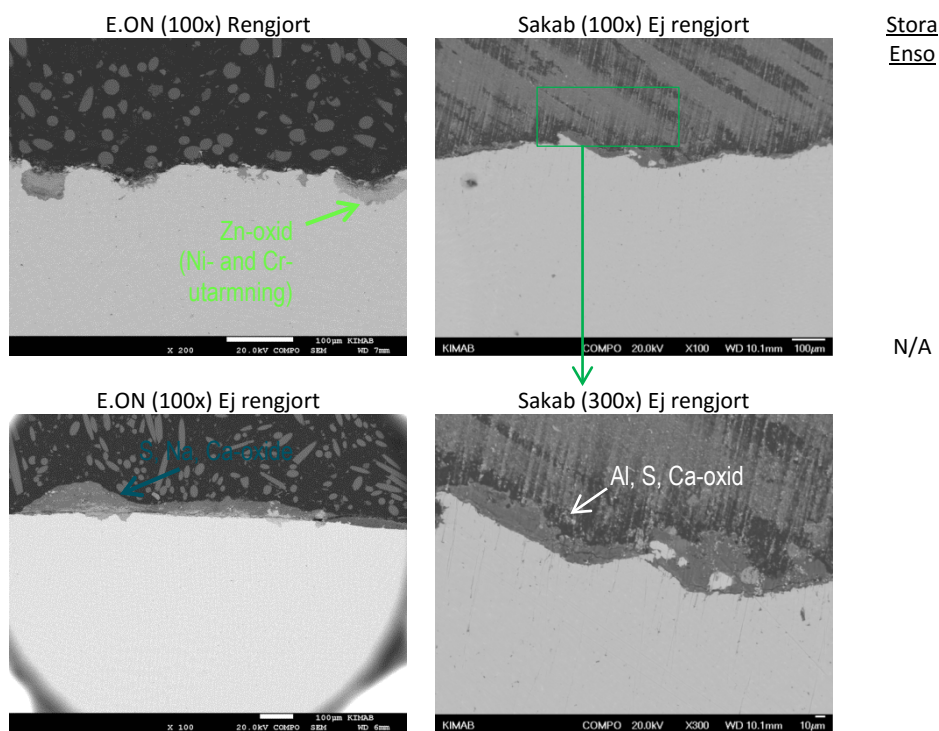
WO



Figur 26. SEM-bilder på tvärsnittsyta av prov WO. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-4; A2-17; A2-23 i Appendix 2.

Figure 26. SEM images (in cross section) of as received WO sample and after 1 and 3 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications between images. For EDS analysis results, see Figure A2-4; A2-17; A2-23 in Appendix 2.

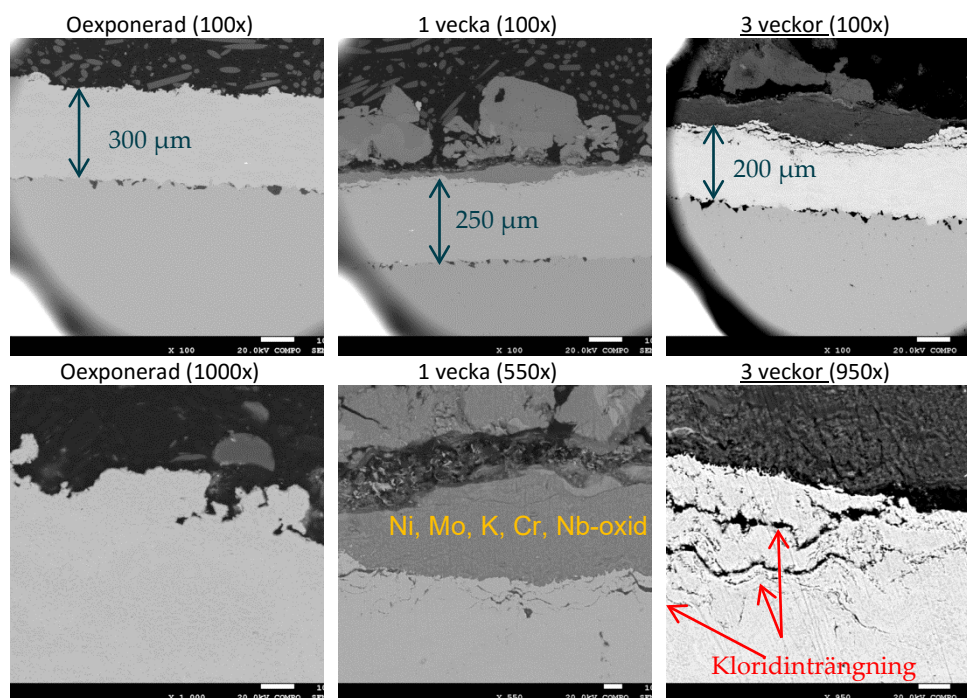
WO



Figur 27. SEM-bilder på tvärsnittsyta av WO-belagda rör av kolstål 16Mo3 efter fältexponeringar vid E.ON (vänster) och Sakab (mitten). Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A3-36 – A3-39 i Appendix 3.

Figure 27. SEM images of WO coated I-625 and carbon steel tubing 16Mo3 after field trials at E.ON (left) and Sakab (middle). Note different magnifications between bottom images. For EDS analysis results, see Figure A3-36 – A3-39 in Appendix 3.

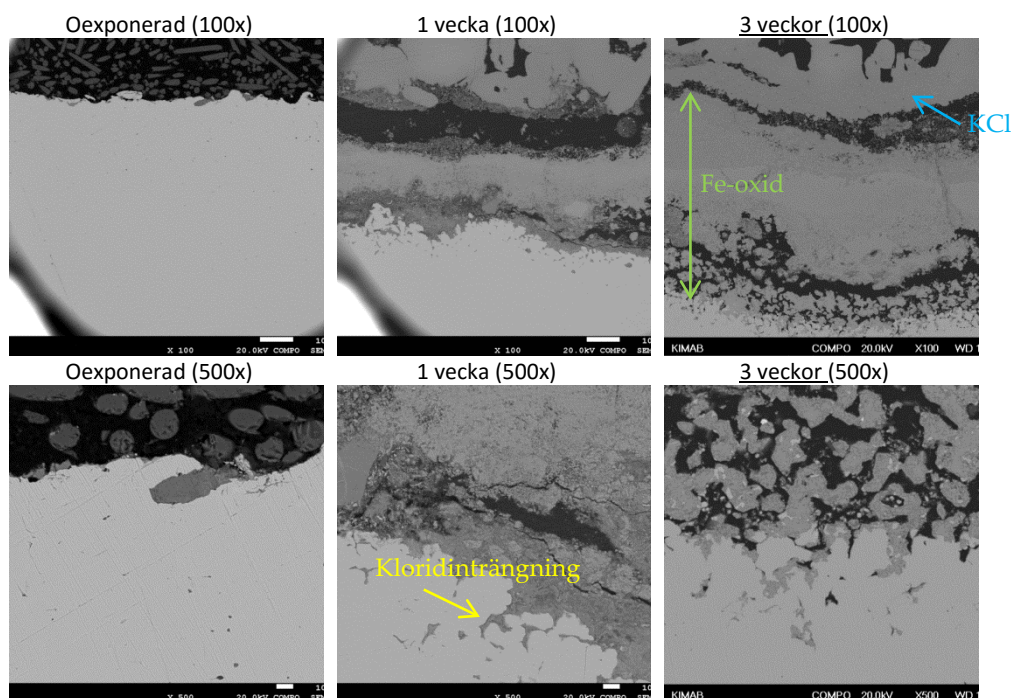
HVOF10



Figur 28. SEM-bilder på tvärsnittsyta av prov HVOF10. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. Lägg märke till olika förstoringar mellan bilderna. För analysresultat från EDS, se Figur A2-5; A2-13 i Appendix 2.

Figure 28. SEM images (in cross section) of as received HVOF10 coated sample and after 1 and 3 week test exposure, at low (top) and high magnification (bottom). Note different magnifications for bottom images. For EDS analysis results, see Figure A2-5; A2-13 in Appendix 3.

Ref



Figur 29. SEM-bilder på tvärsnittsyta av stålreferens 355. Provytan visas innan samt efter 1 resp. 3 veckors exponering, vid både låg (övre bild) och hög (undre bild) förstoring. För analysresultat från EDS, se Figur A2-15; A2-22 i Appendix 2.

Figure 29. SEM images (in cross section) of as received 355 steel reference sample and after 1 and 3 week test exposure. At low (top) and high magnification (bottom). For EDS analysis results, see Figure A2-15; A2-22 in Appendix 2.

Tabell 6. Resultat efter tvärsnittsanalys av labbprover efter 168 h (1 veckas) högttemperaturexponering

Table 6. Results of cross sectional analysis of test specimens after 168 h (1 week) high temperature laboratory exposure.

Prov	1 veckas exponering			
	Metallförlust (μm)	Cl- inträngnings- djup (μm)	Ytoxidation	
			Tjocklek (μm)	Sammansättning
Arc	Ej påvisad	Ej påvisad	Ingen skillnad jmf med ursprunglig oxid	
HVOF09	Ej påvisad	30	10-20	yttre skikt: K, Ni, Al, inre skikt: K, Ni, Cr
HVOF10	Ej påvisad	25	50	Ni, Mo, K, Cr, Nb
HVOF	Ej påvisad	Väldigt glest	10	yttre skikt: Al, Ni inre skikt: Cr, Ni
WO	50 [†]	Ej påvisad	100	yttre skikt: Fe inre skikt: Cr
Reference	100-150 [†]	40-100	200-300	Fe

*Sprickbildning p.g.a. sågningsprocess snarare än från exponeringsmiljö.

[†]Etablerad från ytoxidens tjocklek

Tabell 7. Resultat efter tvärsnittsanalys av labbprover efter 504 h (3 veckors) högttemperaturexponering

Table 7. Results of cross sectional analysis of test specimens after 504 h (3 weeks) high temperature laboratory exposure.

Prov	3 veckors exponering			
	Metallförlust (μm)	Cl- inträngnings- djup (μm)	Ytoxidation	
			Tjocklek (μm)	Sammansättning
Arc	Ej påvisad	Ej påvisad	Ingen skillnad jmf med ursprunglig oxid	
HVAF09	Ej påvisad	30	20-30	yttre skikt: K, Ni, Al, inre skikt: Ni, Cr, Mo
HVAF10	50-100	50	50-150	Cr, Ni, Mo, K
HVOF	Ej påvisad	Väldigt glest [†]	20-30	yttre skikt: Al, Ni inre skikt: Cr, Ni
WO	200 [†]	Ej påvisad	400	yttre skikt: Fe inre skikt: Cr
Reference	270 [†]	Ej påvisad	~ 550	Fe

* Sprickbildning p.g.a. sågningsprocess snarare än från exponeringsmiljö.

[†] Etablerad från ytoxidens tjocklek

[‡] 80 μm djup kloridinträngning påvisades vid ett tillfälle (outlier)

Tabell 8. Analysresultat av Arc-belagda prover efter fältexponeringar.

Table 8. Analysis results of Arc samples after field exposure.

Prov	Fältprov, Arc			
	Tjocklek på sprutbeläggning (μm)	Ytoxidation		Delaminering (J/N)
		Tjocklek (μm)	Sammansättning	
E.ON P14	200-450 (eller borta)	10-20 (huvudsakl. ingen oxid)	S, Cr, Mo (Ni-utarmad)	J
Sakab WTE	250-700	50-100 (Observerades bara på icke rengjort prov)	Al	J
Stora Enso Hyltebruk*	250-450	50-100 (huvudsakl. ingen oxid)	Al, P, Ca	J

*Lokal avlagring av Ca, S och Cl på ytan (ca. 200 μm tjock) ovanför Al-oxid.

Tabell 9. Analysresultat av WO-belagda prover efter fältexponeringar.

Table 9. Analysis results of WO samples after field exposure.

Prov	Fältprov, WO			
	Tjocklek på sprutbeläggning (μm)	Ytoxidation		Delaminering (J/N)
		Tjocklek (μm)	Sammansättning	
E.ON P14	3000	50-100 (huvudsakl. ingen oxid)	Al, S, Na, Ca	N
Sakab	2500-3500	10	Al, S, Ca	N

Tabell 10. Analysresultat av HVAF-belagda prover efter fältexponeringar.

Table 10. Analysis results of HVAF after field exposure.

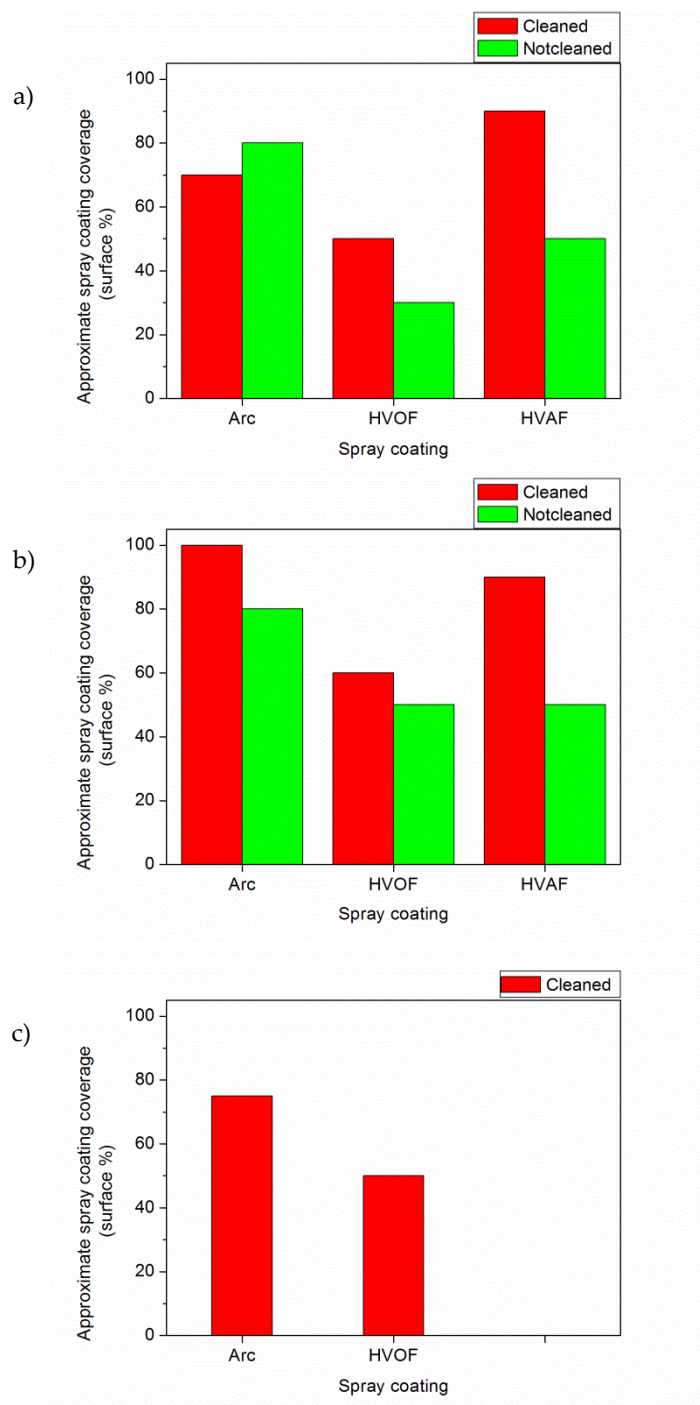
Prov	Tjocklek på sprutbeläggning (µm)	Fältprov, HVAF		
		Ytoxidation		Delaminering (J/N)
		Tjocklek (µm)	Sammansättning	
E.ON P14	150-400 (eller borta)	100 (huvudsakl. ingen oxid. Observerades bara på icke rengjort prov)	Al, P	? *
Sakab WTE	80-300	Ingen oxid påvisades		? *

* Möjlig delaminering kunde ej styrkas, men ej heller uteslutas då ytbeläggningen delvis försvunnit.

Tabell 11. Analysresultat av HVOF-belagda prover efter fältexponeringar

Table 11. Analysis results of HVOF after field exposure.

Prov	Tjocklek på sprutbeläggning (µm)	Fältprov, HVOF		
		Ytoxidation		Delaminering (J/N)
		Tjocklek (µm)	Sammansättning	
E.ON P14	150-400 (eller borta)	Ej påvisad		J
Sakab WTE	250-400 (eller borta)	Ej påvisad		J
Stora Enso Hyltebruk	50-260 (eller borta)	50	Al, P, Ca, Mo	J



Figur 30. Grov uppskattning av yttäckning av sprutbeläggning efter fältexponering vid (a) E.ON Norrköping, (b) Sakab WTE and (c) Stora Enso Hyltebruk.

Figure 30. Rough estimation of surface coverage of spray coating after field exposure at (a) E.ON Norrköping, (b) Sakab WTE and (c) Stora Enso Hyltebruk.

3.3.7 Röntgendiffraktion (XRD)

Resultaten från röntgendiffraktionsanalyserna av labbprover efter 3 veckors exponering visas i Tabell 12, där de främst förekommande faserna finns inkluderade.

Resultaten bekräftade förekomsten av Fe-oxider på prov Ref och WO samt närvaron av Al_2O_3 (tätare) på prov Arc, HVOF och HVOF09.

På alla prov förutom det Arc-belagda provet påvisades restmängder av KCl (efter att saltavlagringen skrapats bort). Den låga saltvidhäftningen kan förklara att nästan ingen korrosion kunde ses på de Arc-belagda proven efter varken 1 eller 3 veckors exponering. KCl kunde dock påvisas för prov HVOF09 och HVOF (bägge med tätare), även om de också uppvisat mindre omfattande korrosion i jämförelse med prov utan tätare.

Ni-oxider hittades på HVOF09-10 samt HVOF, vilket stämmer väl överens med resultaten från EDS-analyserna, där Ni påvisades i ytoxiderna (Tabell 6-7).

På Arc-provet förekom en topp i spektrat som stämde överens med austenitiskt FeCrNi stål, vilken härstammar från Ni-beläggningens austenitiska kristallstruktur. Analysresultaten visade på att det fanns väldigt lite oxider och salter ovanpå beläggningen på detta prov.

Tabell 12. Resultat från XRD-analys efter 3 veckors exponering.

Table 12. XRD-results after 3 week lab exposure.

	Ref	WO	Arc	HVOF09	HVOF10	HVOF
Fe_2O_3	x	x*				
Fe_3O_4		x†				
Al_2O_3			x	x		x
KCl	x	x		x	x	x
NiO				x	x	x
Austenit			x			

*Troligen $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$

†Troligen Fe/Cr-spinel

3.3.8 Summering

Följande observationer har gjorts av belagda och icke-belagda 355 stålprover efter fält- och labbexponeringar:

Labbexponeringar

- SEM-analys av plana provytor visade inte på några större morfologiska skillnader mellan proven
- Kloridinträngning kunde ses vid ytan på prov HVOF, HVOF och Ref efter labbexponering (vid tvärsnittsanalys)
- Alla prov (förutom Arc) uppvisade en jämn ytoxid. Ytoxiden på HVOF, HVOF09 and WO var uppdelad i två skikt
- Inget av proverna uppvisade någon delaminering mellan sprutbeläggningen och substratmaterialet
- Sprutbeläggning och påläggssvetsning minskade korrosionsangrepp generellt, då det obelagda stålreferensprovet var hårdast åtgånget efter provning
- Beläggning med Al_2O_3 -tätare minskade korrosionspåverkan och associerades även med låg saltvidhäftning
- Det Arc-belagda provet uppvisade minst korrosionspåverkan efter exponering

Fältprover

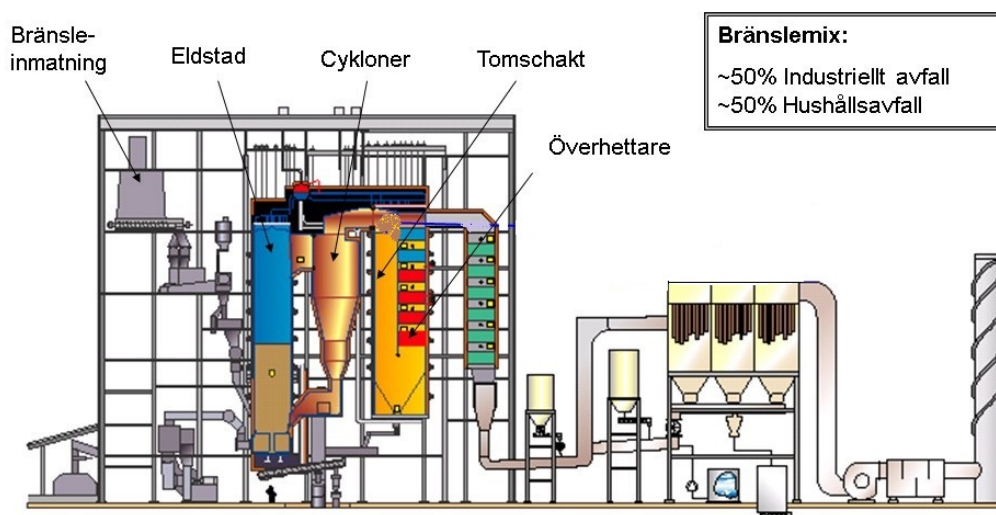
- Inget kloridinträngningsdjup uppmättes för fältprover, både p.g.a. analys svårigheter med EDS men även p.g.a. att det helt enkelt förekom färre angrepp av den typen (i jämförelse med efter labbexponeringar)
- Ytoxiderna var ojämna, tunnare och observerades mer sporadiskt (i jämförelse med efter labbexponeringar)
- Delaminering förekom på flera ytor på prover belagda med Arc och HVOF och kunde associeras med oxidation mellan sprutbeläggningen och substratmaterialet. Torr sågning av proverna kan ha varit en bidragande orsak till att beläggningen lossnat
- Sprutbeläggningstjockleken var generellt tunnare i jämförelse med efter labbförsök
- WO-provet uppvisade ingen delaminering
- En grov uppskattning av hur stor andel beläggning som lossnat visade att prov HVOF hade högsta andelen lossad beläggning medan Arc-provet hade lägsta
 - × Beläggningarna kan ha lossnat vid provberedningen, då de huvudsakligen var i gott visuellt skick före denna
 - × Mer beläggning verkade ha lossnat på de icke-rengjorda delarna av rören jämfört med de rengjorda delarna. Detta var oväntat och kan ligga inom felmarginalen för analysen men kan också bero på placeringen av rören vid sågningen

4 Fältprovning pannor, fakta

4.1 E.ON HÄNDELÖVERKET P14

Händelöverket CFB (cirkulerande fluidiserad bädd) P14 är en avfallseldad panna med termisk effekt 75 MW, se Figur 31. Pannan har hög bränsleflexibilitet och den förbränner ca 200 000 ton avfall per år. Avfallsblandningen består av hushållsavfall (30-50%) och industriavfall (50-70%). Pannan tillverkades av Kvaerner Power (numera Valmet) och har idag ångdata på 450°C/65 bar.

Fältproverna som användes vid Händelö P14 var placerade i ovandelen av sekundäröverhettare 2. Denna överhettare är nr 3 av de 4 rödmarkerade nerifrån i tomdraget, Figur 31. Material i överhettaren är 16Mo3.



Figur 31 Skiss över Händelöverket P14. Proverna placerades i överhettaren.

Figure 31 Schematic of Händelöverket P14. The samples was placed in the superheater.

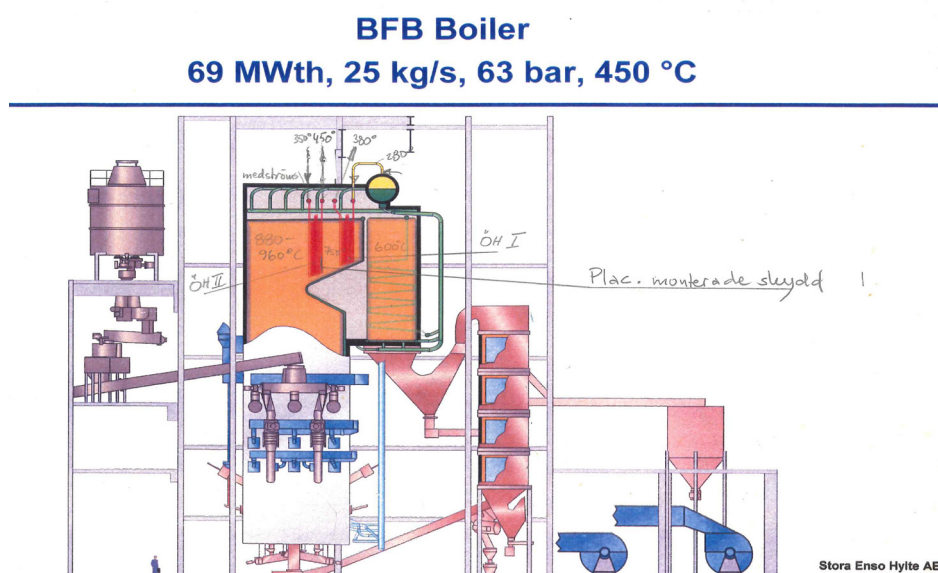
4.2 EKOKEM SAKAB

Ekokem Sakab avfallspanna nr. 2 från år 2003 är av rostertyp, design Segher, 40 bar och 300 °C. Eldar ca 75 000 ton per år, 30-35% hushållsavfall, ca 30% "Bil-fluff" och annat industriavfall exv. järnvägsslipers. "Bil-fluff" som består av skrotade bilpaneler inklusive viss mängd kablage anses som mycket korrosivt med dess innehåll av Cl, Cu och Zn samt höga energiinnehåll ~15 MJ/kg, vilket i perioder ger häftig förbränning. Dock innehåller en del av industriavfallet relativt mycket S vilket mildrar korrosionen. Anläggningsbild saknas. Proverna var placerade i eldstaden.

4.3 STORA ENSO HYLTE

Stora Enso Hylte BFB (bubblande fluidiserad bädd) panna, Figur 32, eldas med 98% RT-flis och 2% avloppsslam (svärta). Pannan har designdata 69 MWth, 25 kg/s ånga med 63 bar, 450 °C. Proverna i form av ½-rörs tubskydd placerades i den hängande överhettare 2 (medströms), på ångans utloppssida. Rökgassidan ligger på 600- 700 °C och ångtemperaturen är 430 °C. Överhettaren sitter i ugnen och skyddas av "näsan",

mot direkt strålningsvärme. Efter ombyggnad 2005 har en större mängd tubskydd installerats p.g.a. föroreningar från bränslet.



Figur 32 Skiss över Stora Enso Hylte
Figure 32 Schematic of Stora Enso Hylte

5 Resultat

5.1 LÅGTEMPERATURTEST I LABORATORIUM

- Första provomgången för korrosion bestod av sex material (fyra sprutade, ett påläggssvetsat och ett referensstål) i en reducerande atmosfär 10% CO₂, 15% H₂O, 5% CO, 500 ppm HCl, N₂ bal (vol%) vid 360°C med 10ZnCl₂-90KCl (vikt%) under 168 h och 504 h.
- Alla sprutade skikt och det påläggssvetsade fungerade mycket bra och ingen korrosion kunde observeras.
- För referensmaterialet i kolstål utan sprutat skikt visade på ett tunt utvecklat oxidskikt, medeltjocklek 12 µm efter 168 h och 17 µm efter 504 h.
- Ingen penetration av saltelement (Cl, K, Zn) kunde identifieras i de sprutade skikten. De små mängderna av Cl, K och Zn kunde endast identifieras i den Al-baserade tätaren.
- Ett andra test utfördes med samma reducerande atmosfär 10 CO₂, 15 H₂O, 5 CO, 500 ppm HCl, N₂ bal (vol%) vid 360°C under 168 h men med 5ZnCl₂-5PbCl₂-90KCl (vikt%) (T₀ för salt blandningen är 210°C). Vid detta test gjordes repor i den Al-baserade tätaren. Inte heller detta test visade på någon korrosion och likt första testet var det bara referenskolstålet typ 355 som visade på utveckling av ett tunt oxidskal, medeltjocklek 8 µm.

5.2 HÖGTEMPERATURTEST I LABORATORIUM

- Ingen förändring i morfologi observerades vid analys av plana provytor.
- Klorpenetration av ytan observerades i tvärsnitt för HVAF, HVOF och referens stålet efter exponering.
- En jämn ytoxidation observerades på alla prover utom Arc. Dubbla oxidlager observerades HVOF, HVAF09 och påläggssvetsade provet.
- Inga delamineringar kunde observeras mellan de sprutade skikten och grundmaterialet.
- De sprutade proverna och påläggssvetsningen reducerade korrosionen, referensstålet visade däremot på en kraftig korrosion.
- Al₂O₃ tätaren reducerade korrosionen vilket förklaras med låg vidhäftning av de korrosiva elementen.
- Arc sprutade skiktet syntes vara minst utsatt av korrosion, dess grova yt-struktur har sannolikt medfört att den fäster stora mängder Al-tätare, vilket kraftigt bidragit till korrosionsmotståndet.

5.3 FÄLTTEST

- Inget klorpenetrationsdjup kunde uppmätas, dels p.g.a. laddningseffekter relaterade till analysutrustningen, vilka ej medgav EDS analys, men också dels då det endast förekom få kännemärken i mikrostrukturen typiska för klorpenetration.
- Sporadiska och tunna snarare än jämnt fördelade oxidlager.
- Frekventa delamineringar uppstod i sprutade skikt av Arc och HVOF, vilka associerades med oxidation mellan grundmaterialet och de sprutade skikten. Detta kan även vara en effekt av torrkapningen av proverna i de fall ingen oxidation observerades.

- Reducerad tjocklek jämfört med laboratorieproverna kunde observeras, detta kan dock bero av att laboratorie- och fältprover sprutats med olika tjocklek.
- Ingen delaminering av det påläggssvetsade skiktet kunde observeras.
- En grov uppskattning ger att mest avverkning skett i de HVOF sprutade proverna och minst för de Arc-sprutade.
 - × Mer beläggning föreföll ha lossnat på den ej rengjorda sidan jämfört med den sida som rengjorts, men detta kan vara inom felmarginalen för analysen och/eller tubernas orientering vid kapningen.

6 Diskussion

- Det har visat sig att exponering i fält behöver en betydligt längre tid än ett år för att i vart fall de sprutade och påläggssvetsade proverna skall hinna bli angripna. Under den korta tiden om en driftsäsong kunde nämnvärd korrosionspåverkan endast observeras för referensmaterialet av kolstål. Detta är också väntat då kolstål i allmänhet visar på en avverkning om några tiondels mm till några mm i värsta fall, vid exponering i aktuella ugnsmiljöer.

Sannolikt har både de sprutade proverna och det påläggssvetsade provet ett korrosionsmotstånd att det erfordras flera års exponering och sannolikt 3- 5 år för att påvisa nämnvärd korrosion eller avverkning beroende på kombination av korrosion och erosion. De HVAF-sprutade CorEr™ proverna förväntas ha en livslängd motsvarande påläggssvetsat Alloy 625 (I-625) i "rena" korrosiva miljöer, och det finns erfarenhet från många anläggningar i Europa att påläggssvetsat I-625 klarar korrosionen under 10 år eller mer vid "svåra" bränslen. Vid kombinerad korrosion och erosion har erfarenheten visat att det relativt mjuka påläggssvetsade I-625 (HV₃₀₀ ca. 300) tack vare erosionen kan slitas ner betydligt fortare.

Det förväntas att sprutat CorEr™ borde klara kombinationen korrosion och erosion betydligt bättre då hårdheten är ca 3 gånger högre (HV₃₀₀ ca. 800- 900).

- Gällande laboratorieproverna behöver miljön sannolikt vara mer korrosiv och för dessa försök erhålls ej heller någon erosionspåverkan.

Resultatet av att göra om provningen med att repa provytan för att frigöra det sprutade skiktet från tätare gav ej heller något märkbart ökad korrosion. Detta kan ha sin orsak i att tätaren trängt in så djupt i det sprutade skiktets kapillärer att dess verkan att täta porer fortsatt förblev intakt.

7 Slutsatser

- Detta arbete har visat att fältexponering under endast ett år (en driftsäsong) är för kort för att utvärdera skillnad mellan olika material och processer. Den allmänna erfarenheten är att det behövs exponeringstid om 3 år eller mer. Detta inkluderar då också variationer i driftparametrar (tid med full last beroende på aktuell vinterperiod, bränslevariationer etc.)
- Även gällande laboratorieexponering kan antags att exponeringstiderna varit för korta alternativt att den forcerade provningen erfordrar salt med ännu högre korrosionspotential.
- Arbetet har visat på vikten att täta termisk sprutade skikt för att öka deras förmåga att skydda mot korrosion.
- Arbetet har visat att termisk sprutning av pannans komponenter ger ett betydande tillskott till dess korrosionsmotstånd, referensmaterialen i kolstål har visat på en betydligt kraftigare penetration av korrosiva element och korrosionsangrepp. Både de termiskt sprutade skikten och påläggssvetsningen visade på väldigt lite penetration och korrosion.
- Ytbeläggning med HVOF resulterade i ingen eller klart mindre förekomst av delaminering under fältexponering än HVOF och ljusbågssprutning (Arc).
- Fältexponerade HVOF och HVOF prover uppvisade vid metallografi på tvärsnitt att beläggningen saknades på vissa områden, trots att detta ej observerats visuellt. Det anses troligast att detta är kopplat till provberedningen, men inverkan av korrosion och termiska spänningar kan ej uteslutas.
- Att HVOF beläggningen delvis lossnat efter fältexponering, men ej efter laboratorieexponering indikerar att dessa prov fått en försämrad vidhäftning under drift, även om beläggningarna förmodas ha lossnat vid själva provprepareringen. Dock var provprepareringstekniken olika, vilket gör att det inte går att säga med bestämdhet.
- Yttäckningen med HVOF beläggning efter fältexponering och provberedning var bättre än för HVOF beläggning.

8 Rekommendationer och användning

Projekts långsiktiga mål är att ge förbättrat korrosionsmotstånd för de i pannor ingående olika komponenter utsatta för korrosion och/eller erosion från "svåra" bränslen: Detta ger kraft- och värmeverken följande fördelar.

- Ökad tillgänglighet hos tidigare kraftigt korrosionspåverkade komponenter.
- Möjliga högre ångdata och därmed en möjlig ökning av el-verkningsgraden.
- Möjlighet till ökat användande av "svåra" bränslen vilket leder till bättre totalekonomi då dessa oftast ger en lägre kostnad per producerad kWh.
- Ökad bränsleflexibilitet då de skyddade ytorna medger ett motstånd från en mängd olika korrosiva element.
- Lägre underhållskostnader då komponenterna kan användas ner till minimum godstjocklek, minskat behov av utbyte till nya komponenter då de gamla kan återanvändas efter applicering av skyddet.

Direkt målgrupp för studien är underhåll- drifts- och processingenjörer på anläggningar och tillverkare (OEM) av pannor.

Denna studien har visat att ytbeläggning med en Ni-bas beläggning med hög hårdhet, i detta fall CorErTM, utförd med HVOF har potential att vara korrosionsskyddande i förbränningsanläggningar och att den är mindre benägen till delamination jämfört med HVOF och ljusbågssprutning. Trots att denna studie varit omfattande och innefattat dels optimering av beläggningen och dels laboratorie- och fältförsök, så har det visats att fler och längre studier med fältexponering krävs innan tekniken kan betraktas som färdigutvecklad. Sådana studier rekommenderas därför.

9 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Det vore önskvärt att kunna köra 3 hela driftsäsonger för i vart fall 2- 3 olika typer av pannor och med varierande bränslen. Då erfarenheten av sprutade skikt med nuvarande bästa processen HVOF är att den klarar att motstå upp till dryga 10 år för måttligt korrosiva miljöer och lägre ångdata och allt från några få år upp till kanske dryga 5 år under svårare betingelser, vid val av rätt material. Nästa generation av sprutprocess HVAF har en betydligt högre potential då det medger i det närmaste porfria skikt samt har minst 2- 3 gånger högre bindhållfasthet jämfört med HVOF, det senare är av speciellt värde gällande termisk cykling och att detta förväntas öka med kraven på mer cyklisk drift i framtiden.

Vidare bör laboratorieprovningen också omfattas av längre exponeringstider, sannolikt månader, och med eventuellt svårare miljö.

Fortsatt forskningsarbete bör också omfatta fördjupade studier avseende vidhäftning och eventuell delamineringsrisk. Vidhäftningen behöver mätas både före och efter exponering. Om den är optimal, så är det för HVAF dock så att den är för hög att kunna mätas med konventionella metoder, vilket kan vara en begränsande faktor.

Slutligen kan det vara av stort intresse att prova sprutade skikt som ersättning för svetsreparationer av lokalt korroderade ytor av s.k. kompositmaterial, tidigare påläggsvetsade ytor som degraderats av många års drift samt komponenter utsatta för spänningsskorrosion och sprickor för att "isolera" lokala spänningar från den korrosiva miljön. Denna typ av sprickor har ökat i främst olika luftportar, löphål (sodapannor), och andra undanböckningar och kring pannors genomföringar för exv. instrument och luckor. Termiskt sprutade skikt ger i dessa fall en stor fördel av att det är "kalla" processer som ej ökar redan inbyggda spänningar.

- Ökad tillgänglighet hos tidigare kraftigt korrosionspåverkade komponenter.
- Minskad eller ingen risk för sprickor orsakade av lokalt förhöjda spänningar, då metoden är "kall" och ej tillför några värmespänningar.
- Minska behovet av att byta ut komponenter vilket också bidrar till ökad tillgänglighet då underhållsstoppen kan förkortas i tid samt att detta sparar underhållskostnader.

10 Litteraturreferenser

- [1] www.hvaf.com, 2015.
- [2] Högberg J, Björkman P, *Utvärdering av metoder för avlagringsmätningar*, Värmeforsk rapport nr 754, november 2001.
- [3] Westén-Karlsson M, *Assessment of a Laboratory Method for Studying High-temperature corrosion Caused by Alkali Salts*, Lic. Thesis, Åbo Akademi University, Åbo, Finland, 2008.
- [4] Bankiewicz D, *Corrosion behaviour of boiler tube materials during combustion of fuels containing Zn and Pb*, Academic Dissertation, Åbo Akademi University, Åbo, Finland, 2012.

11 Bilagor

BILAGA 1

HVAF M3 sprutparametrar ändrade mellan olika försök.

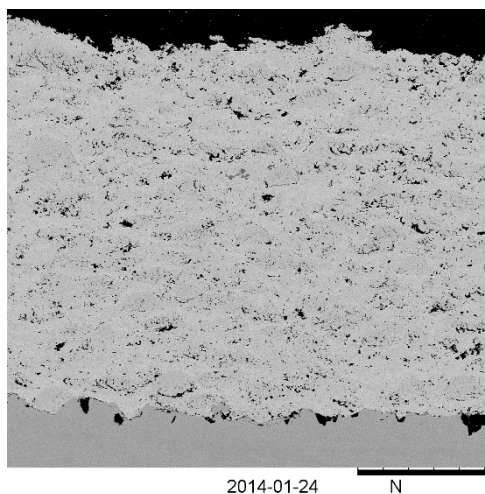
HVAF M3 spray parameters changes between the different tests.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
#	Nozzle no	Inj. no	Spray dist mm	Feed rate g/min	Strokes	Thickn. μm	Thickn. / pass μm	Thickn. / pass corr. to g/min.	Particle Temp $^{\circ}\text{C}$
1	3L2	3	300	150	15	432	28,8	0,192	1250
2		3	300	150	10	~290	28,8	0,192	1250
3		3	400	150	15	408	27,2	0,181	1250
4		3	400	150	10	~280	27,2	0,181	1250
5		1	300	150	16	384	24	0,16	1220
6		1	300	150	13	~310	24	0,16	1220
7		3	300	250	9	408	45,3	0,181	1220
8		3	300	250	7	~317	45,3	0,181	1220
9	4L2	3	300	150	14	408	29,1	0,194	1330
10		3	300	150	10	~290	29,1	0,194	1330
11		3	400	150	14	408	29,1	0,194	1325
12		3	400	150	10	~290	29,1	0,194	1325
13		1	300	150	12	338	28,1	0,188	1300
14		1	300	150	9	~255	28,1	0,188	1295
15		3	300	250	8	390	48,7	0,195	1295
16		3	300	250	6	~295	48,7	0,195	1295
17	4L4	3	300	150	16	405	25,3	0,169	1250
18		3	300	150	12	~300	25,3	0,169	1250
19		3	400	150	16	405	25,3	0,169	1270
20		3	400	150	12	~300	25,3	0,169	1270
21		1	300	150	16	400	25	0,167	1250
22		1	300	150	12	~300	25	0,167	1250
23		3	300	250	9	408	45,3	0,181	1230
24		3	300	250	6	~275	45,3	0,181	1230

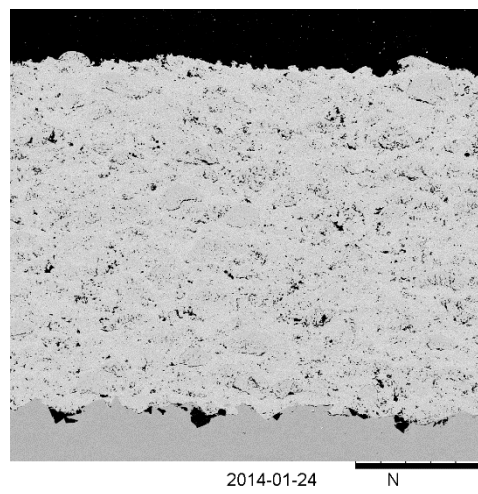
BILAGA 2

SEM bilder av HVAF M3 sprutade CorEr™ prover med tre olika pistolkonfigurationer.

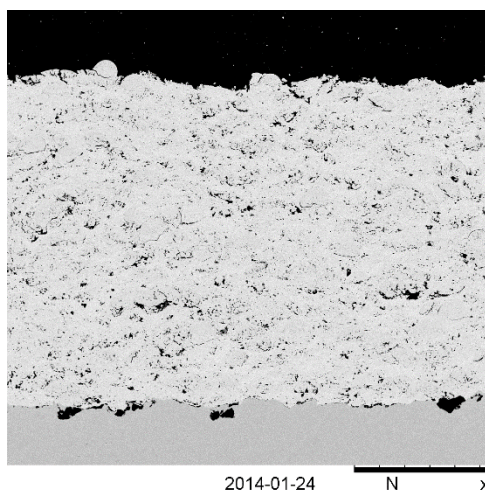
Översikt pistolkonfiguration 1:



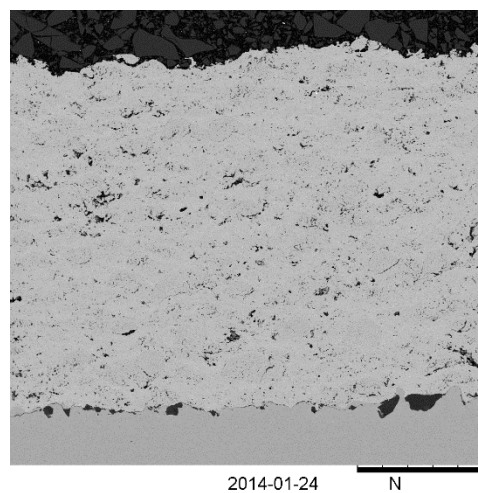
Parameter 1 X300



Parameter 3 X300

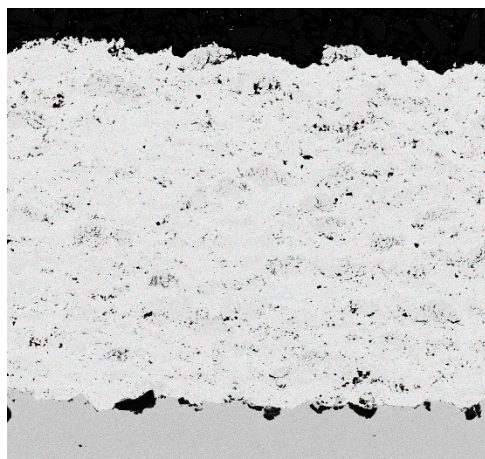


Parameter 5 X300

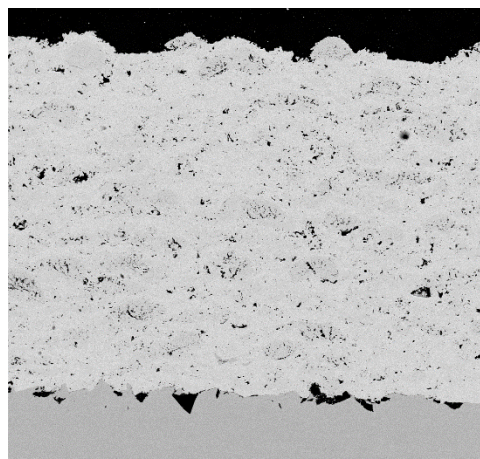


Parameter 7 X300

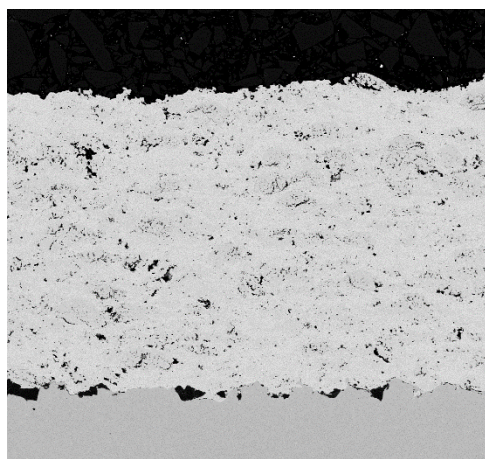
Översikt pistolkonfiguration 2:



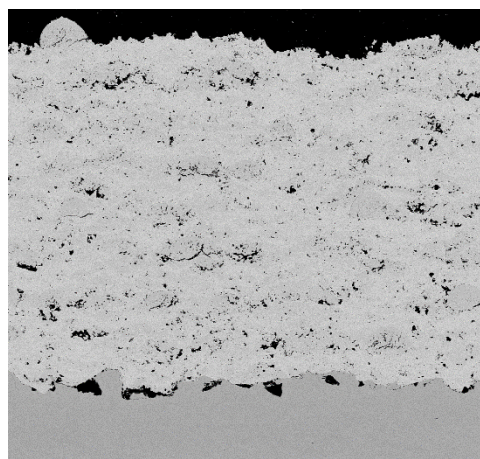
Parameter 9 X300



Parameter 11 X300

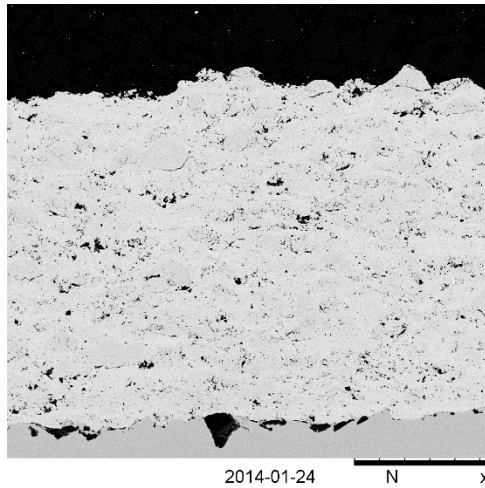


Parameter 13 X300

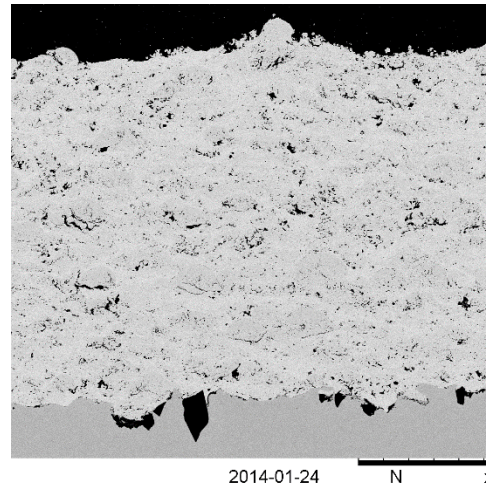


Parameter 15 X300

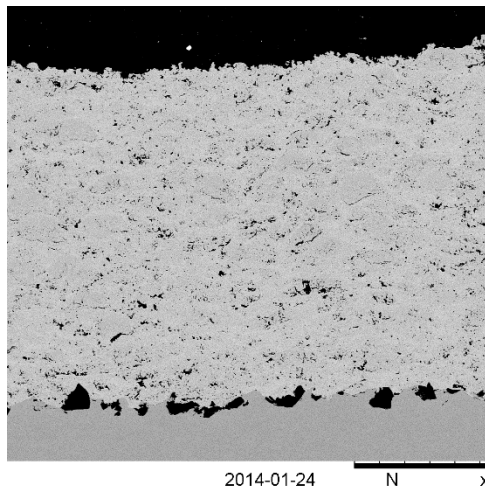
Översikt pistolkonfiguration 3:



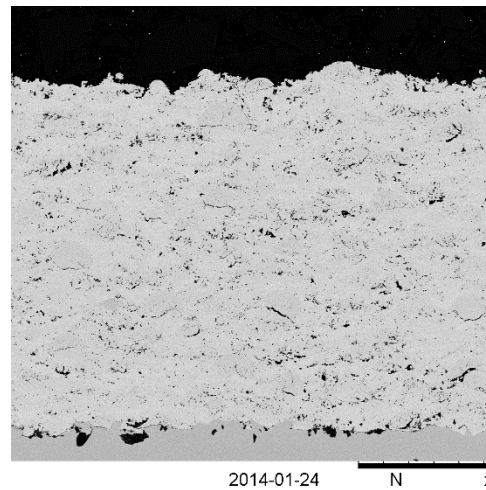
Parameter 17 X300



Parameter 19 X300



Parameter 21 X300



Parameter 23 X300

12 Appendix 1 – Low temperature tests and analyses of coated steel materials

UNTREATED SAMPLES, CROSS SECTIONS OF UNTREATED SAMPLES.

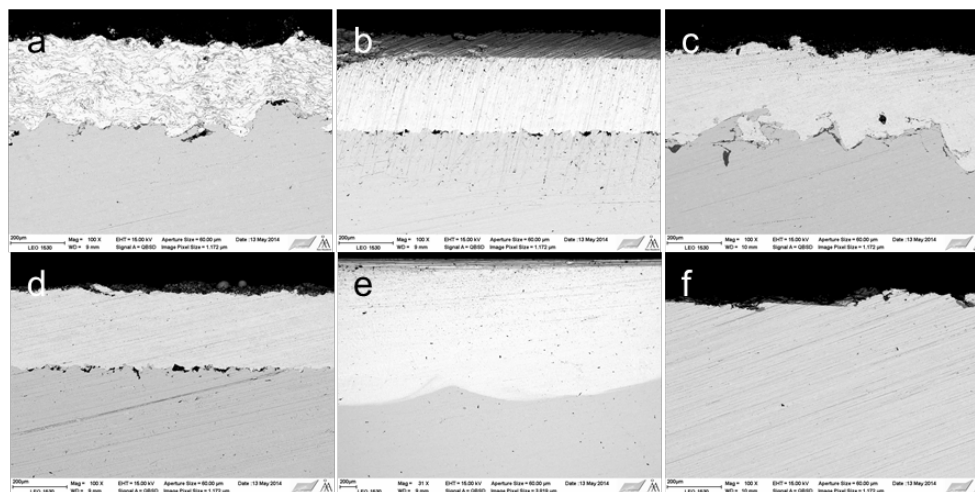


Figure A1-1. The cross-sections of the untreated coated materials a) A10, b) 11, c) H10, d) 12, e) W09, f) R8.

Table A1-1. The mean thickness of the coatings (before the tests).

Coating	Mean thickness of coatings, µm
A10	320
11	270
H10	330
12	280
W09	1500

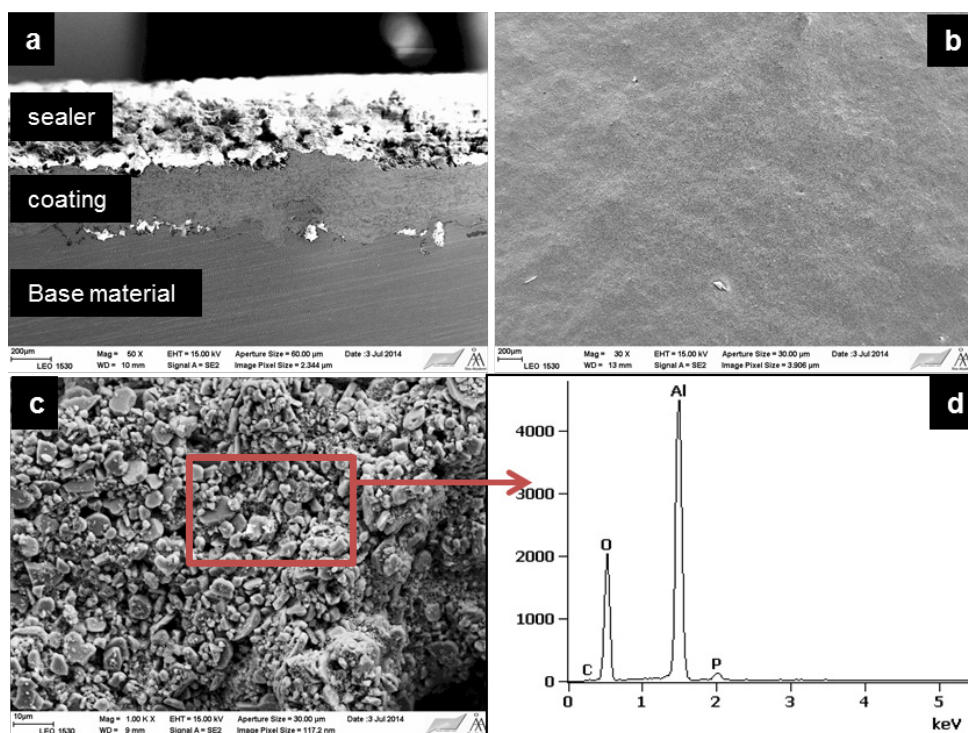


Figure A1-2. Cross-section of the arc spray I-625 (A10) coating a) side view with marked sealer, coating and base material, b) top view of the coating sealer c) top view of the coating sealer - magnification, d) sealer composition spectrum.

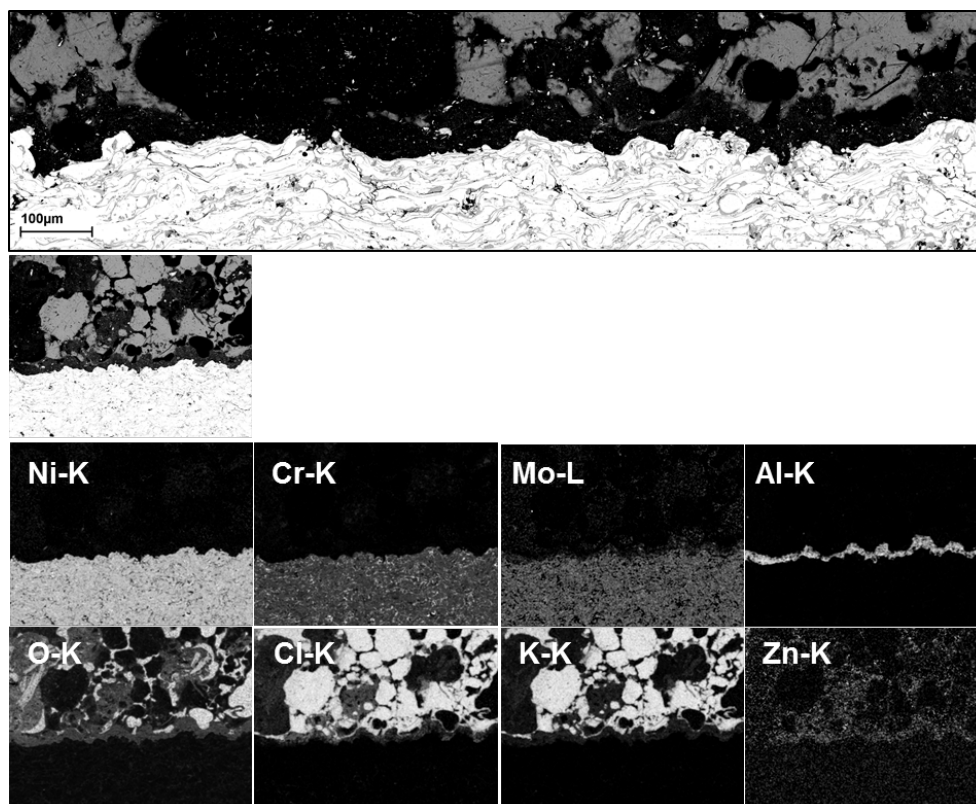


Figure A1-3. ARC spray I-625 (A10) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

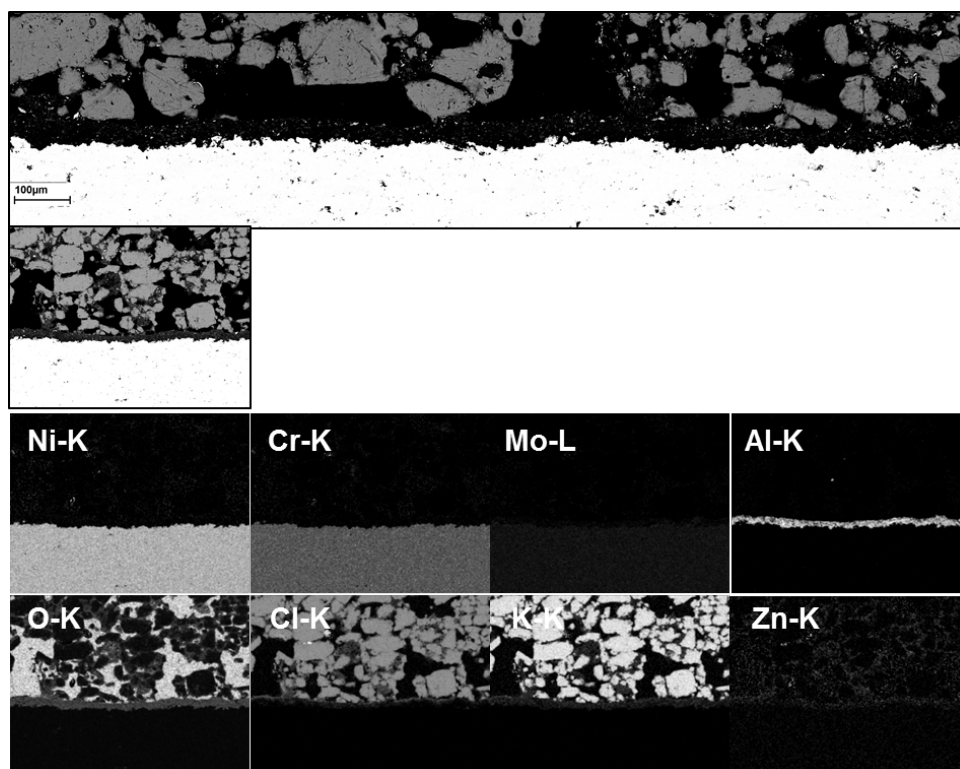


Figure A1-4. HVOF sprayed CorEr (11) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

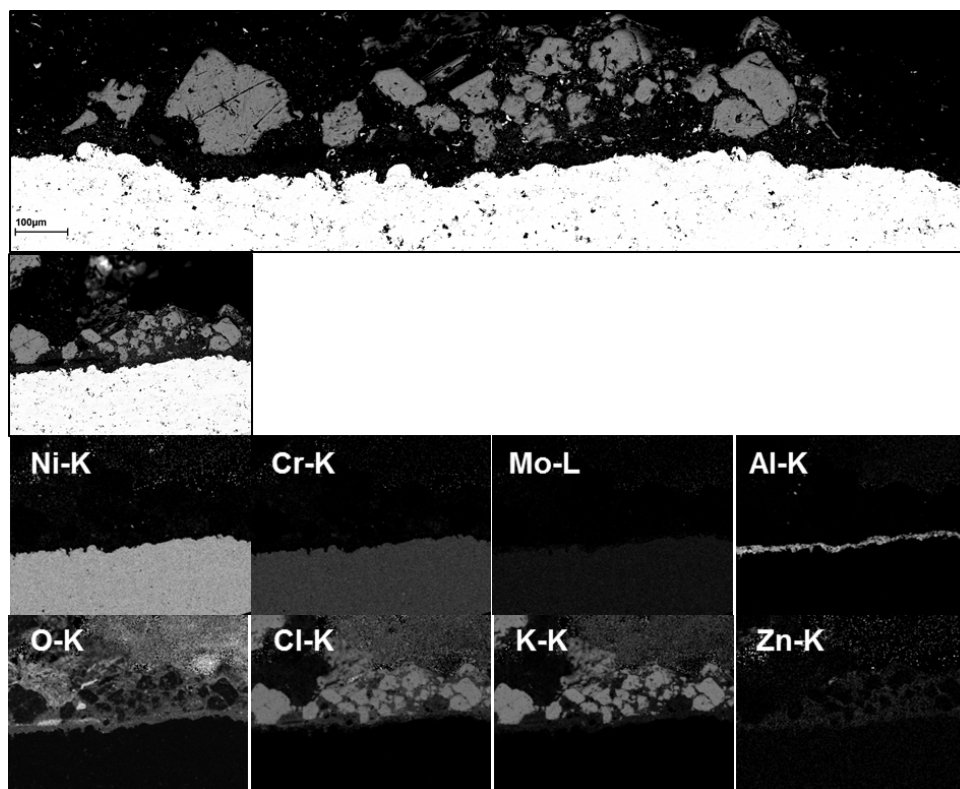


Figure A1-5. HVOF sprayed CorEr (H10) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

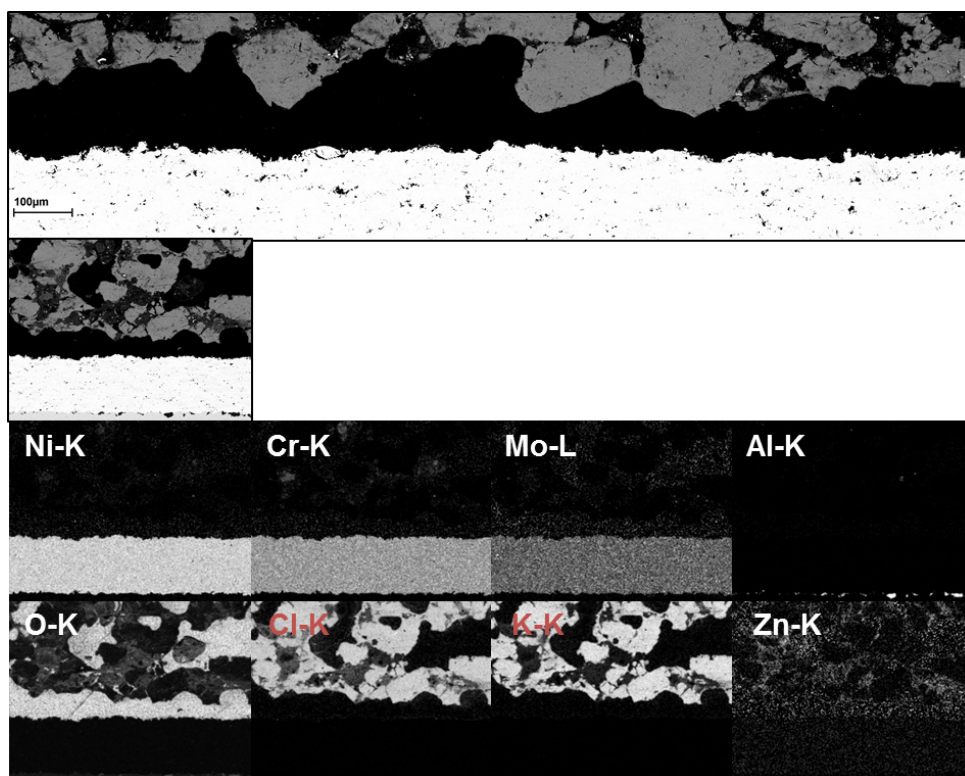


Figure A1-6. HVAF sprayed CorEr (12) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

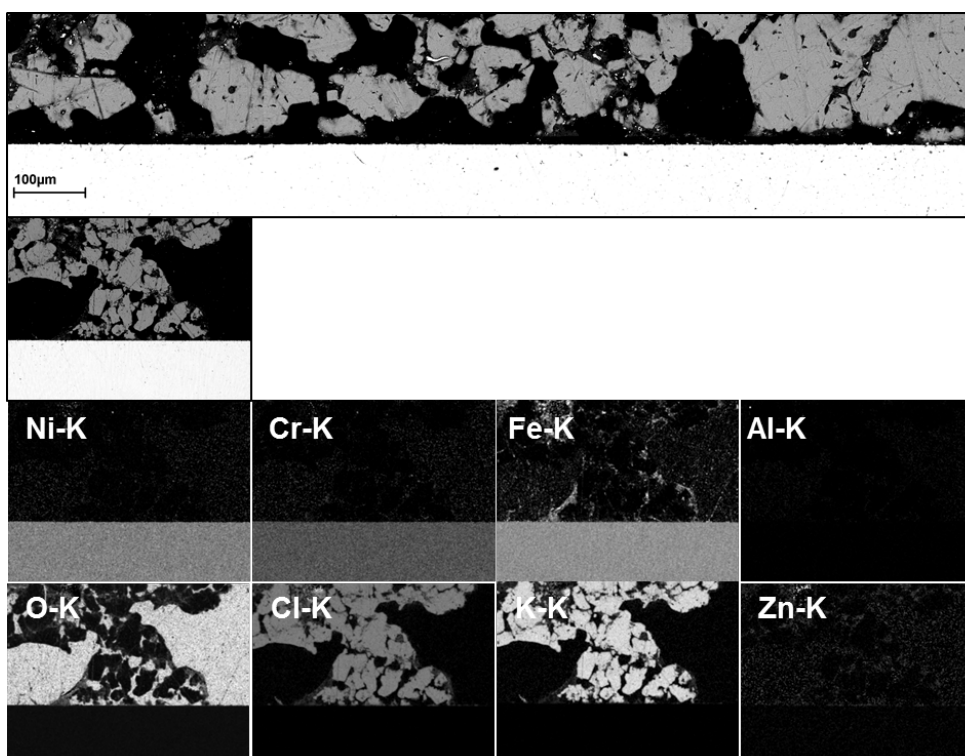


Figure A1-7. Overlay welded I-625 (W09) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

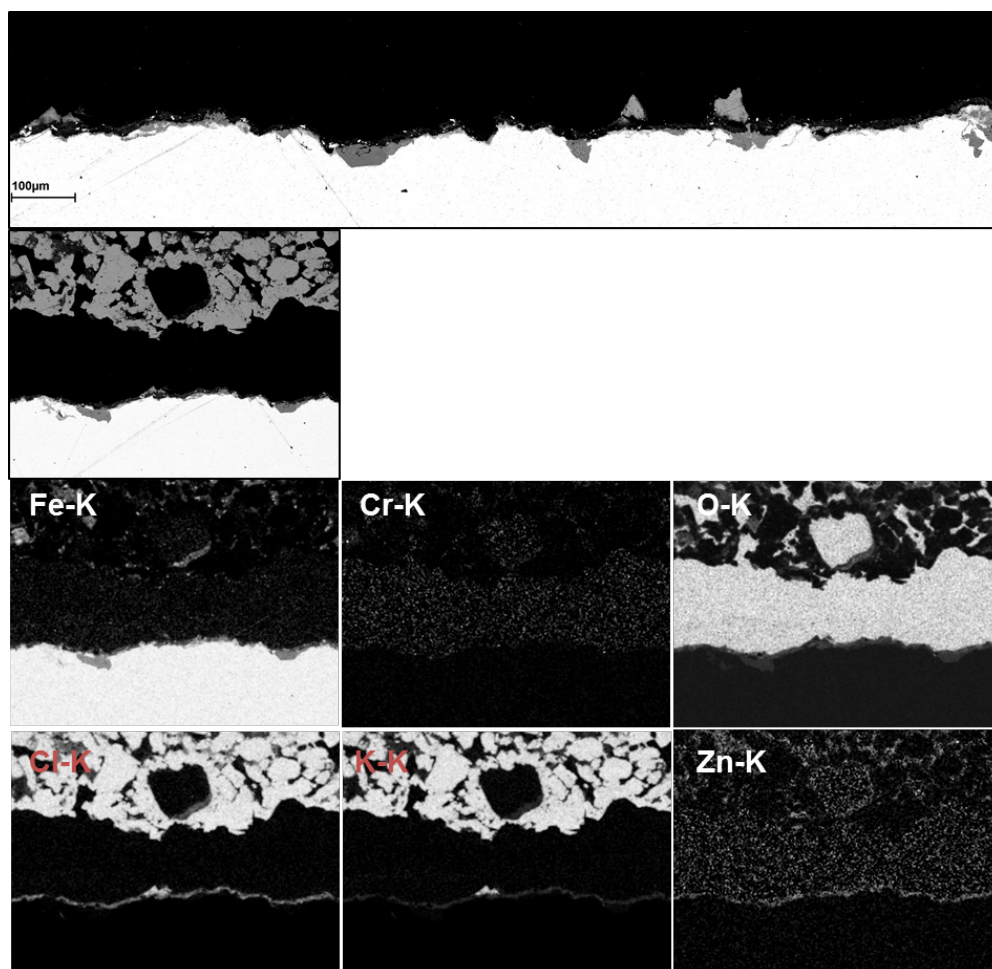


Figure A1-8. Steel 355 - reference material (R8) after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

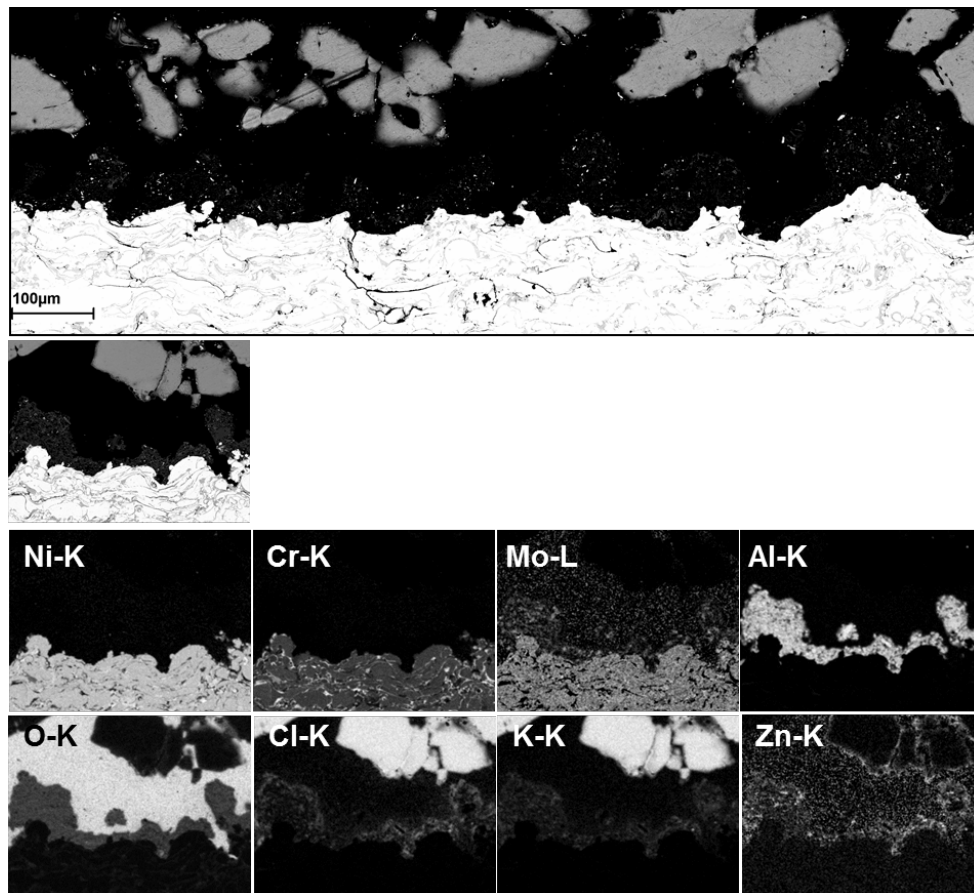


Figure A1-9. ARC sprayed I-625 (A10) coating after 504 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

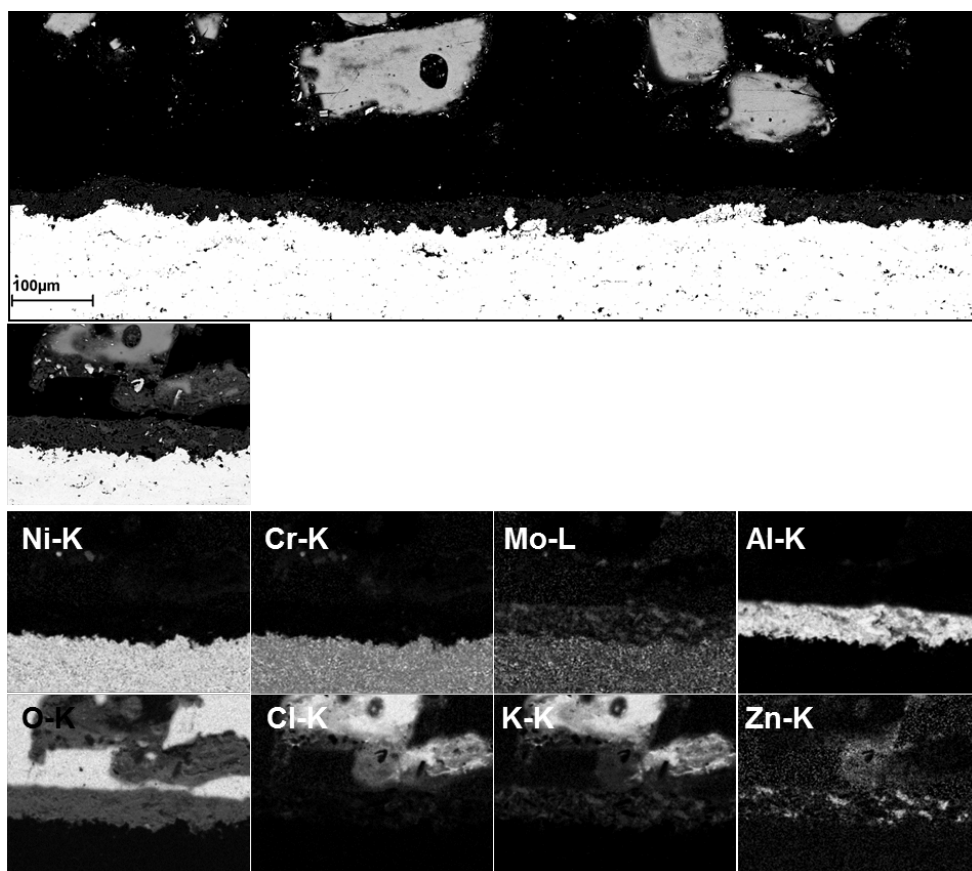


Figure A1-10. HVOF sprayed CoCr (11) coating after 504 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

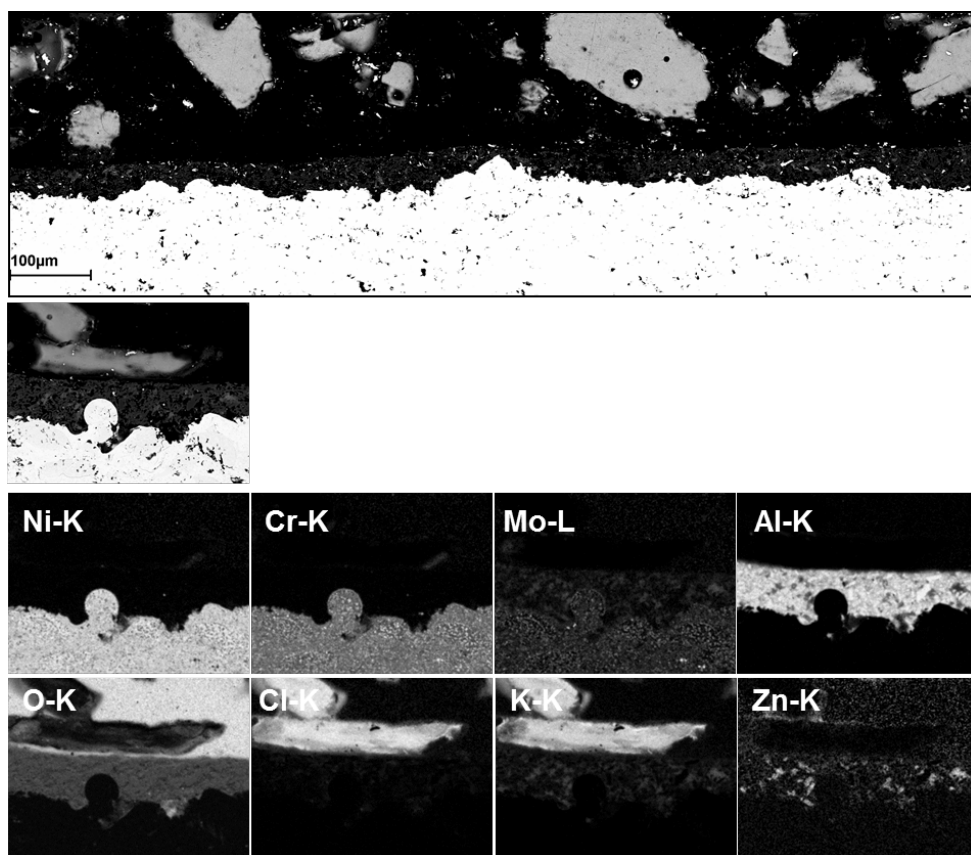


Figure A1-11. HVOF sprayed CorEr (H10) coating after 504 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

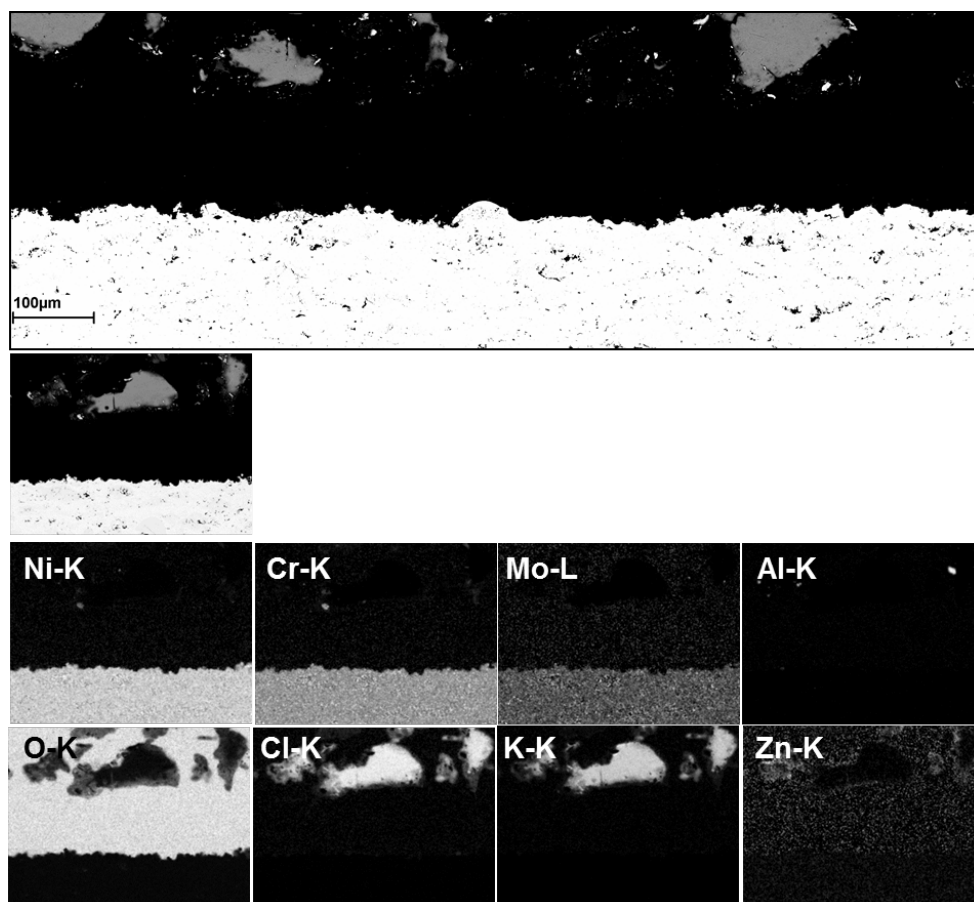


Figure A1-12. HVOF sprayed CoCr (12) coating after 504 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

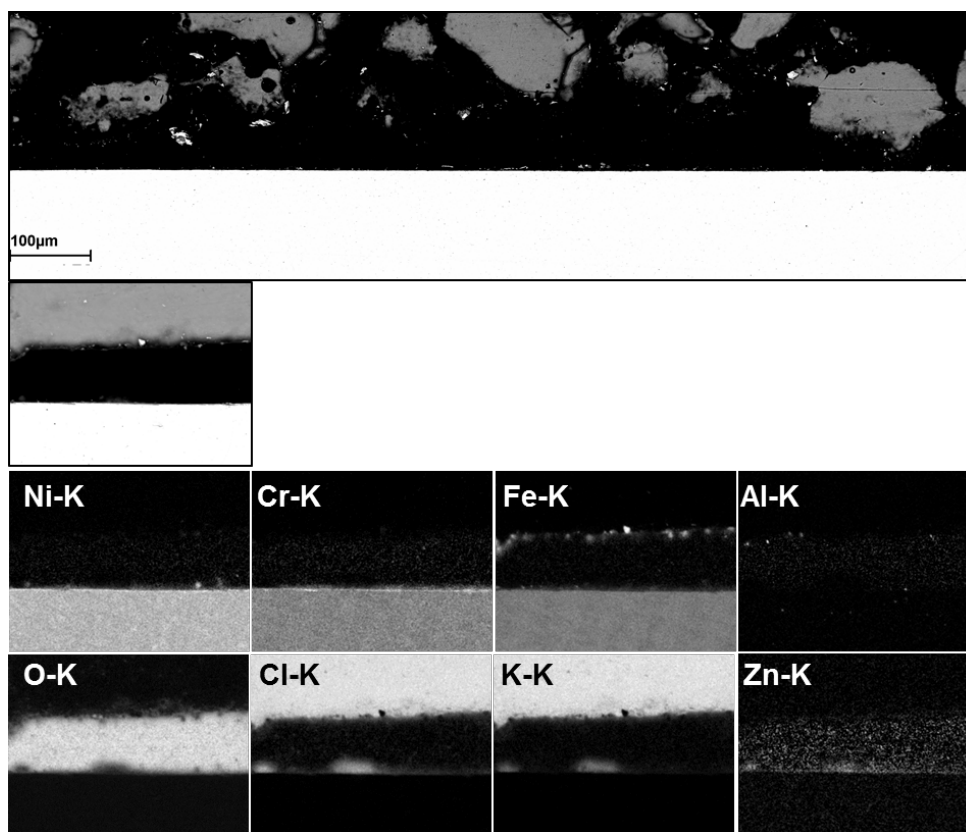


Figure A1-13. Overlay welded I-625 (W09) coating after 504 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

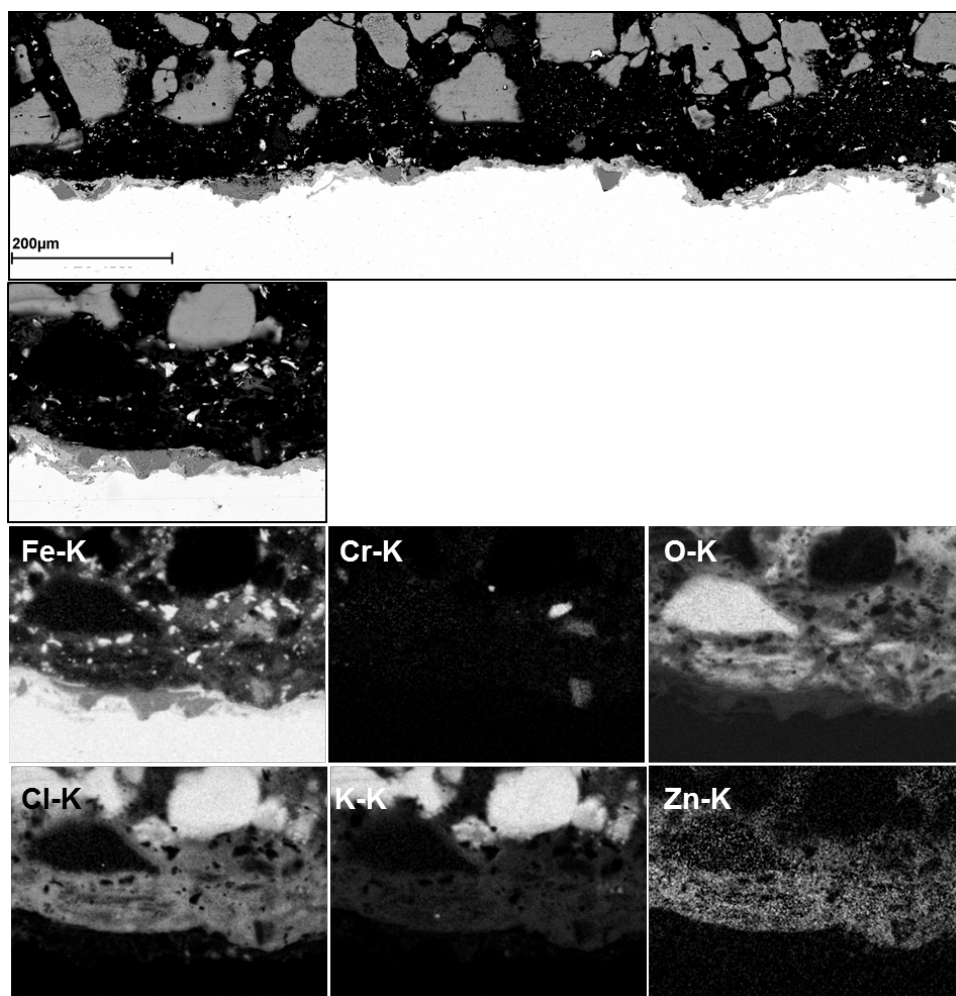


Figure A1-14. Steel 355 - reference material (R8) after 504 h exposure at 360°C with 90KCl-10ZnCl₂ (wt%).

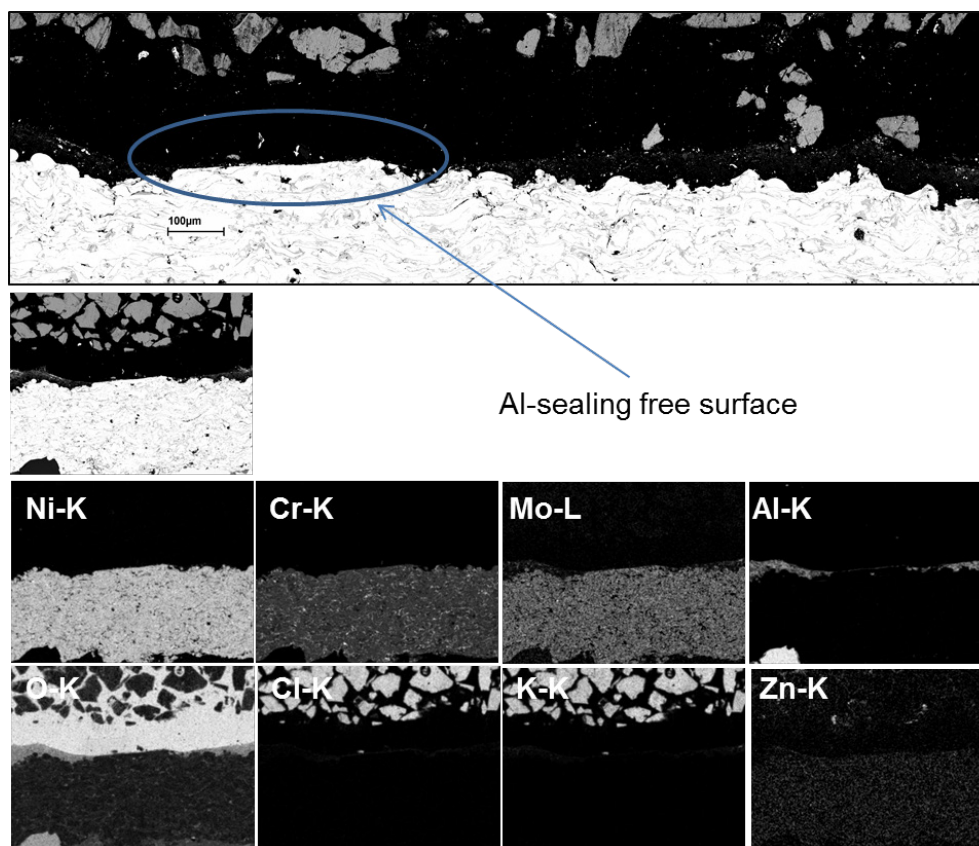


Figure A1-15. ARC sprayed I-625 (A10) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-5ZnCl₂-5PbCl₂ (wt%).

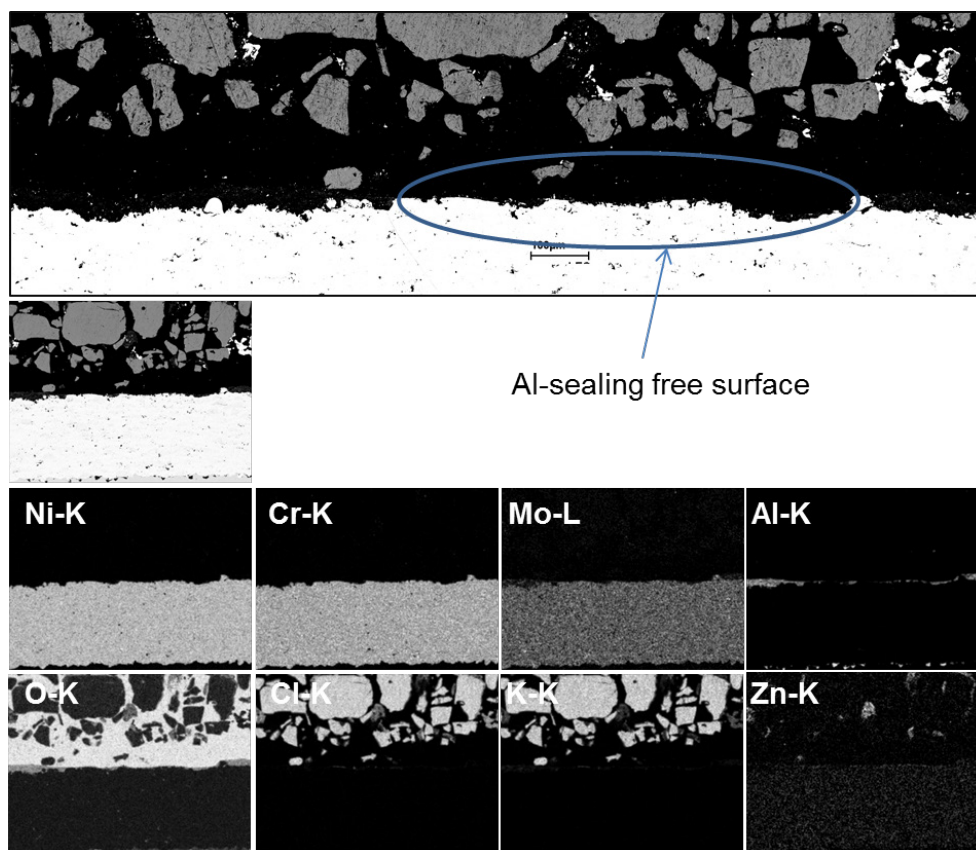


Figure A1-16. HVOF sprayed CoCr (11) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-5ZnCl₂-5PbCl₂ (wt%).

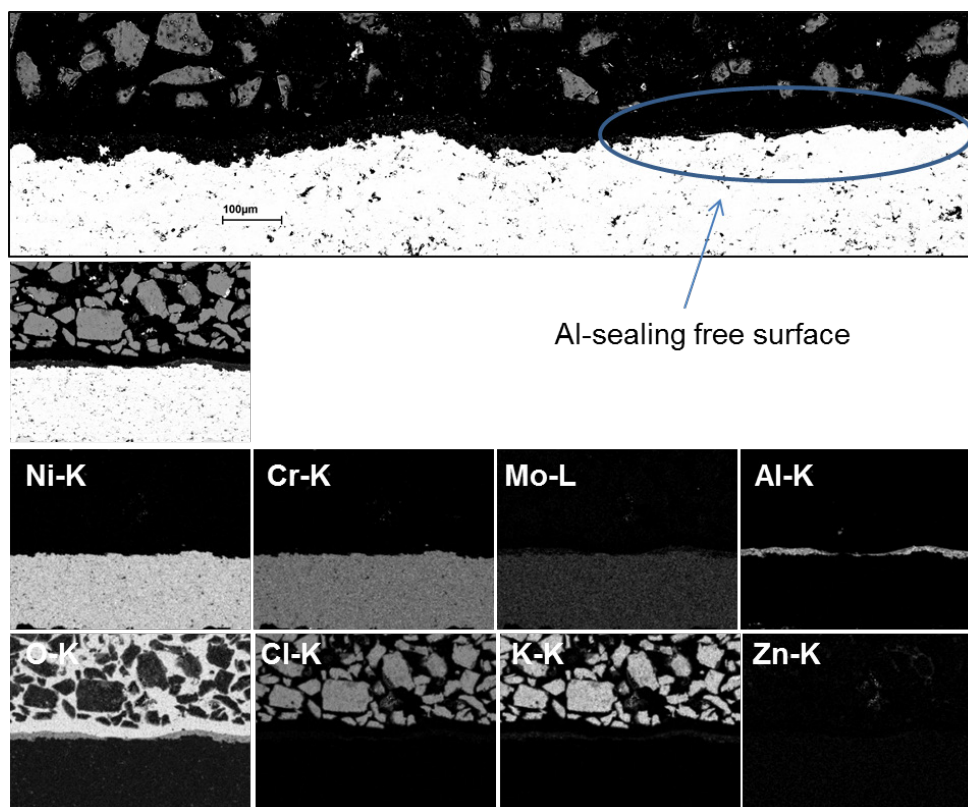


Figure A1-17. HVOF sprayed CorEr (H10) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-5ZnCl₂-5PbCl₂ (wt%).

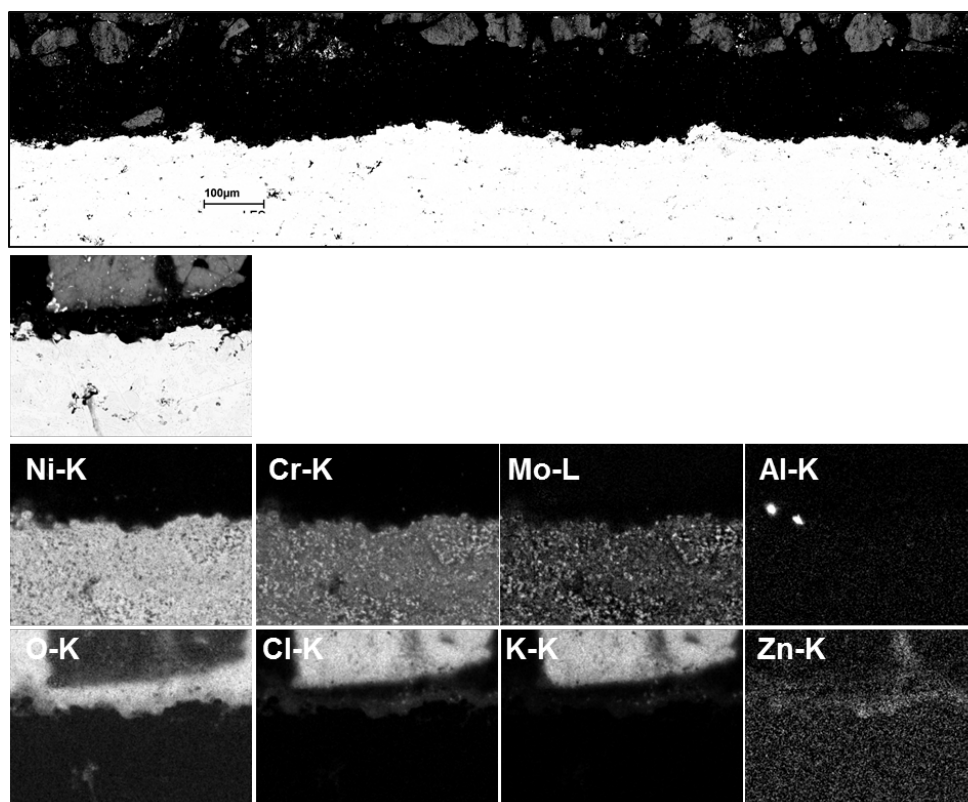


Figure A1-18. HVOF sprayed CoCr (12) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-5ZnCl₂-5PbCl₂ (wt%).

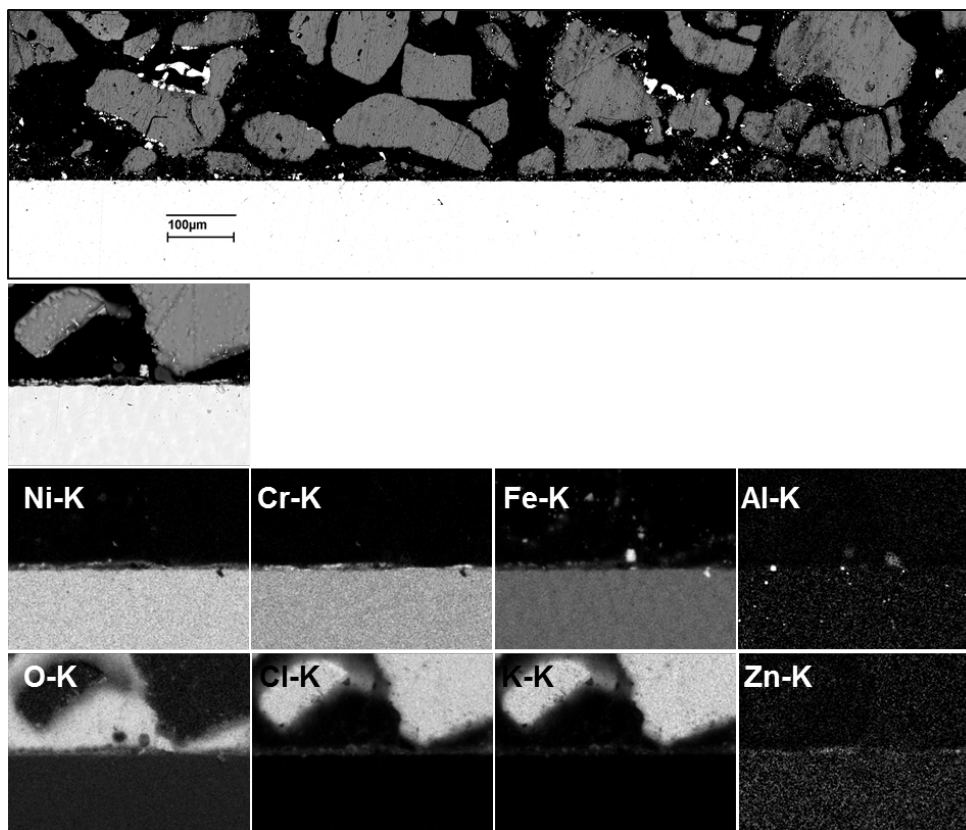


Figure A1-19. Overlay welded I-625 (W09) coating after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-5ZnCl₂-5PbCl₂ (wt%).

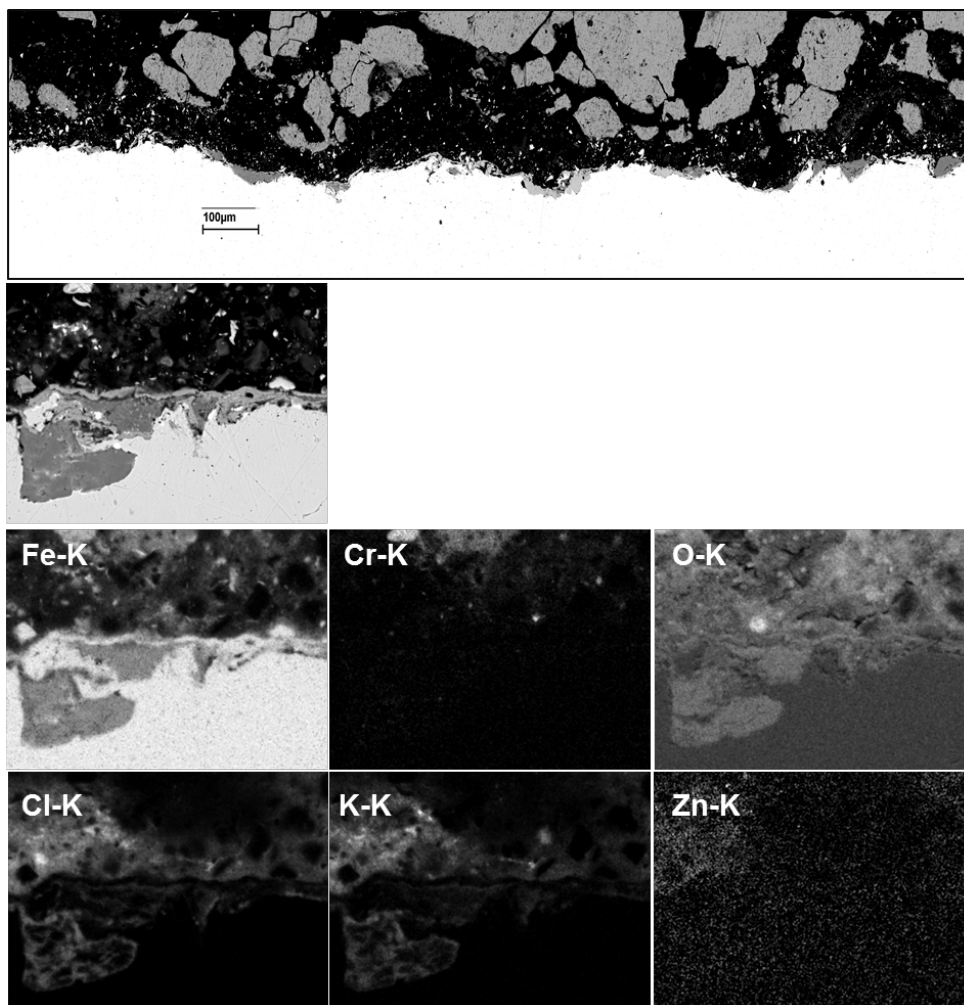
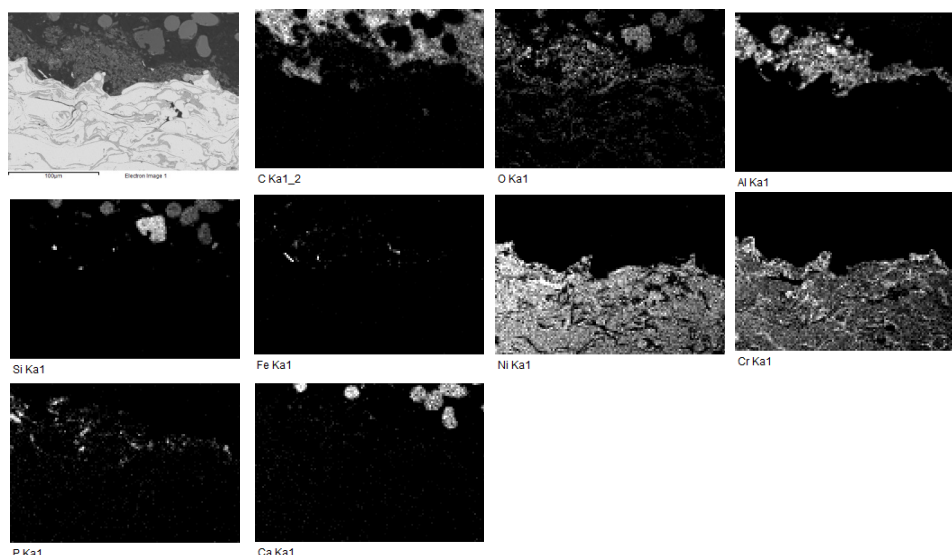


Figure A1-20. Steel 355 - reference material (R8) after 168 h exposure at 360°C with 90KCl-5ZnCl₂-5PbCl₅ (wt%).

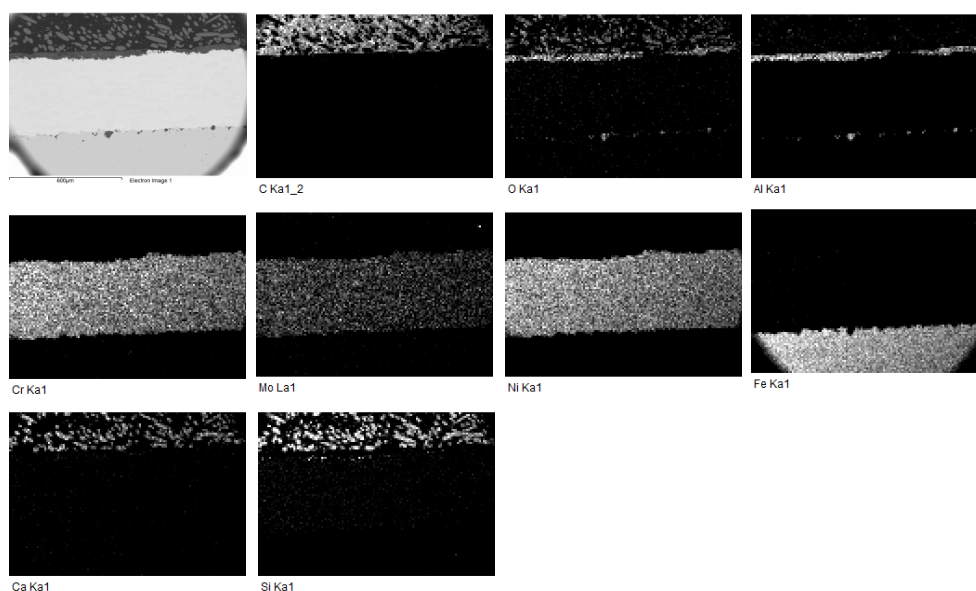
13 Appendix 2 – EDS resultat laboratorietest

OEXPONERADE PROVER



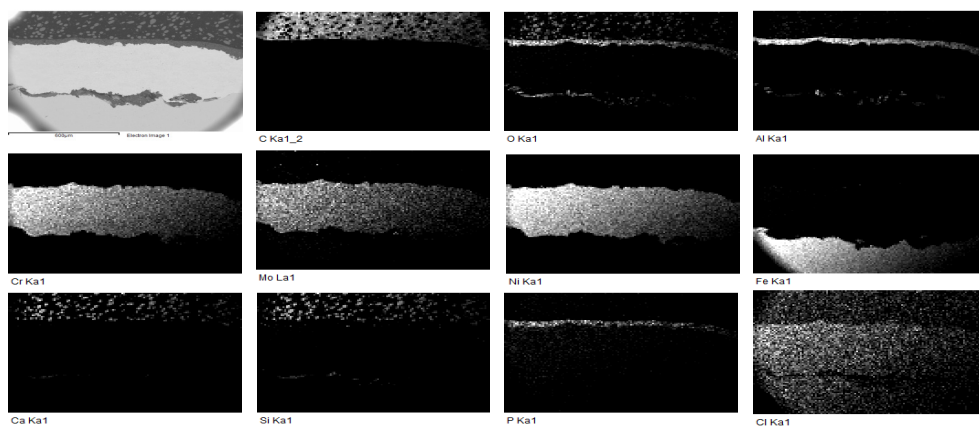
Figur A2-1. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av oexponerat Arc-belagt prov.

Figure A2-1. EDS analysis results in cross section of as received Arc coated sample.



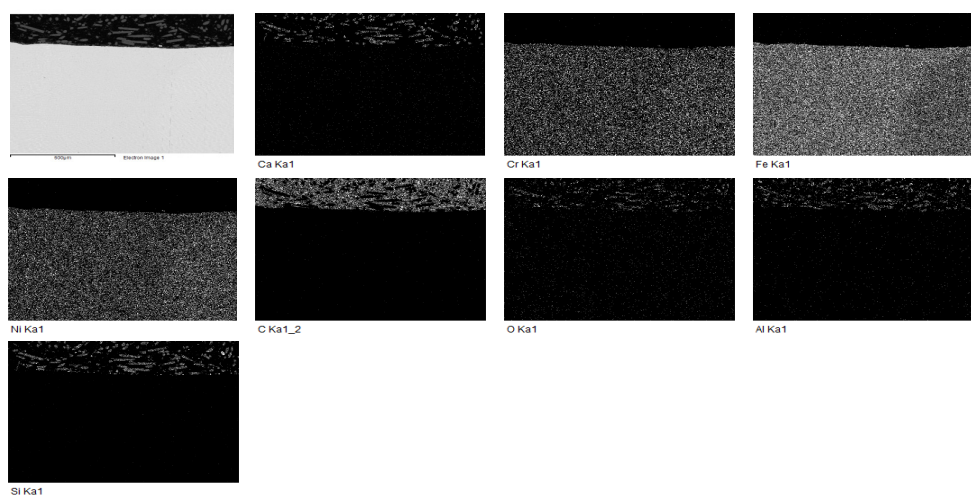
Figur A2-2. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av oexponerat HVOF09-belagt prov (med tätare).

Figure A2-2. EDS analysis results in cross section of as received HVOF09 (with sealer) coated sample.



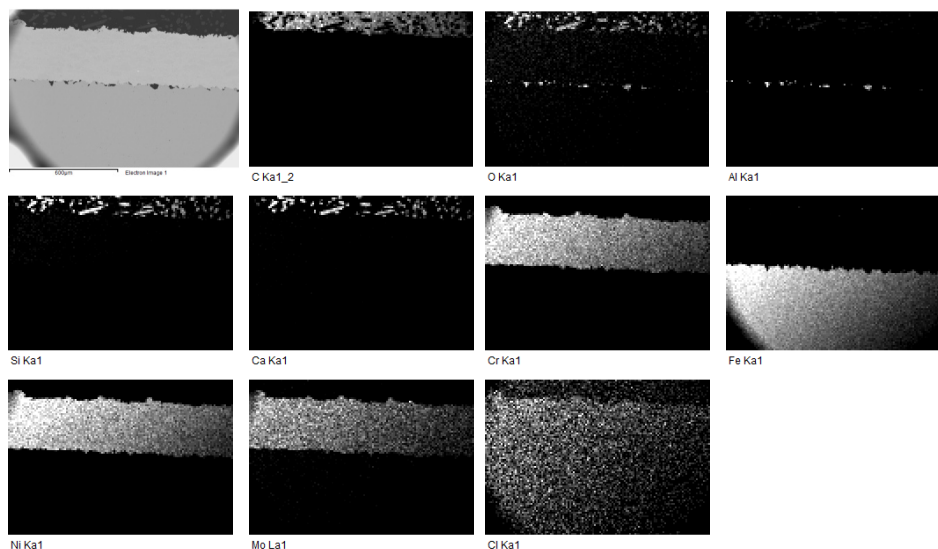
Figur A2-3. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av oexponerat HVOF-belagt prov.

Figure A2-3. EDS analysis results in cross section of as received HVOF coated sample.



Figur A2-4. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av oexponerat WO-belagt prov.

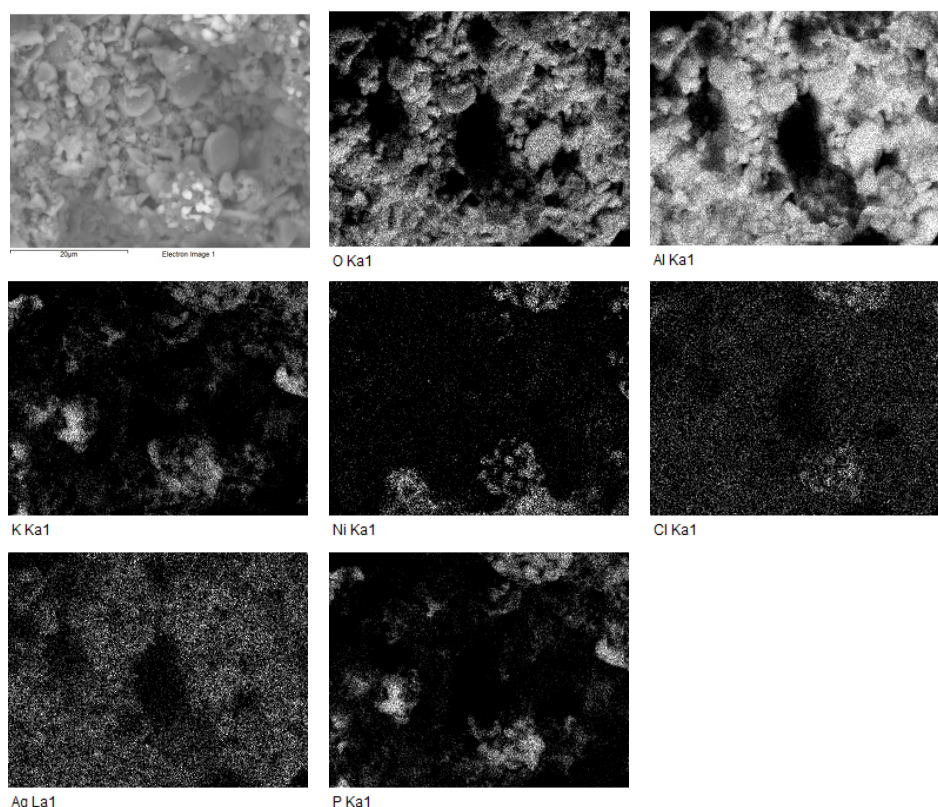
Figure A2-4. EDS analysis results in cross section of as received WO sample.



Figur A2-5. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av oexponerat HVOF10-belagt prov (utan tätare).

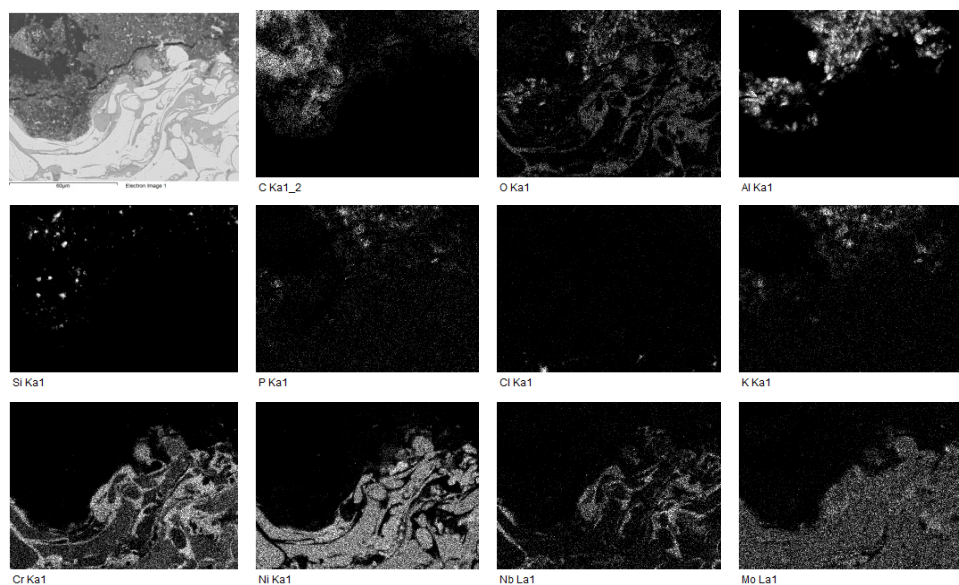
Figure A2-5. EDS analysis results in cross section of as received HVOF 10 (without sealer) coated sample.

1 veckas exponering



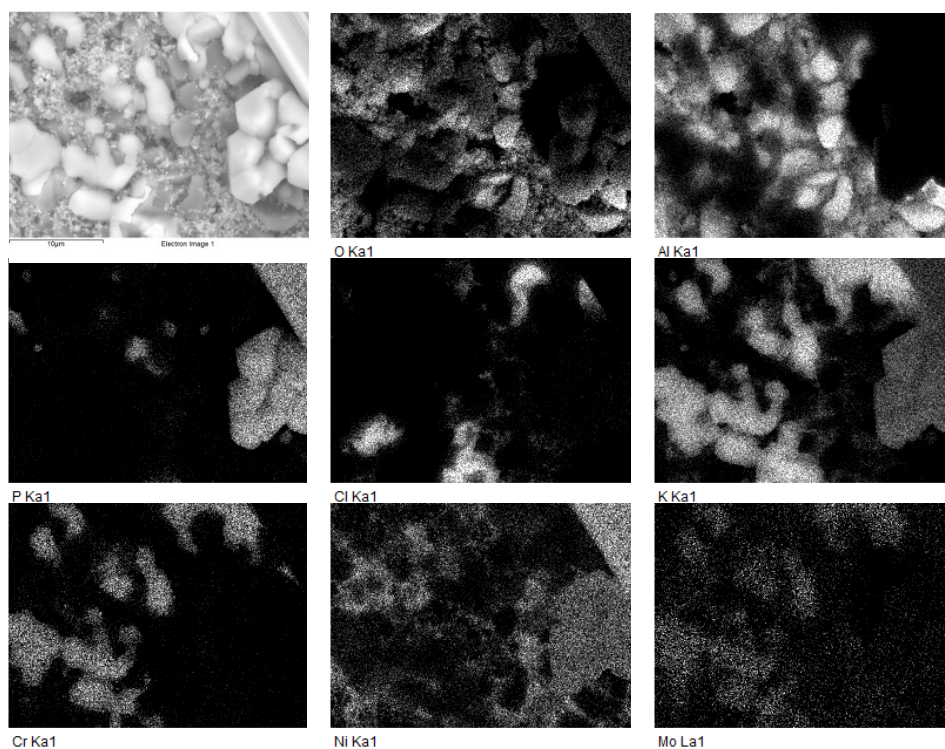
Figur A2-6. Resultat från EDS-analys på plan provyta av Arc-belagt prov efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-6. EDS analysis results in plan of sample Arc after 1 week exposure testing.



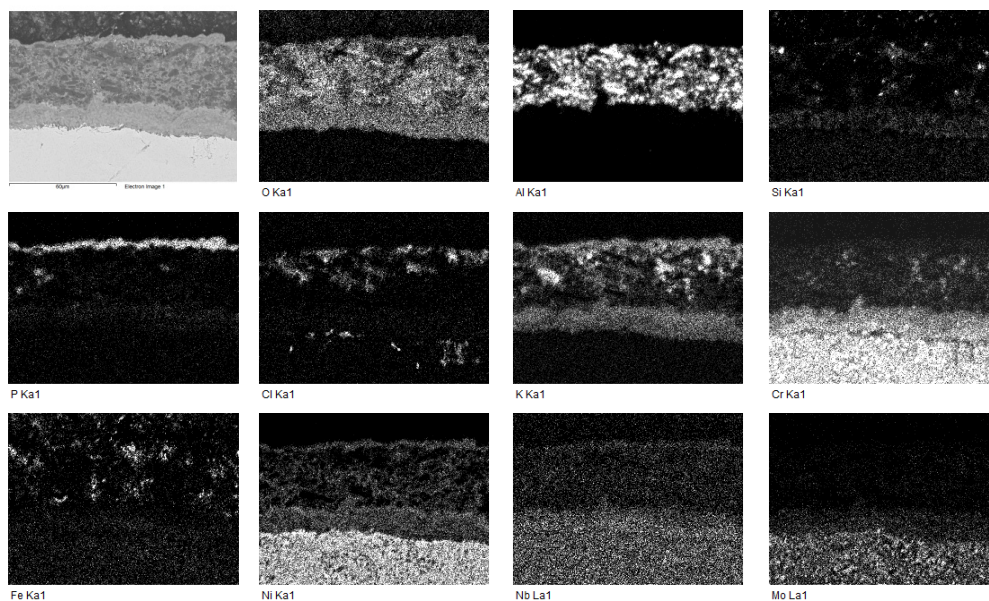
Figur A2-7. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av Arc-belagt prov efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-7. EDS analysis results in cross section of sample Arc after 1 week exposure testing.



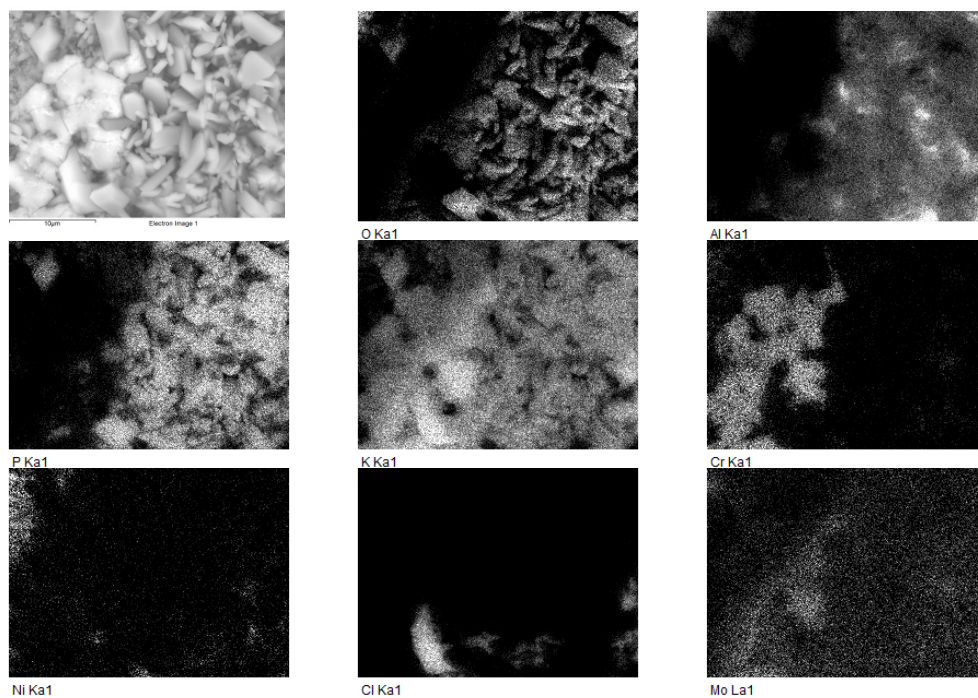
Figur A2-8. Resultat från EDS-analys på plan provyta av HVAF09-belagt prov (med tätare) efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-8. EDS analysis results in plan of sample HVAF 09 (with sealer) after 1 week exposure testing.



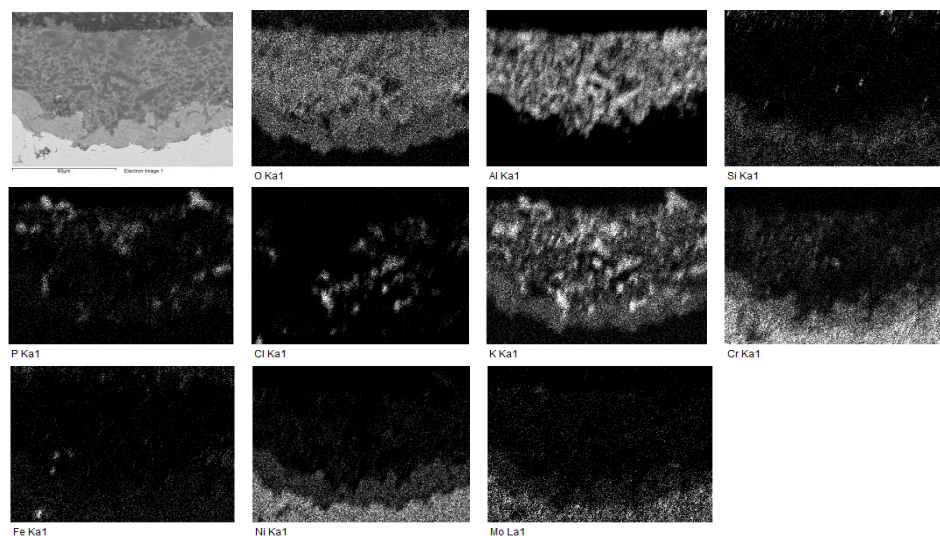
Figur A2-10. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF09-belagt prov (med tätare) efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-9. EDS analysis results in cross section of sample HVOF09 (with sealer) after 1 week exposure testing.



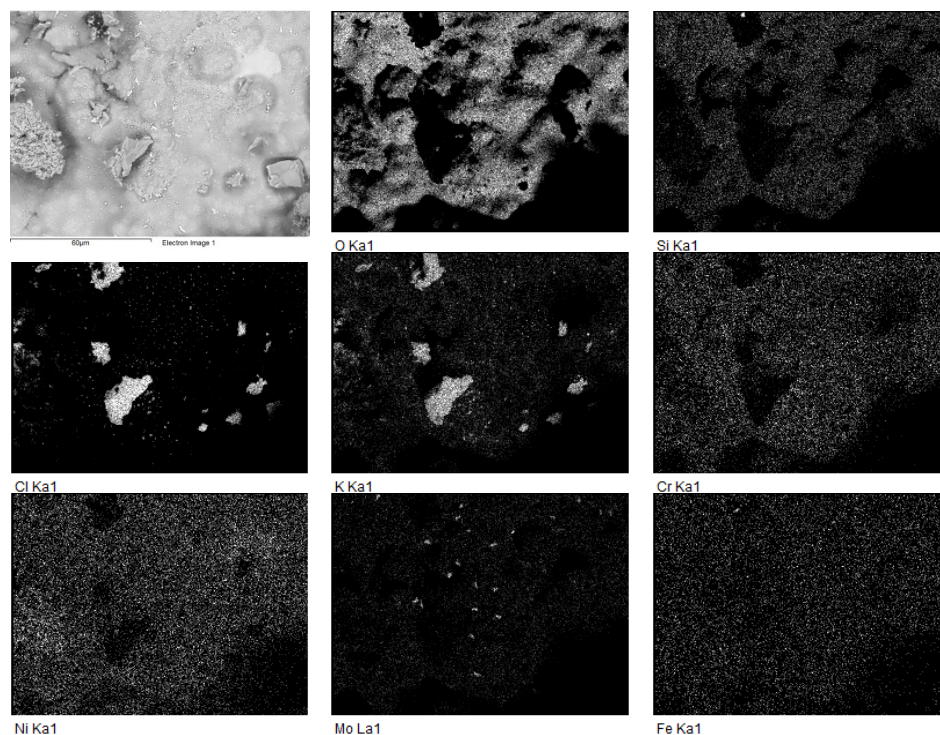
Figur A2-10. Resultat från EDS-analys på plan provyta av HVOF-belagt prov efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-10. EDS analysis results in plan of sample HVOF after 1 week exposure testing.



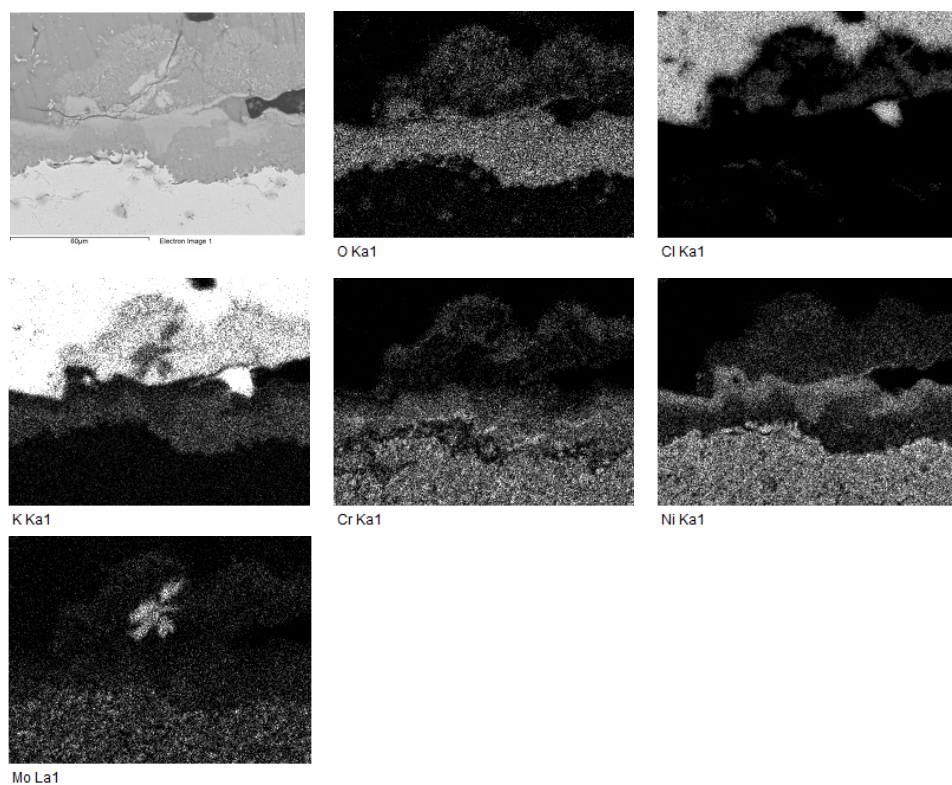
Figur A2-11. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-11. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after 1 week exposure testing.



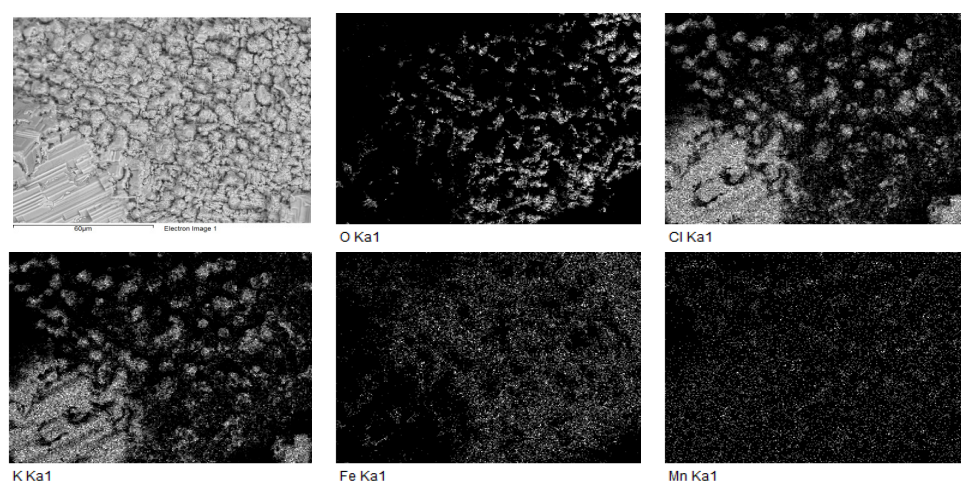
Figur A2-12. Resultat från EDS-analys på plan provyta av HVOF10-belagt prov (utan tätare) efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-12. EDS analysis results in plan of sample HVOF10 (without sealer) after 1 week exposure testing.



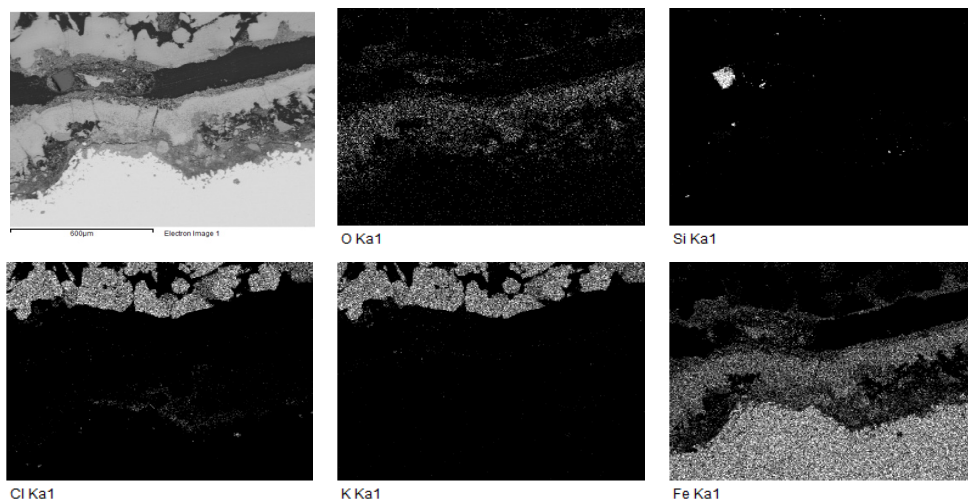
Figur A2-13. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF10-belagt prov (utan tätare) efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-13. EDS analysis results in cross section of sample HVOF10 (without sealer) after 1 week exposure testing.



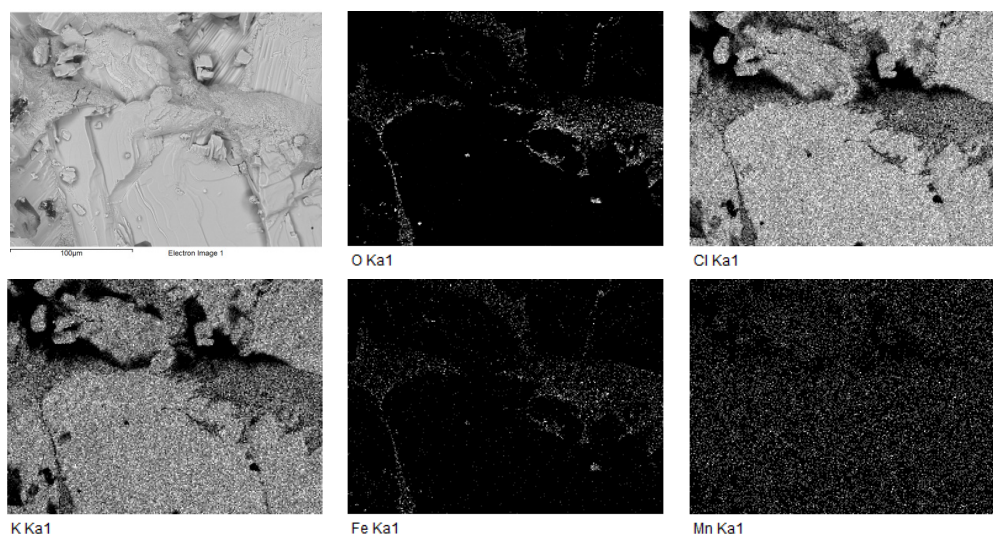
Figur A2-14. Resultat från EDS-analys på plan provyta av 355 stålreferens efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-14. EDS analysis results in plan of the 355 steel reference sample after 1 week exposure testing.



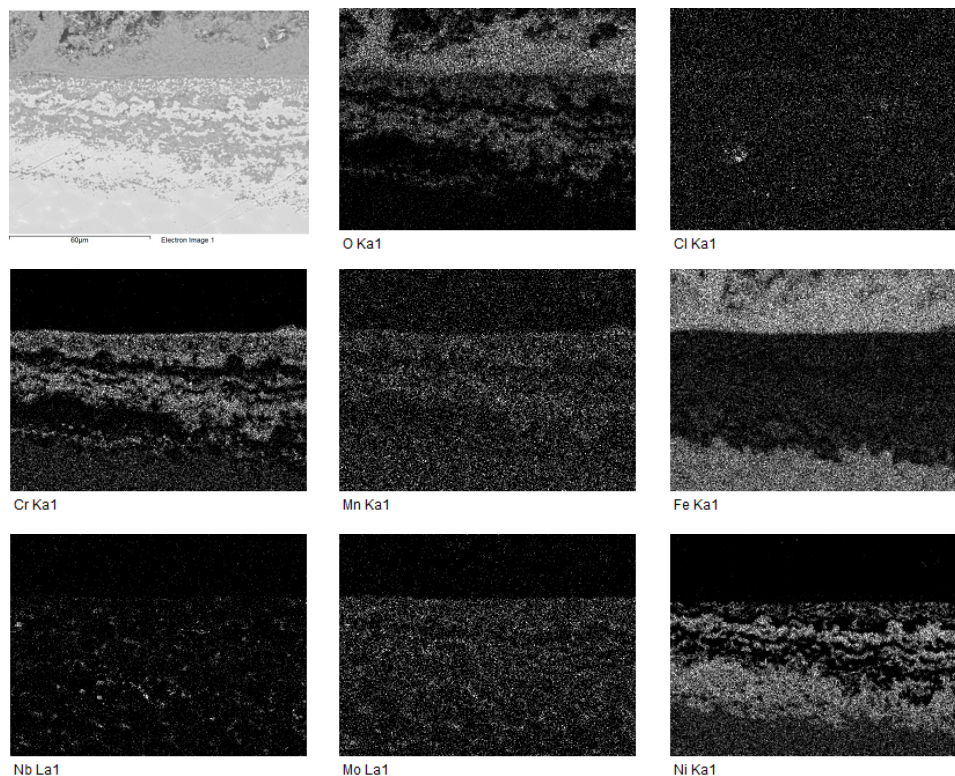
Figur A2-15. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av 355 stålreferens efter 1 veckas labbexponering.

Figure A2-15. EDS analysis results in cross section of the 355 steel reference sample after 1 week exposure testing.



Figur A2-16. Resultat från EDS-analys på plan provyta av WO-belagt prov efter 1 veckas labbexponering.

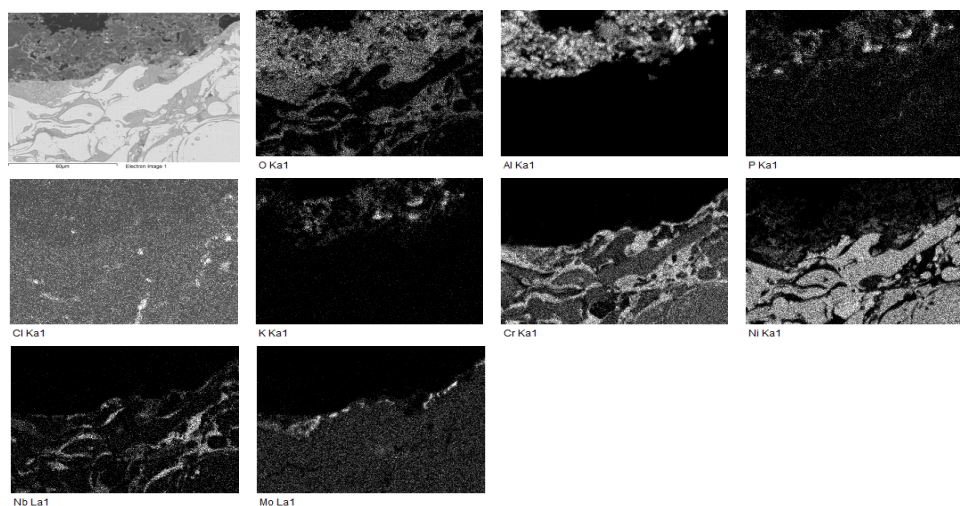
Figure A2-16. EDS analysis results in plan of sample WO after 1 week exposure testing.



Figur A2-18. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av WO-belagt prov efter 1 veckas labbexponering.

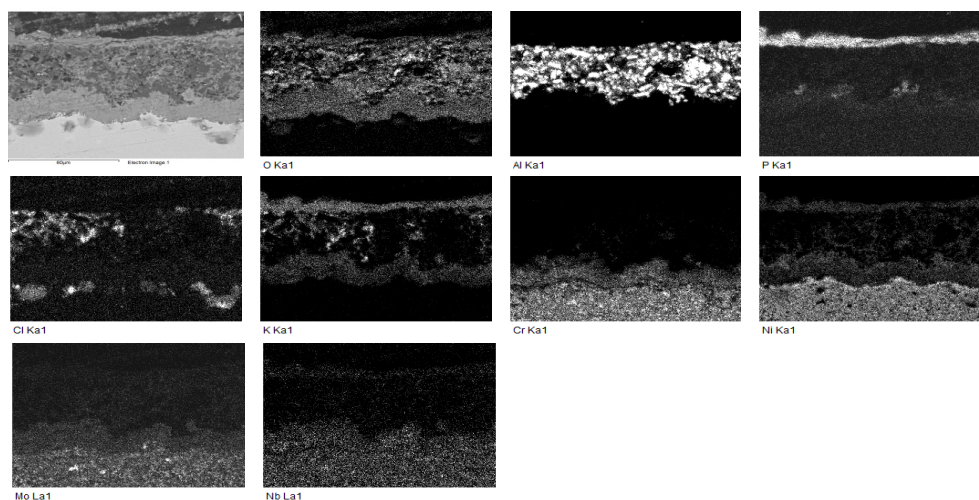
Figure A2-17. EDS analysis results in cross section of sample WO after 1 week exposure testing.

3 veckors exponering



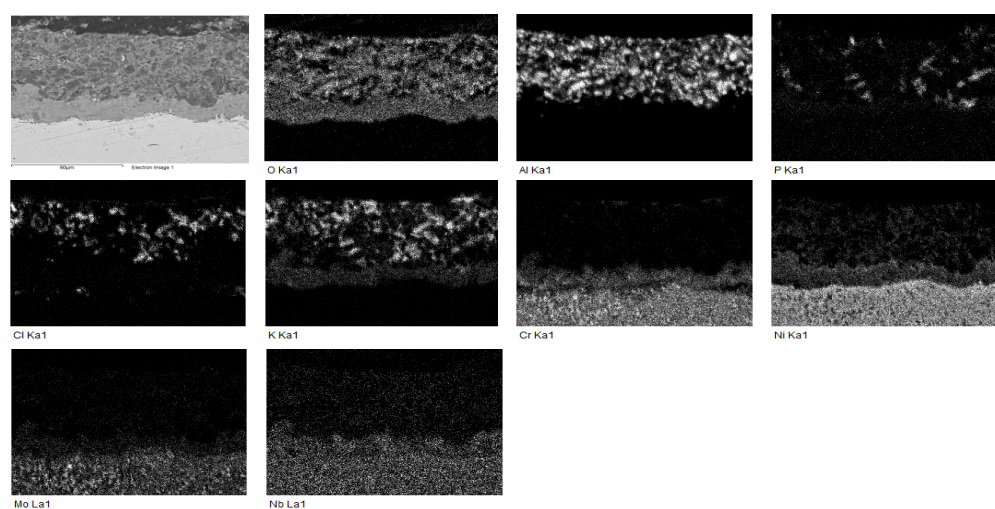
Figur A2-18. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av Arc-belagt prov efter 3 veckors labbexponering.

Figure A2-18. EDS analysis results in cross section of sample Arc after 3 week exposure testing.



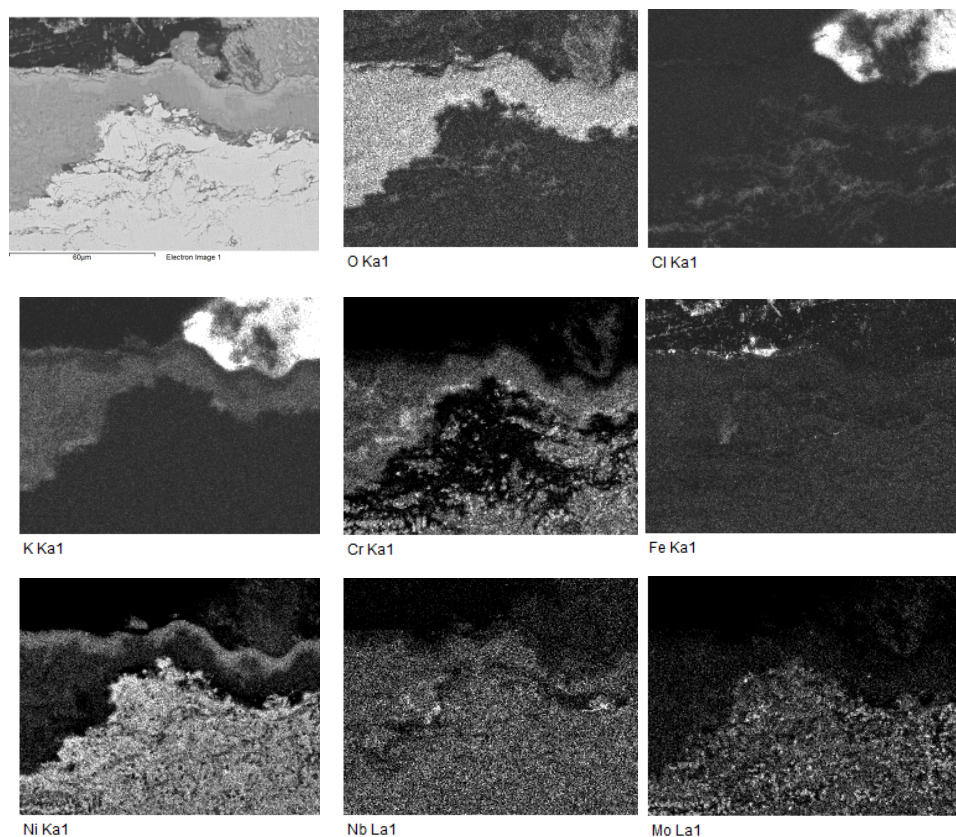
Figur A2-19. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVAF09-belagt prov (med tätare) efter 3 veckors labbexponering.

Figure A2-19. EDS analysis results in cross section of sample HVAF09 (with sealer) after 3 week exposure testing.



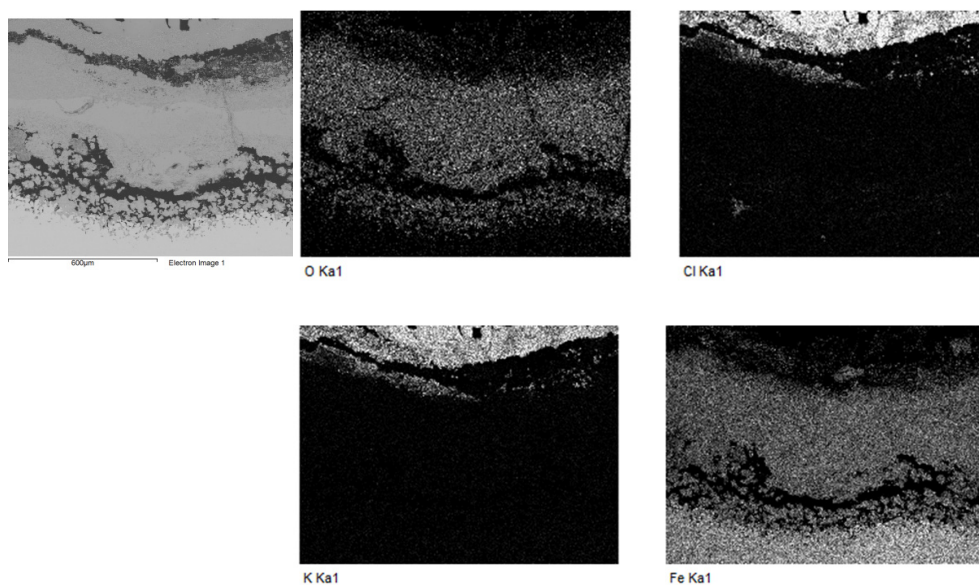
Figur A2-20. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter 3 veckors labbexponering.

Figure A2-20. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after 3 week exposure testing.



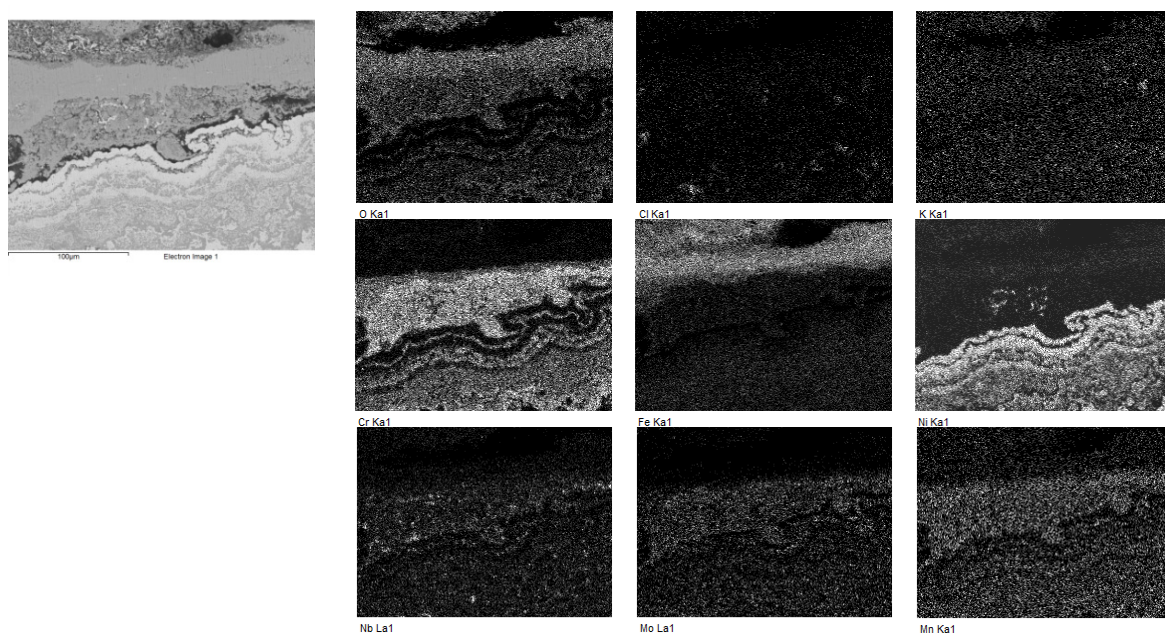
Figur A2-21. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF10-belagt prov (utan tätare) efter 3 veckors labbexponering.

Figure A2-21. EDS analysis results in cross section of sample HVOF10 (without sealer) after 3 week exposure testing.



Figur A2-22. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av 355 stålreferens efter 3 veckors labbexponering.

Figure A2-22. EDS analysis results in cross section of the Reference sample after 3 week exposure testing.

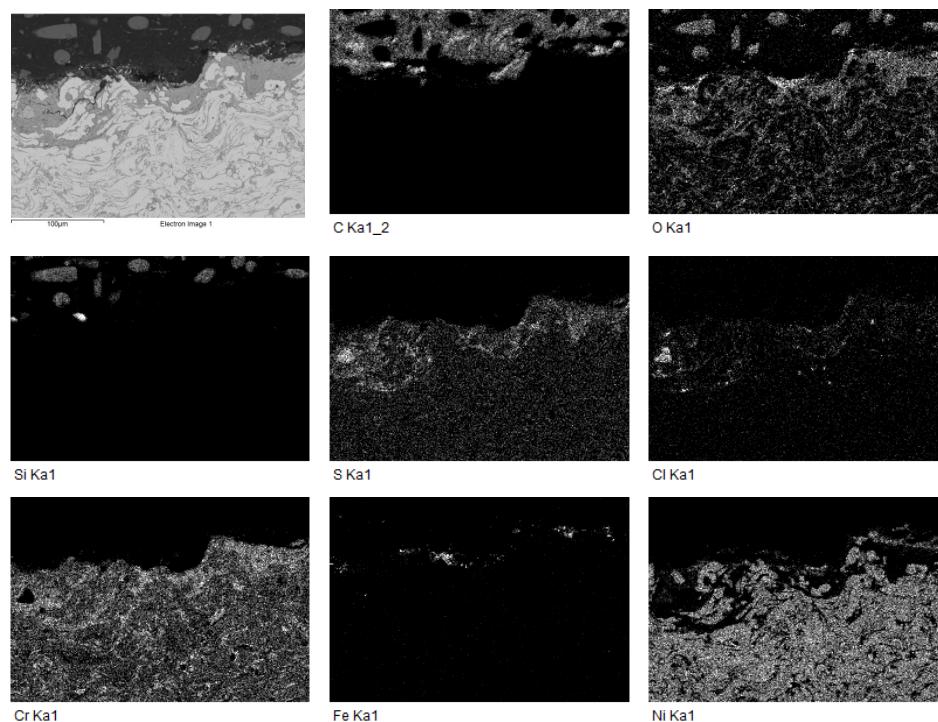


Figur A2-23. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av WO-belagt prov efter 3 veckors labbexponering.

Figure A2-23. EDS analysis results in cross section of sample WO after 3 week exposure testing.

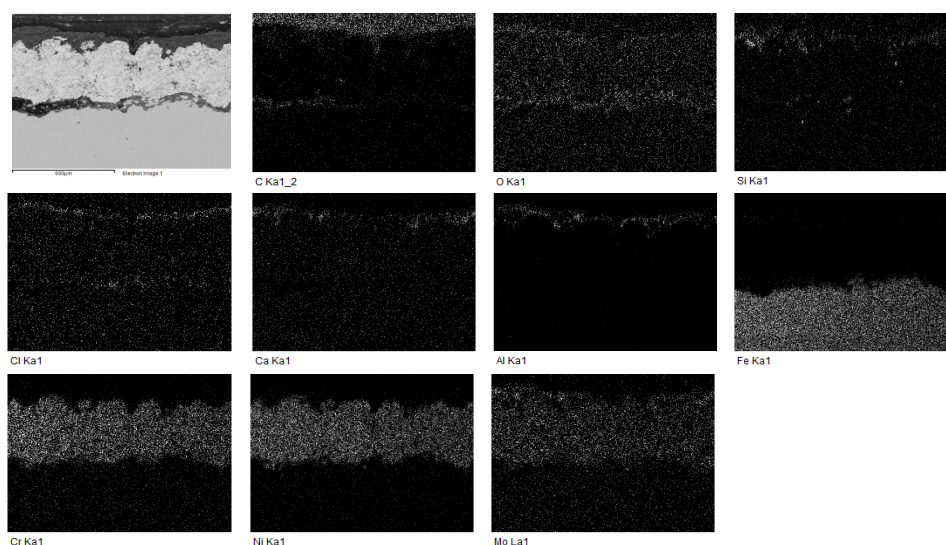
14 Appendix 3 - EDS resultat fälttest

FÄLTPROVER



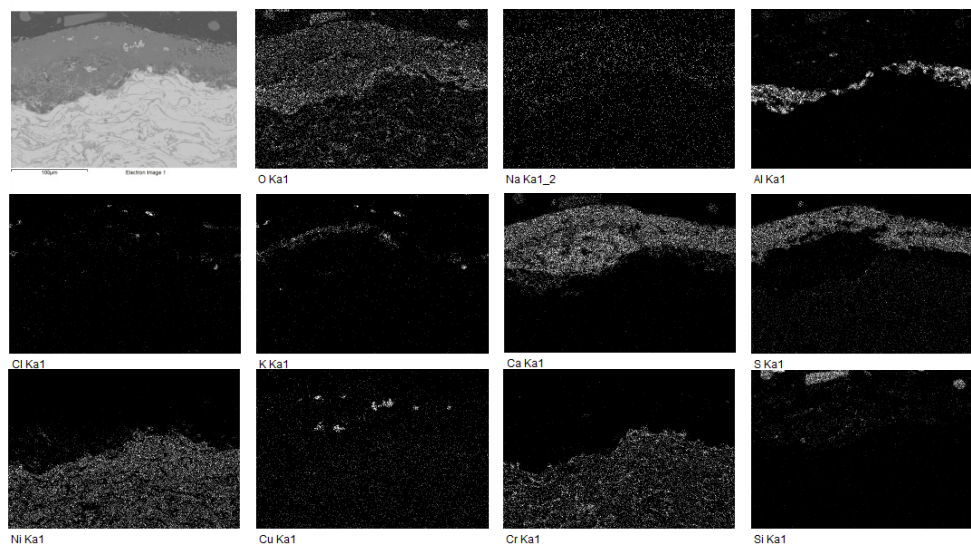
Figur A3-24. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av Arc-belagt prov efter exponering vid EON Norrköping (rengjort).

Figure A3-24. EDS analysis results in cross section of sample Arc after field exposure at EON Norrköping (cleaned).



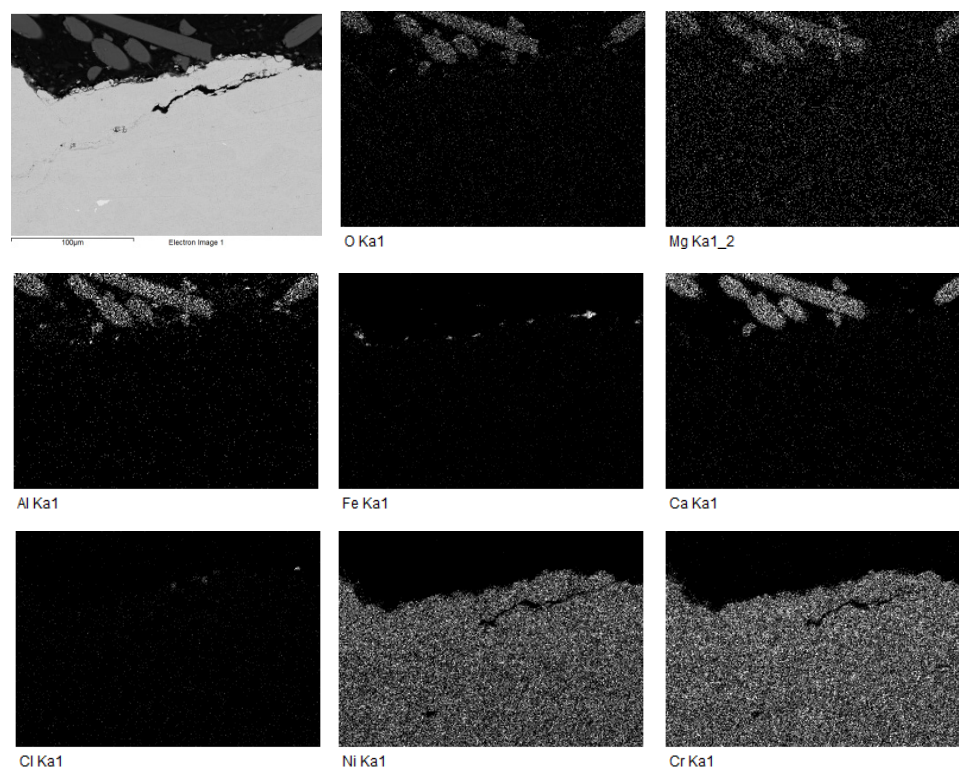
Figur A3-25. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av Arc-belagt prov efter exponering vid Sakab WTE (ej rengjort).

Figure A3-25. EDS analysis results in cross section of sample Arc after field exposure at Sakab WTE (not cleaned).



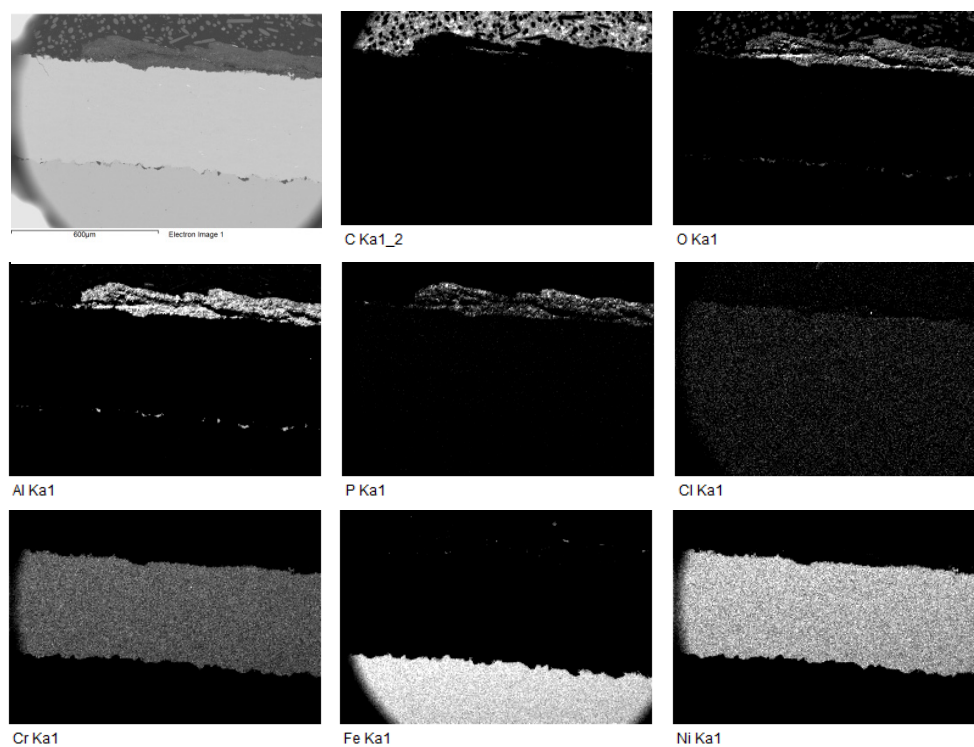
Figur A3-26. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av Arc-belagt prov efter exponering vid Stora Enso Hyltebruk.

Figure A3-26. EDS analysis results in cross section of sample Arc after field exposure at Stora Enso Hyltebruk.



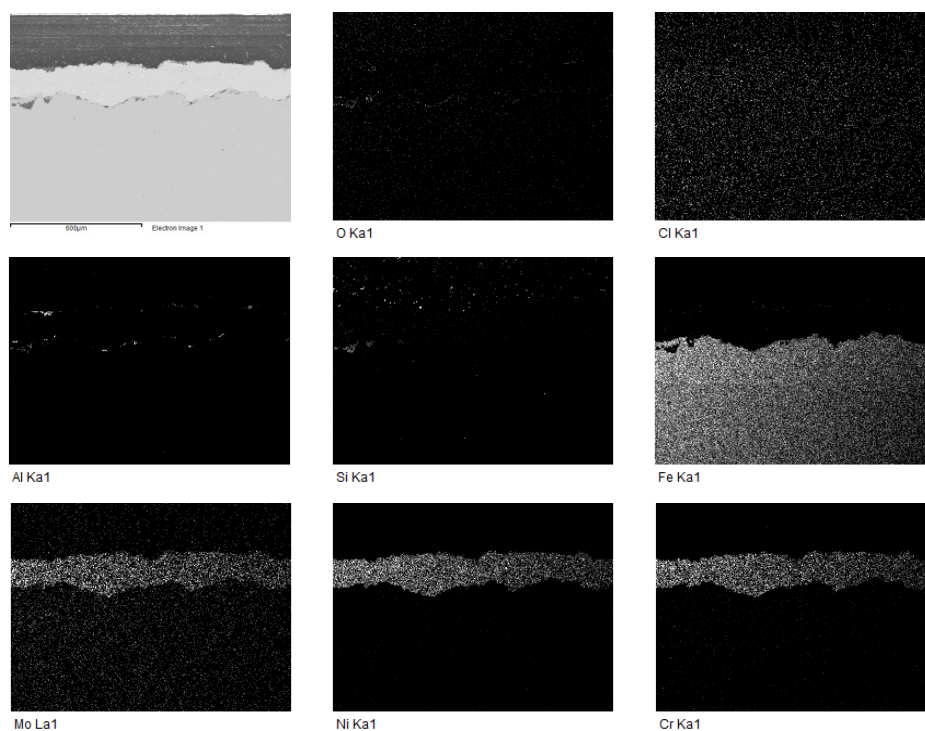
Figur A3-27. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVAF-belagt prov efter exponering vid EON Norrköping (rengjort).

Figure A3-27. EDS analysis results in cross section of sample HVAF after field exposure at EON Norrköping (cleaned).



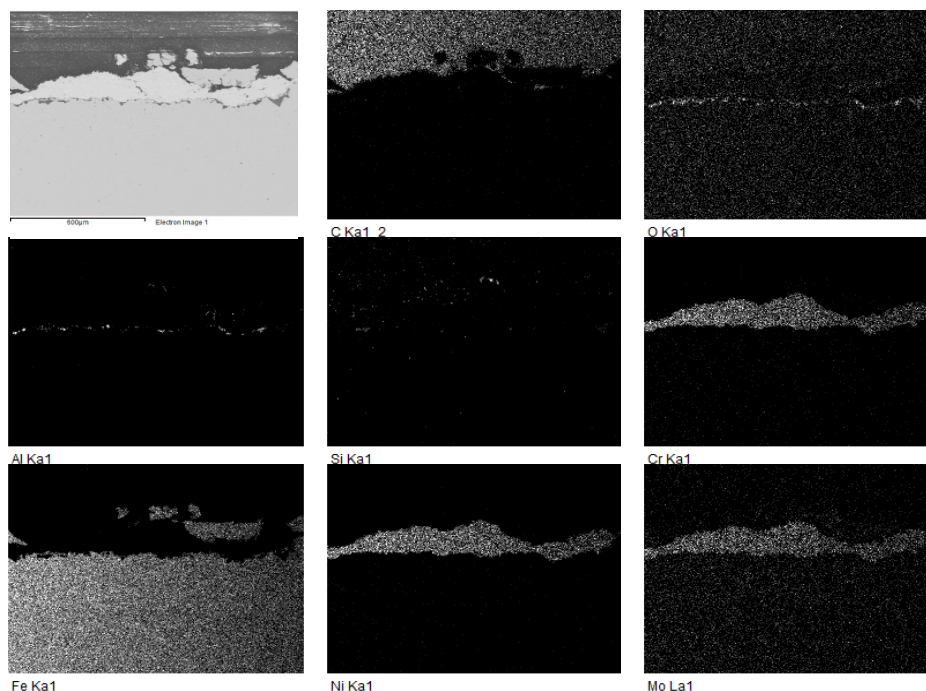
Figur A3-28. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter exponering vid EON Norrköping (ej rengjort).

Figure A3-28. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after field exposure at EON Norrköping (not cleaned).



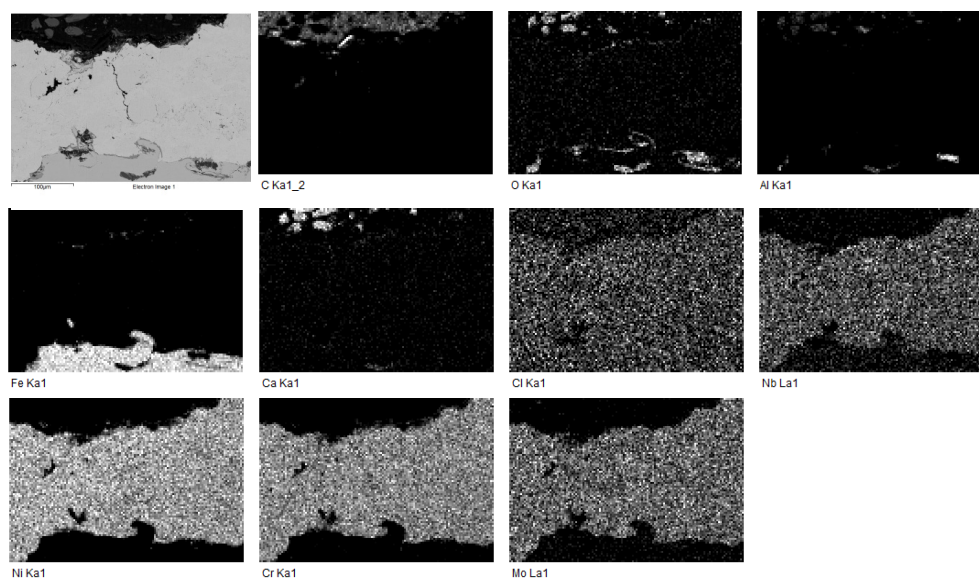
Figur A3-29. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter exponering vid Sakab WTE (rengjort).

Figure A3-29. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after field exposure at Sakab WTE (cleaned).



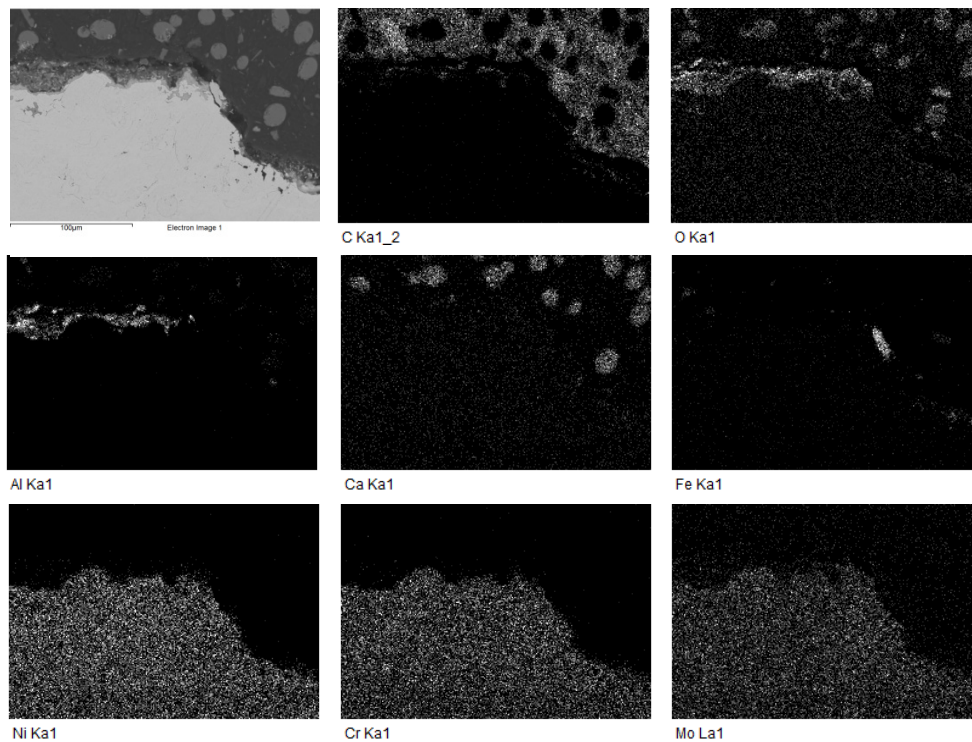
Figur A3-30. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter exponering vid Sakab WTE (ej rengjort).

Figure A3-30. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after field exposure at Sakab WTE (not cleaned).



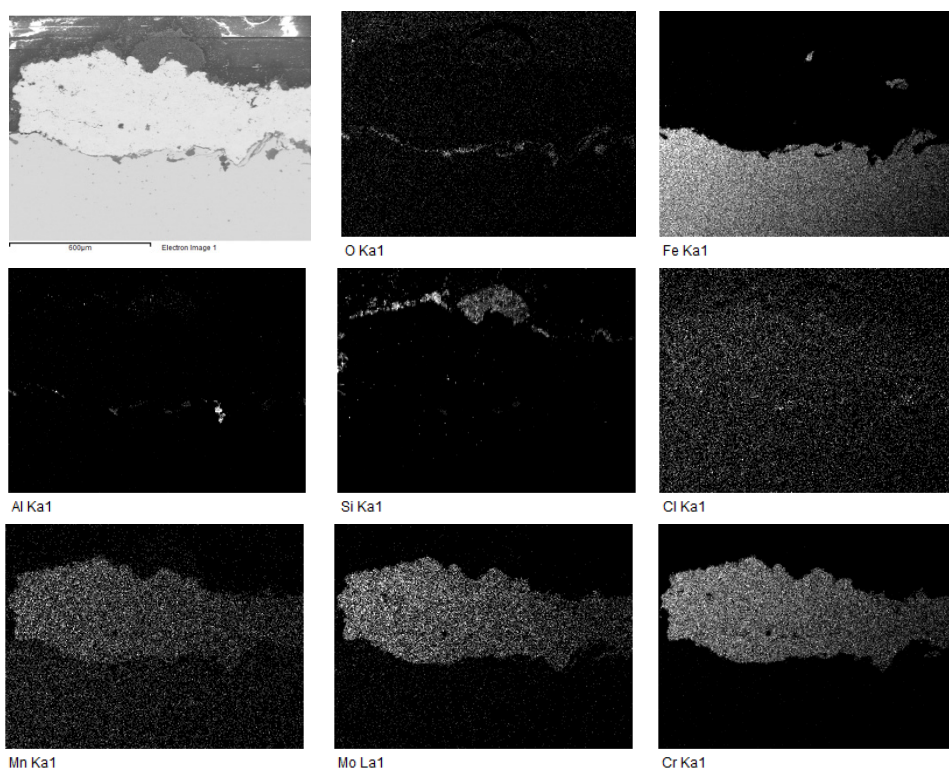
Figur A3-31. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter exponering vid EON Norrköping (rengjort).

Figure A3-31. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after field exposure at EON Norrköping (cleaned).



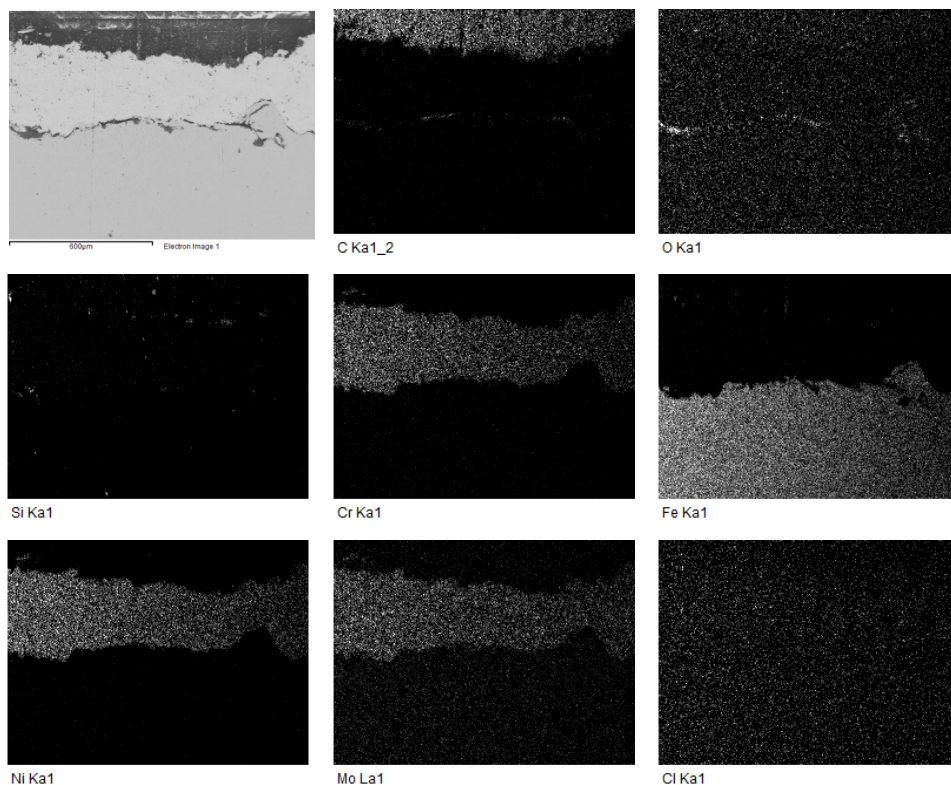
Figur A3-32. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter exponering vid EON Norrköping (ej rengjort).

Figure A3-32. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after field exposure at EON Norrköping (not cleaned).

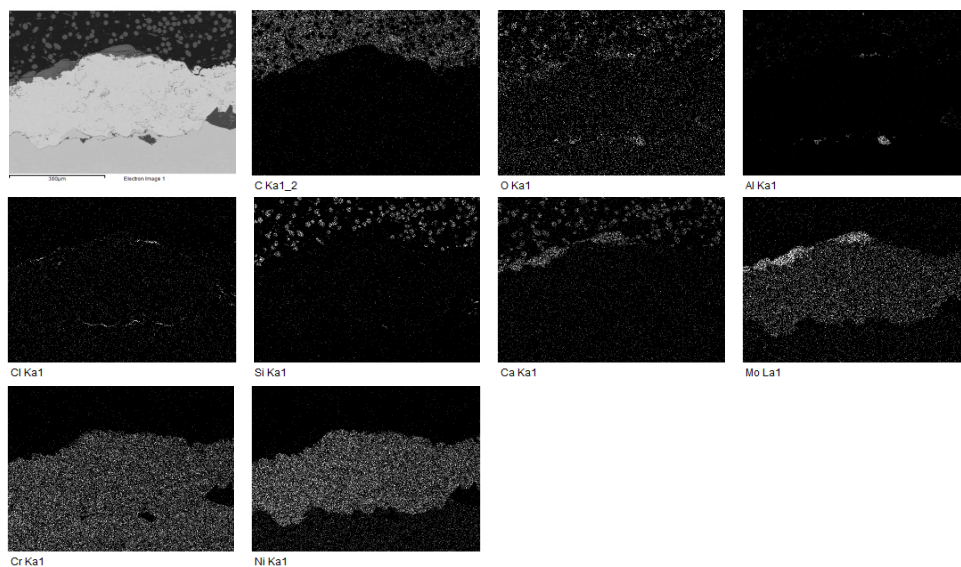


Figur A3-33. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter exponering vid Sakab WTE (rengjort).

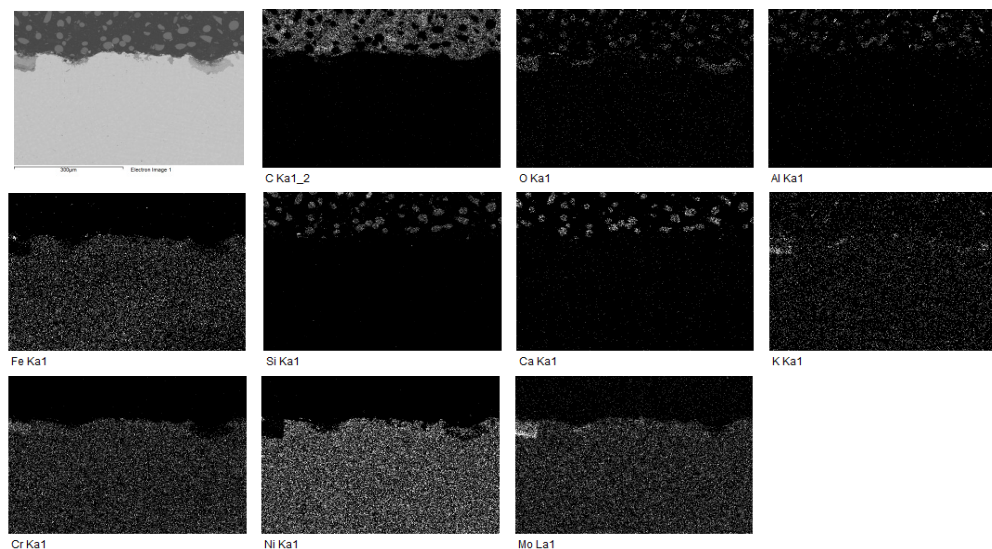
Figure A3-33. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after field exposure at Sakab WTE (cleaned).



Figur A3-34. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter exponering vid Sakab WTE (ej rengjort).
Figure A3-34. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after field exposure at Sakab WTE (not cleaned).

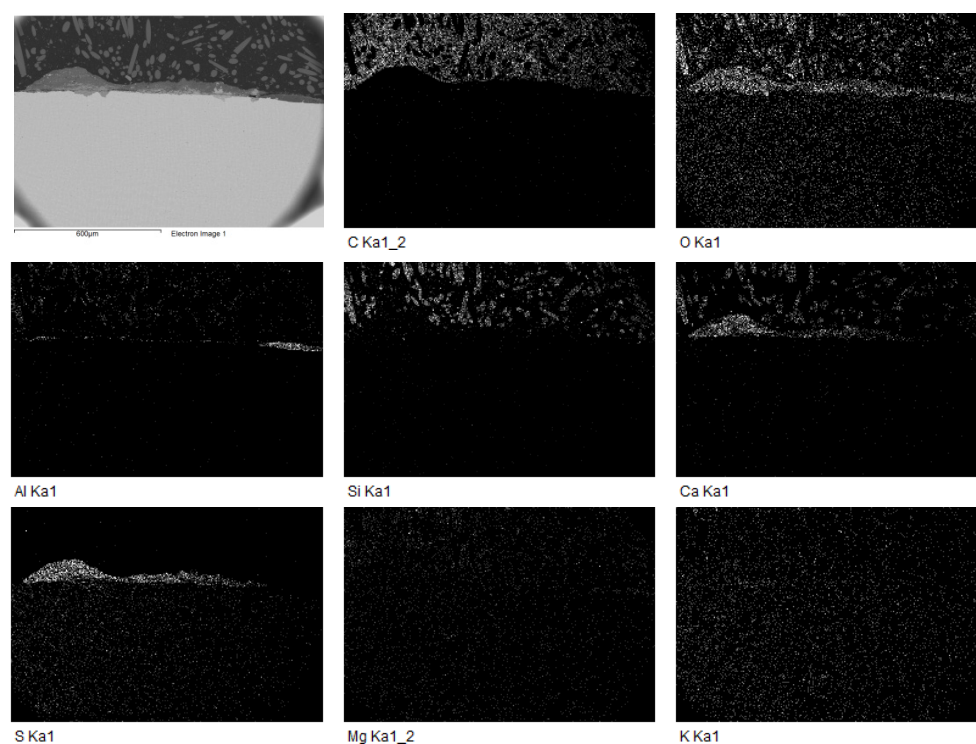


Figur A3-35. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av HVOF-belagt prov efter exponering vid Stora Enso Hyltebruk.
Figure A3-35. EDS analysis results in cross section of sample HVOF after field exposure at Stora Enso Hyltebruk.



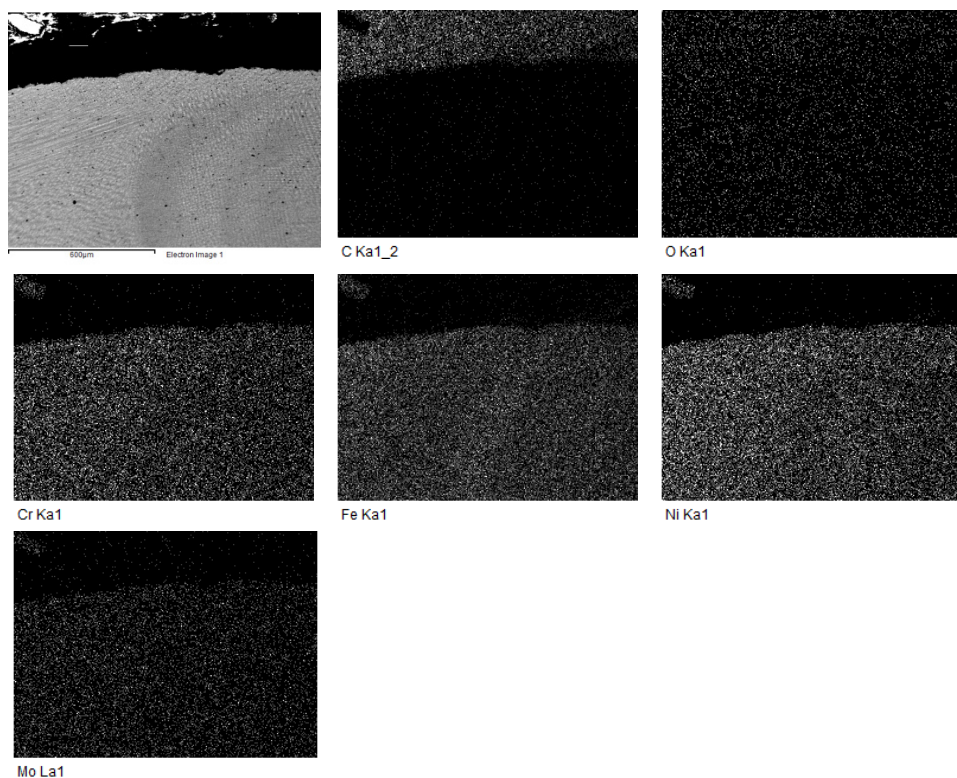
Figur A3-36. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av prov WO efter exponering vid EON Norrköping (rengjort).

Figure A3-36. EDS analysis results in cross section of sample WO after field exposure at EON Norrköping (cleaned).



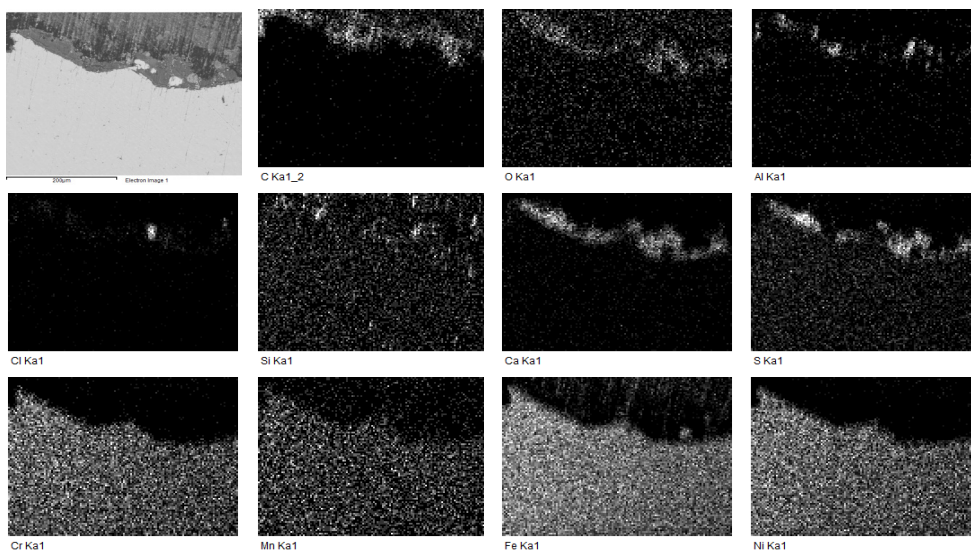
Figur A3-37. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av prov WO efter exponering vid EON Norrköping (ej rengjort).

Figure A3-37. EDS analysis results in cross section of sample WO after field exposure at EON Norrköping (not cleaned).



Figur A3-38. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av prov WO efter exponering vid Sakab WTE (rengjort).

Figure A3-38. EDS analysis results in cross section of sample WO after field exposure at Sakab WTE (cleaned).



Figur A3-39. Resultat från EDS-analys i tvärsnitt av prov WO efter exponering vid Sakab WTE (ej rengjort).

Figure A3-39. EDS analysis results in cross section of sample WO after field exposure at Sakab WTE (not cleaned).

TERMISK SPRUTNING MED HVAF (HIGH VELOCITY AIR FUEL) FÖR KORROSIONS- OCH EROSIONSSKYDD AV PANNOR

Den ökade andelen "svåra" bränslen kraft- och värmeproduktion ger ökad risk för korrosion av pannornas olika komponenter. HVAF (High Velocity Air Fuel) är relativt ny teknik för termisk sprutning för erosions- och korrosionsskydd. Detta projekt har syftat till att utvärdera potentialen för att använda HVAF-processen i korrosiva miljöer och vilka skillnader det blir jämfört med tidigare sprutprocesser och påläggssvetsning samt med komponenters grundmaterial som referens. Prover har utförts såväl på fält under en driftsäsong som i laboratoriemiljö.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se



Energiforsk