



UNIVERSITAT DE BARCELONA



FACULTAT DE QUÍMICA  
Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica  
Tecnologia de Materials 2005-2006

MILLORA DE LA RESISTÈNCIA A LA DEGRADACIÓ  
DE BESCANVIADORS DE CALOR EN PLANTES IRSU  
MITJANÇANT RECOBRIMENTS DE  
PROJECCIÓ TÈRMICA HVOF

Memòria per optar al grau de Doctor per la Universitat de Barcelona, presentada per Marc Torrell Faro sota la direcció del Prof. Josep Maria Guilemany Casadamon.

Barcelona, Juny 2008



Josep Maria Guilemany Casadamon, Professor Catedràtic del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat de Barcelona certifica que:

El present treball titulat “Millora de la resistència a la degradació de bescanviadors de calor en plantes IRSU mitjançant recobriments de projecció tèrmica HVOF” ha estat realitzat en el departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat de Barcelona per en Marc Torrell Faro i constitueix la seva Memòria de Tesi Doctoral.

Prof. J.M. Guilemany

M. Torrell



Dedico aquesta tesi als meus pares, sense el suport i amor incondicional dels quals, RES seria possible.

Només la por a fracassar fa dels somnis impossibles, per allunyar sempre les pors, per confiar sempre en els nostres somnis, també a tu, Cristina.



## **Agraiments**

La realització d'aquesta tesi doctoral ha estat un llarg camí ple de noves experiències, dins i fora del laboratori. Un cop arribat al final, es inevitable mirar enrere, i recordar orgullós cada una de les pedalades. Però hi ha quelcom més important; que és mirar al costat i veure tot allò que s'ha aconseguit, tota la gent i tots els moments, que al creuar-se en aquest camí han decidit acompanyar-me, espero que fins molt més enllà, moltes gràcies.

En primer lloc vull agrair al Dr. J.M. Guilemany, la direcció del treball i l'esforç personal en motivar i unir a tots els membres del Centre de Projecció Tèrmica. De la mateixa manera li vull donar les gràcies al Dr. J. R. Miguel, per les bones estones, per tot allò que he après i per aportar al laboratori el menys comú de tots els sentits. Al Dr. J. Fernández per no oblidar mai el becari que havia estat i ajudar a que arribi també el nostre "*mañana*". Al Sergi, un company excel·lent amb qui el laboratori ha pogut ser un lloc de treball i d'esforç sempre regat amb alegria i amistat. A la Irene, qui m'ha donat els millors consells i amb qui espero seguir compartint molts moments d'alegria.

També vull agrair a la Universitat de Barcelona la concessió de la Beca BRD que m'ha permès realitzar aquest treball, així com al "Ministerio de Educación y Ciencia" la concessió del projecte MAT2000-0418-P4-03. Durant la realització d'aquesta tesi he tingut la sort de treballar amb gent del món de la indústria, com en Llorenç Comas i tot l'equip humà de T.M. Comas, així com en Ramon Nadal i l'equip de SIRUSA, vull agrair la seva col·laboració i paciència. També a Air Products per la confiança en el treball del CPT.

Un més que merescut agraiement és per a tots aquells que durant aquests anys han estat treballant en el CPT, amb qui m'ho he passat molt bé i m'han fet sentir sempre feliç d'haver triat aquest camí. No voldria oblidar-me doncs d'en Chus, qui va dirigir els meus primers passos; en Dani, sempre apunt per ajudar; i especialment en Jaume, un amic més enllà de les parets del CPT. També vull donar les gràcies pel suport i ajuda a les companyes de laboratori i classe, la Núria E., una mestra de la investigació, la Sílvia, magnífica traductora i molt millor companya i especialment a la Mireia, una ànima bessona amb la qui espero seguir contant sempre. També ho vull agrair a aquells a qui ara els hi toca tirar endavant i els hi desitjo la mateixa sort que

ells m'han procurat. A la Núria C., i la seva admirable voluntat investigadora. Al Pablo per entregar-se en tot, especialment quan es tracta de "liar-la". A la Sandra per portar tota l'alegria, i algunes llàgrimes, que tant calien en el CPT; i finalment a la Maria, que estic segur que gaudirà d'aquest camí que ara comença. També molt especialment a l'immillorable equip tècnic que no només treballen bé, sinó que també han suportat les meves "passejades" pel CPT, a la Jessica, a la Verónica i a l'Oscar. Als meus veterans companys de despatx, Dr. Zhang, per ser tan agradable, i al entranyable Sr. Demestre a qui agraeixo els seus consells, correccions i xerrades. Vull agrair també a tots aquells que amb les seves estades amb nosaltres han deixat un record molt especial. A la Regina, a la Marina, a la Isabel i a en Carlinhos. A les alumnes internes, la Marta, la Maria, la Georgina, la Judith i l'Àngela, qui espero que s'hagin divertit investigant i s'hi hagin sentit part implicada, jo les recordo amb molt d'afecte. També vull agrair a tota la gent del departament de Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica que m'ha ajudat en aquest treball, i a la gent de DIOPMA. També a l'equip de Física dels Materials de la Universitat de les Illes Balears i al Dr. B.G. Mellor de la Universitat de Southampton.

No cal dir, que a part de tota la gent que m'han ajudat professionalment, un projecte com aquest necessita d'una vida externa al laboratori de la que he gaudit gràcies a la gent que m'envolta i que espero seguir tenint a prop molt de temps, sense ells tot seria més difícil. Als meus germans i les seves famílies, que són una cosa tan senzilla i tan escassa com un model a seguir. A tots aquells amb qui he compartit i he fet realitat molts dels nostres somnis, és a dir "Urgell 57" passat i present, que són passat, present i futur de la meva vida, i a tots aquells, alguns des de ja fa molts anys, amb qui no puc parar de buscar excuses per riure i viure totes les aventures que espero que ens quedin, a tots vosaltres el més sincer agraïment.

Només em queda desitjar, amb paraules d'un dels nostres químics més extraordinaris, que aquesta tesi doctoral sigui digne d'aquesta disciplina que anomenem química, la més romàntica de totes les ciències, complint, de forma humil i fidel amb els objectius finals de tota ciència: Satisfer la curiositat i capacitat creadora de l'home, i millorar les seves condicions vitals per que es trobi en disposició favorable per produir no només més *scientia*, sinó també més bellesa.



## Índex

|   |    |
|---|----|
| I – Objectius   | 1  |
| II – Introducció  | 3  |
| II-1 La incineració de residus  | 3  |
| II-2 La corrosió en la zona del bescanviador de calor                                       | 9  |
| II-3 Sistemes de protecció contra la corrosió utilitzats                                    | 15 |
| II-4 Bibliografia   | 18 |
| III – Mètode Experimental   | 21 |
| III-1 Matèries primeres utilitzades en projecció.   | 21 |
| III-1.1 Pols i fils de projecció  | 21 |
| III-1.2 Substrats utilitzats  | 25 |
| III-2 Equips de projecció utilitzats  | 25 |
| III-3 Caracterització d'estructures i composicions  | 27 |
| III-3.1 Preparació metal·logràfica  | 27 |
| III-3.2 Microscopia òptica  | 28 |
| III-3.3 Microscopia electrònica   | 28 |
| III-3.4 Microanàlisi per espectroscòpia de dispersió d'energia                              | 29 |
| III-3.4.1 Anàlisi per dispersió d'energia EDS   | 29 |
| III-3.4.2 Anàlisi per dispersió d'energia (EPMA): Microsonda Electrònica                    | 29 |
| III-3.5 Difracció de Raig-X (XRD)   | 29 |
| III-3.6 Estudi de la distribució granulomètrica de matèries primeres                        | 30 |
| III-4 Determinació de les propietats físiques, tribològiques i mecàniques dels recobriments | 31 |
| III-4.1 Determinació de la duresa del recobriments  | 31 |
| III-4.2 Determinació de l'adherència del recobriments                                       | 31 |
| III-4.3 Determinació del coeficient de fricció  | 32 |
| III-4.4 Determinació de la velocitat d'abrasió  | 32 |
| III-4.5 Determinació de la velocitat d'erosió   | 33 |
| III-4.6 Determinació del comportament dilatomètric i Mòdul de Young dels recobriments       | 33 |
| III-4.6.1 Mesures Dinàmiques a temperatura (DMA -TMA)                                       | 33 |
| III-4.6.2 Nanoindentació  | 33 |
| III-4.7 Determinació de tensions residuals en recobriments                                  | 34 |
| III-5 Determinació i estudi de la resistència a la corrosió dels recobriments               | 35 |
| III-5.1 Assaigs in-situ: Proves a l'interior de la planta IRSU                              | 35 |
| III-5.2 Assaigs de corrosió per dissolucions electrolítiques                                | 36 |
| III-5.2.1 Determinació de potencials en circuit obert (Ecorr)                               | 36 |
| III-5.2.2 Determinació de corbes voltamperomètriques  | 37 |

|   |           |
|---|-----------|
| III-5.2.3 Assaigs de corrosió en cambra de boira salina   | 37        |
| III-5.2.4 Assaigs de corrosió per dissolucions concentrades en calent   | 37        |
| III-5.3 Assaigs d'Erosió – Corrosió   | 38        |
| III-5.4 Assaigs de corrosió en calent   | 39        |
| III-5.4.1 Assaigs termogravimètrics   | 39        |
| III-5.4.2 Assaigs de corrosió estàtica  | 40        |
| III-6 Bibliografia  | 41        |
| <b>IV – Resultats Experimentals i Discussió Parcial</b>   | <b>43</b> |
| IV-1 Introducció  | 43        |
| IV-2 Seguiment en Planta i Selecció de Sistemes   | 43        |
| IV-2.1 Estructura cronològica de la investigació  | 43        |
| IV-2.2 Condicions de projecció dels recobriments estudiats en planta.   | 47        |
| IV-2.3 Resultats obtinguts en les inspeccions visuals en caldera  | 48        |
| IV-2.4 Caracterització de la resistència a la degradació en els recobriments base Níquel                                | 54        |
| IV-2.4.1 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema Inconel 625                          | 54        |
| IV-2.4.2 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema NiCrBSi                              | 60        |
| IV-2.4.3 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema NiCrMoFeW                            | 66        |
| IV-2.5 Caracterització de la resistència a la degradació en els recobriments base Ferro                                 | 69        |
| IV-2.5.1 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema FeCrAl                               | 69        |
| IV-2.5.2 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema AISI-316L                            | 74        |
| IV-2.5.3 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema AISI-420                             | 76        |
| IV-2.6 Caracterització de la resistència a la degradació en els recobriments base Cobalt                                | 77        |
| IV-2.6.1 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema CoNiCrAlY                            | 77        |
| IV-2.7 Caracterització de la resistència a la degradació en els recobriments de materials compostos: Cermets            | 79        |
| IV-2.7.1 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr | 79        |
| IV-2.7.2 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -FeCr | 83        |

|  |     |
|--|-----|
| IV-2.7.3 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació:   |     |
| Sistema WC-Ni  | 85  |
| IV-2.8 Publicació sobre els resultats del capítol  | 87  |
| IV-2.8.1 Erosion Corrosion properties of HVOF coatings for Municipal Solid<br>Waste Incinerator protection                                 | 89  |
| IV-2.9 Conclusions parcials  | 99  |
| IV-2.10 Bibliografia   | 103 |
| IV-3 Estudi comparatiu i detallat dels sistemes òptims: D-1005, C-6119, D-1003.  | 107 |
| IV-3.1 Estudi comparatiu i detallat del sistema D-1005   | 107 |
| IV-3.1.1 Matèries Primeres   | 107 |
| IV-3.1.2 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Hidrogen<br>com a gas combustible  | 110 |
| A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en<br>recobriments H <sub>2</sub> -D-1005                          | 110 |
| a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua<br>d'espessor  | 110 |
| a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació   | 113 |
| a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica  | 117 |
| a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió  | 119 |
| B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en<br>recobriments H <sub>2</sub> -D-1005                | 121 |
| b.1 Anàlisis electroquímics  | 121 |
| b.2 Resistència a solucions salines concentrades   | 121 |
| IV-3.1.3 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Propilè com<br>a gas combustible   | 123 |
| A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en<br>recobriments C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -D-1005           | 123 |
| a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua<br>d'espessor  | 123 |
| a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació   | 126 |
| a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica  | 129 |
| a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió  | 130 |
| B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en<br>recobriments C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -D-1005 | 132 |
| b.1 Anàlisis electroquímics  | 132 |
| b.2 Resistència a solucions salines concentrades   | 133 |
| C) Determinació de propietats mecàniques dels recobriments de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -D-1005  | 134 |
| c.1 Determinació del coeficient de dilatació del recobriment   | 135 |
| c.2 Determinació del Mòdul del Young del recobriment.  | 135 |
| c.3 Determinació de les tensions residuals del recobriment per MRLM.   | 136 |

|  |     |
|--|-----|
| IV-3.1.4 Articles publicats sobre els resultats del capítol  | 138 |
| A) Study of the HVOF Ni-based Coatings Corrosion Resistance applied on<br>Municipal Solid Waste Incinerators   | 139 |
| B) Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de<br>recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de<br>incineradoras de residuos sólidos urbanos | 153 |
| IV-3.1.5 Conclusiones Parciales  | 171 |
| IV-3.2 Estudi comparatiu i detallat del sistema C-6119   | 173 |
| IV-3.2.1 Matèries Primeres   | 173 |
| IV-3.2.2 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Hidrogen<br>com a gas combustible  | 176 |
| A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en<br>recobriments H <sub>2</sub> -C-6119  | 176 |
| a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua<br>d'espessor  | 176 |
| a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació   | 178 |
| a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica  | 181 |
| a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió  | 183 |
| B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en<br>recobriments H <sub>2</sub> -C-6119  | 185 |
| b.1 Anàlisis electroquímics  | 185 |
| b.2 Resistència a solucions salines concentrades   | 186 |
| IV-3.2.3 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Propilè com<br>a gas combustible   | 188 |
| A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en<br>recobriments C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -C-6119   | 188 |
| a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua<br>d'espessor  | 188 |
| a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació   | 192 |
| a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica  | 195 |
| a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió  | 197 |
| B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en<br>recobriments C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -C-6119   | 198 |
| b.1 Anàlisis electroquímics  | 198 |
| b.2 Resistència a solucions salines concentrades   | 199 |
| C) Determinació de propietats mecàniques dels recobriments de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -C-6119  | 201 |
| c.1 Determinació del coeficient de dilatació del recobriment   | 201 |
| c.2 Determinació del Mòdul del Young del recobriment.  | 202 |
| c.3 Determinació de les tensions residuals del recobriment per MRLM.   | 202 |
| IV-3.2.4 Conclusiones Parciales  | 204 |

|   |     |
|---|-----|
| IV-3.3 Estudi comparatiu i detallat del sistema D-1003  | 207 |
| IV-3.3.1 Matèries Primeres  | 208 |
| IV-3.3.2 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Hidrogen com a gas combustible  | 209 |
| A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en recobriments H <sub>2</sub> -D-1003                          | 209 |
| a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua d'espessor  | 209 |
| a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació  | 213 |
| a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica   | 216 |
| a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió   | 218 |
| B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en recobriments H <sub>2</sub> -D-1003                | 220 |
| b.1 Anàlisis electroquímics   | 220 |
| b.2 Resistència a solucions salines concentrades  | 221 |
| IV-3.3.3 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Propilè com a gas combustible   | 223 |
| A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en recobriments C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -D-1003           | 223 |
| a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua d'espessor  | 223 |
| a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació  | 226 |
| a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica   | 229 |
| a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió   | 231 |
| B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en recobriments C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -D-1003 | 232 |
| b.1 Anàlisis electroquímics   | 232 |
| b.2 Resistència a solucions salines concentrades  | 233 |
| C) Determinació de propietats mecàniques dels recobriments de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -D-1003                                     | 235 |
| c.1 Determinació del coeficient de dilatació del recobriment  | 235 |
| c.2 Determinació del Mòdul del Young del recobriment.   | 235 |
| c.3 Determinació de les tensions residuals del recobriment per MRLM.  | 236 |
| IV-3.3.4 Conclusions Parcial  | 237 |
| IV-3.4 Bibliografia   | 239 |
| V-Estudi comparatiu i discussió final dels resultats.   | 243 |
| V-1 Introducció   | 243 |
| V-2 Discussió i comparativa dels resultats dels recobriments estudiats in-situ  | 243 |
| V-3 Discussió i comparativa dels resultats dels recobriments òptims   | 245 |
| V-3.1 Discussió i comparativa en relació als resultats de resistència a la corrosió i erosió-corrosió sota sals foses.                  | 245 |

|  |     |
|--|-----|
| V-3.2 Discussió i comparativa en relació als resultats de resistència a la corrosió sota solucions salines.            | 248 |
| V-3.3 Discussió i comparativa en relació als resultats de propietats tribològiques i mecàniques.                       | 251 |
| V-3.4 Discussió i comparativa en relació als paràmetres de projecció sota les condicions òptimes.                      | 255 |
| V-4 Aplicació industrial dels recobriments HVOF estudiats i substitució d'altres tècniques.                            | 257 |
| V-5 Articles publicats sobre els resultats del capítol   | 259 |
| V-5.1 ARTICLE IV: Optimisation of HVOF thermal spray coatings for their implementation as MSWI superheater protectors. | 261 |
| V-5.2 ARTICLE V: Corrosion protection of Municipal Solid Waste Incinerator superheaters by HVOF thermal spray coatings | 279 |
| VI - Conclusions finals  | 287 |
| ANNEX I: La projecció tèrmica i sistemes d'optimització  |     |
| ANNEX II: Pauta de treball per a la protecció de IRSU. CPT-UE  |     |