

Nízkokobaltové návarové materiály pro energetiku

Monika Boxanová^{1*}, Pavel Rohan¹

¹ ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie, Technická 4, 166 07 Praha 6, Česká republika

Abstrakt

Trvale zvyšující se nároky na snižování nákladovosti výroby strojírenských součástí, současně se zvyšujícími se cenami vstupních surovin, mají za následek hledání alternativních materiálů pro náročné teplotní aplikace. V předkládané studii bylo provedeno porovnání návarových materiálů s kobaltovou a železnou matricí. Tyto materiály se používají pro navařování plazmatem těsnících ploch průmyslových armatur pracujících za zvýšených teplot. Přídavné materiály ve formě prášku byly porovnány z hlediska granulometrie, vnitřní a povrchové kvality zrna prášku. Zkušební návary byly provedeny kontinuálním navařovacím proudem a proudem o frekvenci 3 a 100 Hz. Návary byly podrobeny simulovanému tepelnému namáhání při 600 °C po dobu 3h. Byly porovnány základní vlastnosti provedených návarů - geometrické charakteristiky a průběhy tvrdosti navařeného povlaku.

Klíčová slova: navařování plazmatem – PTA, kobaltová matrice, tvrdost

1. Úvod

Slitiny na bázi kobaltu se používají ve velkém měřítku pro výrobky, kde je požadována vysoká odolnost proti opotřebení a korozi. Jsou vhodné pro vysoko teplotní aplikace a zároveň mají dostatečnou odolnost proti tečení v porovnání se superslitinami na bázi niklu a železa. Používají se na těsnící plochy ventilů a jejich sedel, části manometrů a namáhané části průmyslových armatur. Oproti slitinám s vysokým obsahem niklu jsou i lépe svařitelné. [1] [2] [3]

Kobaltové slitiny označovány pod pojmem Stellite. Tyto slitiny jsou složeny z kobaltu, molybdenu, chromu, niklu, wolframu, železa, boru, hliníku, manganu, uhlíku, fosforu, síry, křemíku a titanu. Celkový počet těchto slitin je okolo 60 druhů a jsou označovány především pod obchodním názvy jako je fesit nebo celsit. Dle katalogu Deutsche Edelstahlwerke ([4]) se obě tyto slitiny dělí na tři druhy, které by si měly svými vlastnostmi odpovídat. Cílem tohoto experimentu je prověřit vzájemnou podobnost těchto přídavných materiálů. V této experimentální práci jsou zkoumány FESIT V-P a CELSIT V-P v podobě prášků. [5]

Tabulka 1. Předpokládaná podobnost prášků [4]

Celsit V-P (Alloy 6)	Fesit V-P (TS-1)
Celsit SN-P (Alloy 12)	Fesit SN-P (TS-1)
Celsit N-P (Alloy 1)	Fesit N-P (TS-1)

Ceny kobaltu na světových trzích zaznamenávají po době stagnace v posledních dvou letech značný nárůst (Obr.). Od roku 2013 se cena více než zdvojnásobila. Dne 27. 3. 2018 byla cena jedné tuny kobaltu 76 410 €. [6]

Důsledkem popsané situace je snaha o nalezení odpovídajících materiálů se sníženým obsahem kobaltu a vlastnostmi, které odpovídají požadavkům pro nasazení v prostředí kritických a nadkritických, například v tepelných elektrárnách.

2. Experiment



Obr. 1. Průběh růstu ceny kobaltu za posledních 5 let [6]

2.1. Navařovací automat

Navaření povlaků na podložky bylo provedeno na navařovacím automatu typu PPC 250 R6 (KSK, s.r.o., Česká republika). Automat umožňuje pulzní navařování o frekvencích 0-200 Hz a proudu od 50 do 250 A. Trajektorii plazmatronu lze řídit v 6ti osách – 2 osy polohovadlo a 4 osy plazmatron. [7]



Obr. 2. Navařovací automat PPC 250 R6 [7]

*Kontakt na autora: monika.boxanova@fs.cvut.cz

2.2. Přidavné materiály

V rámci experimentu byly použity dva typy přidavných materiálů ve formě prášku, jejich chemické složení je zobrazeno v Tabulce 2 a v Tabulce 3. Chemická složení se od sebe liší především v obsahu kobaltu, kde v prášku CELSIT V-P je kobalt zastoupen v největším hm%. V prášku FESIT V-P je obsah kobaltu 13 hm%. Kobalt je zde nahrazen železnou maticí, která je cenově příznivější než kobalt.

Tabulka 2. Chemické složení přidavného materiálu DEW FESIT V-P uvedené v hmotnostních %, číslo tavby 253942 [8]

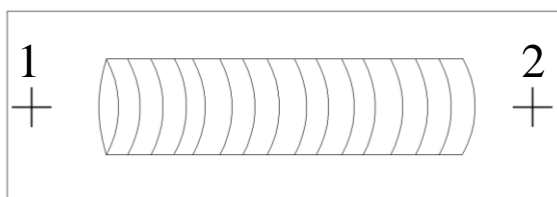
C hm%	Si hm%	Mn hm%	P hm%	S hm%	Cr hm%	Mo hm%
1,17	4,94	0,15	0,018	0,007	29,2	0,07
Ni hm%	W hm%	Co hm%	B hm%	Fe hm%		
10,3	0,05	13	0,003	Zbytek		

Tabulka 3. Chemické složení přidavného materiálu DEW CELSIT V-P uvedené v hmotnostních %, číslo tavby 253942 [9]

C hm%	Si hm%	Mn hm%	P hm%	S hm%	Cr hm%	Mo hm%
1,024	1,36	0,16	0,01	0,005	27,7	0,05
Ni hm%	W hm%	Co hm%	B hm%	Fe hm%		
1,00	4,23	zbytek	0,005	1,11		

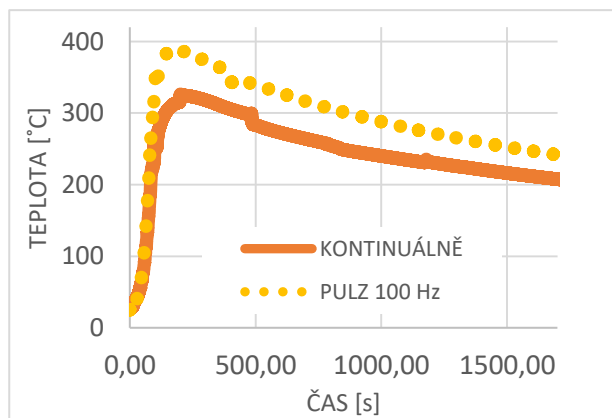
2.3. Průběh experimentu

Základní materiál z uhlíkové oceli tloušťky 25 mm byl rozřezán na vzorky 30x87 mm. Pomocí stanice pro kapacitní navařování termočlánků byly na dva vzorky přivařeny dva termočlánky pro snímání teploty. První termočlánek byl umístěn u místa počátku navařování, druhý na opačné straně vzorku.



Obr. 3. Umístění termočlánků na vzorku

Teplota byla zaznamenána měřicí ústřednou ALMEMO 5690-2M. Průběh teploty pro termočlánek 2 je zobrazen na Obr. 4. U pulzního navařovacího proudu bylo dosaženo vyšší teploty než u kontinuálního proudu. [10]



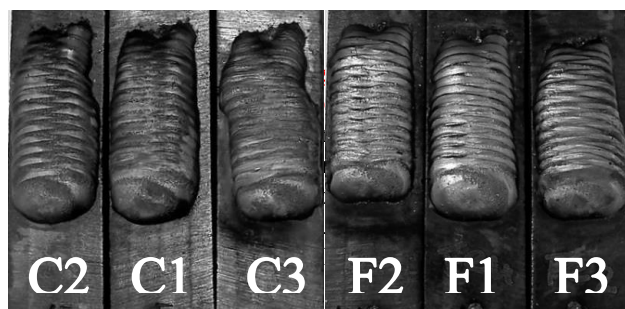
Obr. 4. Průběh teplot při navařování

Při experimentu bylo postupně navařeno 6 návarů na základní materiál v jedné vrstvě. Rozkvy navařování byl 13 mm při rychlosti $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, rychlost plazmatronu $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Rychlost podávání byla nastavena na hodnotu 13. Po navaření vzorky dochladly na teplotu okolí v zásypu.

Tabulka 4. Označení jednotlivých navařených vzorků

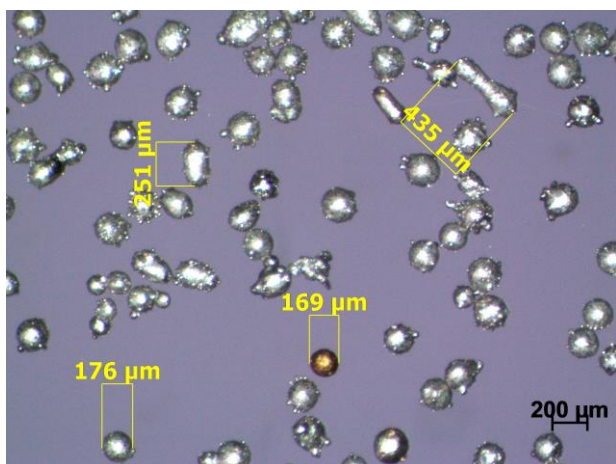
Označení Vzorku	Typ materiálu	Kontinuální proud/pulz	Proud [A]	TZ
F1	FESIT V-P	pulz 3 Hz	210/90	NE
F2		pulz 100 Hz	212/82	
F3		kontinuálně	114	
F4		pulz 3 Hz	210/90	ANO
F5		pulz 100 Hz	212/82	
F6		kontinuálně	114	
C1	CELSIT V-P	pulz 3 Hz	210/90	NE
C2		pulz 100 Hz	212/82	
C3		kontinuálně	114	
C4		pulz 3 Hz	210/90	ANO
C5		pulz 100 Hz	212/82	
C6		kontinuálně	114	

Porovnání navařených povlaků je na Obr.5. Kresba je u všech vzorků pravidelná a stejnorodá. Občasné výkyvy ve směru svařování byly způsobeny vyrovnáváním základního materiálu na stroji během navařování.

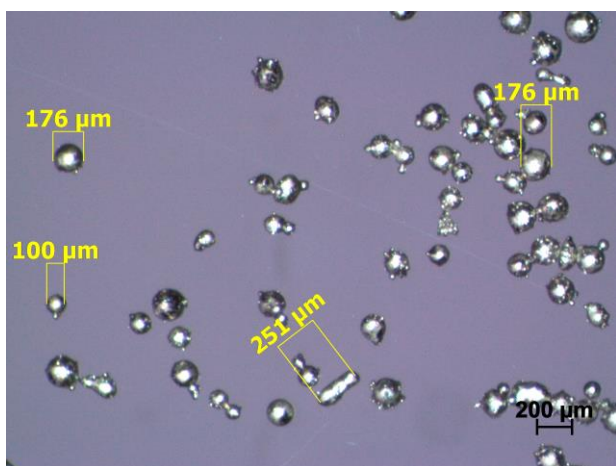


Obr. 5. Navařené vzorky

2.4. Prášky



Obr. 6. Rozměry prášku pro přídatný materiál FESIT



Obr. 7. Rozměry částic přídatného materiálu CELSIT

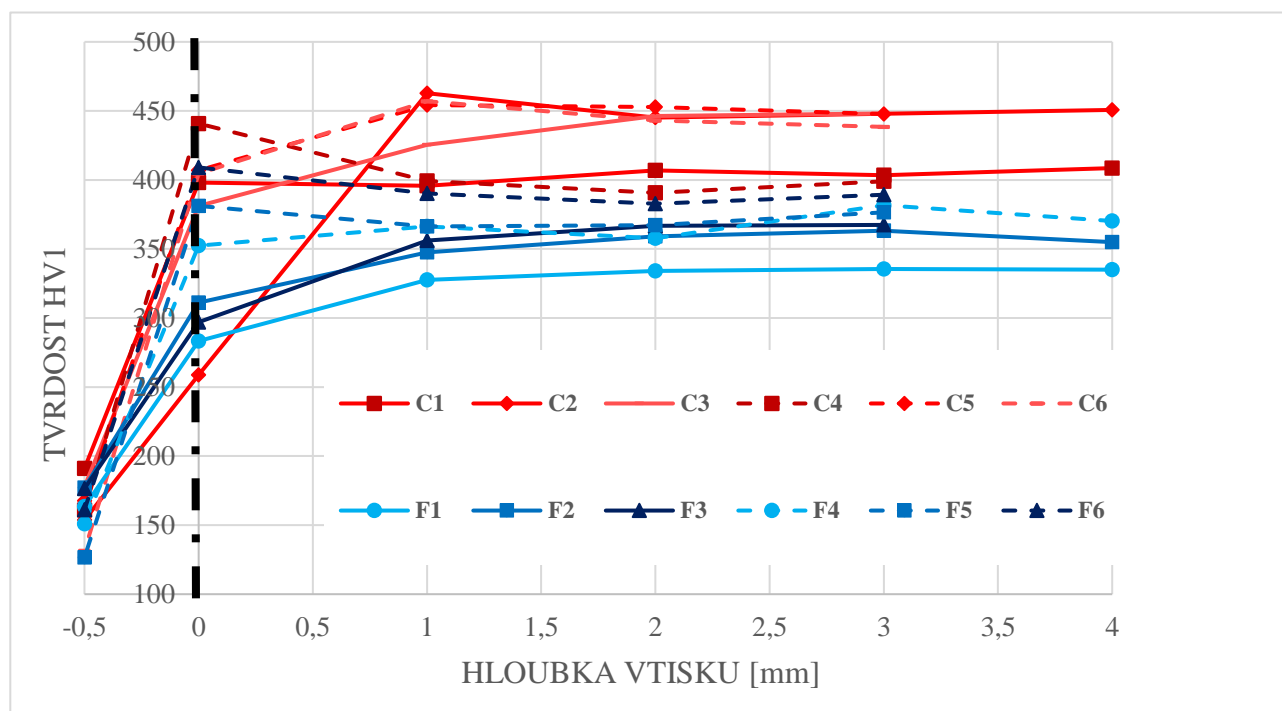
Zrnitost přídatných materiálů byla sledována makroskopicky s ohledem na porozitu a velikost jednotlivých částic. Produkce prášků pro navařování se provádí vstřikováním proudu taveniny do inertní atmosféry. Vyprodukované částice jsou následně prosévány sítí a tříděny dle velikosti. Pro navařování plazmatem je optimální velikost částic o rozměru přibližně 140 μm .

2.3. Měření tvrdosti

Tvrdost vzorků byla měřena na mikrotvrdoměru Indenta Met 1104 (Buehler) dle Vickerse. Zatížení hrotu bylo nastaveno na 1K (odpovídá zatížení jedním kilogramem), doba působení vtisku 11 s. Vtisky byly vedeny středem vzorků ve vzdálenosti 1 mm od sebe. Pro podpovrchovou tvrdost a tvrdost těsně pod přechodem návar – základní materiál bylo provedeno 5 vtisků a následným zprůměrováním vypočtena konečná hodnota. V oblasti návaru byly poté provedeny další 3 nebo 4 vtisky.

3. Výsledky a diskuze

Jednotlivé částice jsou v obou dvou prášcích nehomogenní, podlouhlé a nalepené. Deklarovaná velikost částic používaných přídatných materiálů je 63-200 μm . Prášky vykazují neregulárnost tvarů od kulových až po protáhlé částice o různých průměrech. V prášku FESIT V-P se nacházejí i částice o dvojnásobné délce, než je maximální udávaná hodnota velikosti částice. Oproti tomu se prášek CELSIT V-P vyznačuje zvýšeným množstvím ulpívajících malých částic na větších částicích. I přes tyto aspekty prášky odpovídají požadavkům na tyto materiály.

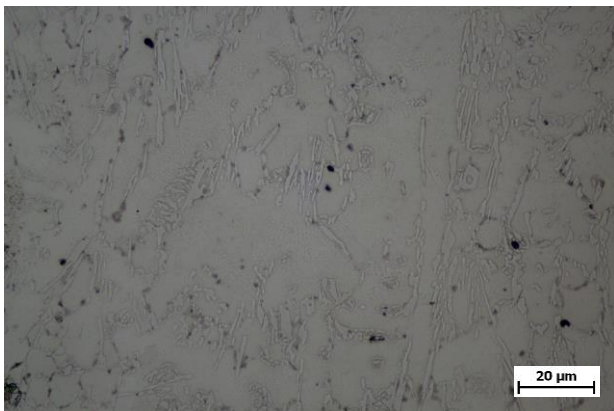


Obr. 8. Průběh tvrdostí pro všechny vzorky

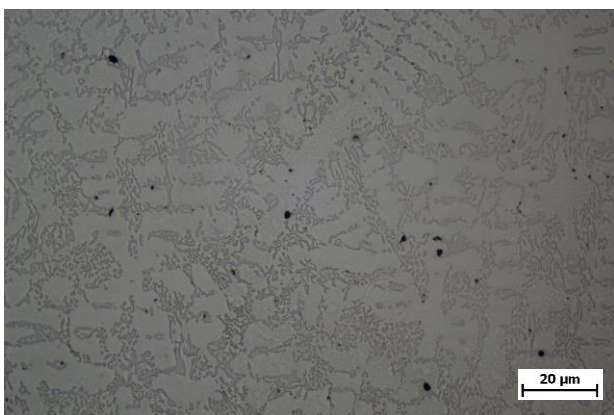
Průběh tvrdosti je pro všechny vzorky charakterizován plynulým průběhem v návaru a poklesem tvrdosti v oblasti základního materiálu (Obr.). Osa x odpovídá hloubce vtisku tak, že hodnota 0 leží na přechodu návar – základní materiál (v grafu označeno čerchovanou čarou). Tvrdost návaru je přibližně 2x větší než tvrdost základního materiálu.

Pro přídavný materiál CELSIT V-P (skupina vzorků C) je na první pohled viditelná vyšší tvrdost pro všech šest vzorků. Nejvyšší tvrdosti 454 HV bylo dosaženo pro vzorek C2 – navařený pulzním proudem o frekvenci 100 Hz. Tepelné zpracování způsobilo u všech vzorků vytvrzení v oblasti přechodu návar-základní materiál. Dále u vzorků FESIT V-P (skupina F) nárůst tvrdosti přibližně o 50 HV. U povlaků z CELSIT V-P po teplotním zpracování ke zvýšení tvrdosti nedošlo.

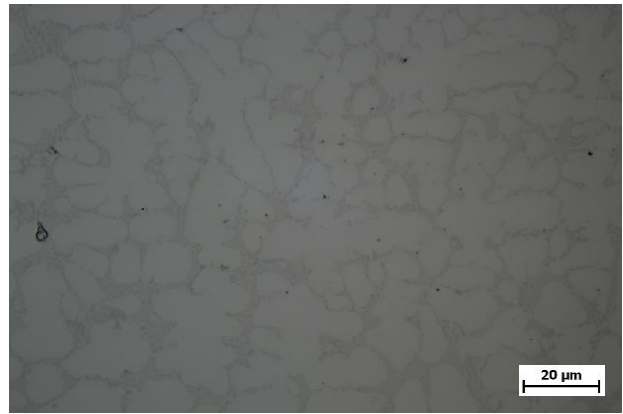
Z makroskopického hlediska jsou navařené povlaky bez trhlin a plynule spojeny se základním materiálem. Výška návaru se pohybovala mezi 4-6 mm. Vzorky navařené pulzním proudem o frekvenci 3 Hz, tzn. F1, F4, C1 a C4 vykazují nestejnorodý závar, který je způsoben nízkou frekvencí navařovacího proudu. Promísení se základním materiálem je u všech vzorků shodné.



Obr. 9. Mikrostruktura vzorku F3, zvětšení 500x



Obr. 10. Mikrostruktura vzorku F6, zvětšení 500x



Obr. 11. Mikrostruktura vzorku C3, zvětšení 500x



Obr. 12. Mikro struktura vzorku C6, zvětšení 500x

Mikrostruktury jednotlivých vzorků vykazují dendritickou strukturu. (Obr. 9 – Obr. 12.) Dendrity jsou pravděpodobně bohaté na kobalt. [11]

Struktury po tepelném zpracování se od struktur nezpracovaných vzorků příliš neliší. Dle [12] [13] se v naleptané oblasti vyskytují částice kobaltu – lesklé oblasti, tmavá místa jsou oblasti eutektické struktury.

4. Závěr

V rámci této experimentální práce bylo úspěšně navařeno a tepelně zpracováno šest vzorků kobaltové slitiny na podložku z uhlíkové ocele. Byly použity dva druhy přídavných materiálů, a to FESIT P-V a CELSIT P-V. Všechny návary byly plynule spojeny se základním materiálem.

Struktury navařených materiálů byly hodnoceny mikro a makroskopicky.

Přídavný materiál ve formě prášku vykazoval nestejnorodost tvarů a velikosti částic. Na základě praktických poznatků při navařování i při analýze částic byl materiál vyhodnocen jako vyhovující pro daný způsob aplikace.

Nejvyšších tvrdostí bylo dosaženo u přídavného materiálu CELSIT V-P při použití pulzního navařovacího proudu o frekvenci 100 Hz. Prášek CELSIT V-P vykazuje vyšší tvrdost navařeného povlaku pro tepelně nezpracované i zpracované vzorky než prášek FESIT P-V. Tepelné zpracování vytvrzuje navařené vrstvy zejména na přechodu návar-základní materiál.

Nebyl zaznamenán rozdíl mezi podáváním prášku FESIT V-P a CELSIT V-P

Mikrostruktura vzorků je dendritická bohatá na částice kobaltu.

Předpokladem této práce byly shodné vlastnosti prášků FESIT V-P a CELSIT V-P. Uvedené výsledky experimentu plně neodpovídají rozdělení prášků dle klasifikace DEW ([4], Tabulka 1).

V dalším pokračování experimentu bude provedeno zkoumání na skenovacím elektronovém mikroskopu za účelem zjištění přesného chemického složení strukturních částí, jejichž tvrdost bude zkoumána nanoindentací. Dále bude zjišťováno, který materiál odpovídá CELSITU V-P a proběhne srovnání dalších nízkokobaltových přídatných materiálů za účelem určení shodnosti mezi prášky.

Poděkování

Děkuji Ing. Tomáši Kramárovi Ph.D. za vyhotovení vzorků pro metalografii. Dále děkuji společnosti KSK s.r.o. za poskytnutí přídatných materiálů a za možnost pracovat na jejich moderním zařízení.

Literatura

- [1] POPE, J. Edward. *Rules of thumb for mechanical engineers: a manual of quick, accurate solutions to everyday mechanical engineering problems*. Houston: Gulf Pub. Co., 1997. ISBN 978-0884157908.
- [2] ALMSTRÖM, Linda a Camilla SÖDERSTRÖM. *ALternative materials for high-temperature and high-pressure valves*. Karlstad, 2010. Degree Project. Karlstads universitet. Vedoucí práce Pavel Krakhmalev.
- [3] CARNUS, M. a X. CONFORT. Replacement of Cobalt base alloys hardfacing by NOREM alloy; EDF experience and development, some metallurgical considerations. Valves application (CLAMA, RAMA). IAEA [online]. b.r. [cit. 2018-03-27]. Dostupné z: <https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=42088807>
- [4] *Metal powder and continuous cast rods* [online]. Krefeld, Německo: Deutsche Edelstahlwerke, 2011 [cit. 2018-03-28]. Dostupné z: https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Broschueren/051_DEW_Metallpulver_GB.pdf
- [5] Stellite. *Chemistry learner* [online]. b.r. [cit. 2018-03-28]. Dostupné z: <http://www.chemistrylearner.com/stellite.html>
- [6] 5 Year Cobalt Prices and Price Charts. In: *InvestmentMine* [online]. b.r. [cit. 2018-03-26]. Dostupné z: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/5-year/>
- [7] Plazmové automaty. KSK Česká Třebová [online]. b.r. [cit. 2016-10-04]. Dostupné z: <http://www.kskct.cz/plazmove-automaty/>
- [8] *Werkzeugniss nach 10204-2.2: DEW FESIT V-P*. Deutsche Edelstahlwerke, 2010.
- [9] *Werkzeugniss nach EN 10204-2.2: DEW CELSIT V-P*. Deutsche Edelstahlwerke, 2016.
- [10] Měřicí ústředny Almemo. ALHBORN: *Přesná německá měřicí technika* [online]. b.r. [cit. 2016-12-15]. Dostupné z: <http://www.ahlborn.cz/pristroje/merici-ustredny-almemo/almemo-5690-2m-merici-ustredna-az-se-100-univerzalnimi-mericimi-vstupy.html>
- [11] VITE, M., M CASTILLO, L.H. HERNÁNDES, G. VILLA, I.H. CRUZ a D. STÉPHANE. *Dry and wet abrasive resistance of Inconel 600 and stellite*. 2004, , 6.
- [12] PAESI, R. M. G. a A. SCHEID. *ARTIGOS TÉCNICOS/TECHNICAL PAPERS Effect of deposition current on microstructure and properties of CoCrWC alloy PTA coatings*. b.r.
- [13] SAWANT, Mayur S. a N.K. JAIN. Investigations on wear characteristics of Stellite coating by micro-plasma transferred arc powder deposition process. *Wear*. 2004, , 10.