



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

IV- Resultats Experimentals i Discussió Parcial

IV-1 Introducció

Els primers apartats presenten diferents materials que han estat provats, tant en planta com en el laboratori (CPT). Els diferents comportaments mostrats per aquests materials varen dirigir l'estudi cap aquells sistemes amb capacitats per assolir els objectius perseguits. El protocol seguit ha provocat l'aprofundiment de la investigació en determinades composicions, mentre que les menys adequades, varen quedar descartades.

La segona part presenta tres sistemes, escollits entre tots els inicials com a candidats finals a la protecció dels tubs de bescanviador (TIC). Aquests tres sistemes anomenats D-1005, D-1003 i C-6119, varen ser estudiats en el laboratori optimitzant-ne les seves condicions i identificant aquells processos que succeeixen a les seves composicions sota les condicions generades per la planta IRSU o els assaigs de corrosió.

IV-2 Seguiment en Planta i Selecció de Sistemes

IV-2.1 Estructura cronològica de la investigació

Els primers objectius a assolir, en el procés d'estudi realitzat en planta, varen ser conèixer les condicions de contorn i la resposta dels materials. Durant els primers anys de projecte es va realitzar l'estudi de materials a l'interior de la incineradora. Després d'aquestes primeres etapes es va mantenir un control de tubs en planta mentre que el gruix de la investigació es va centrar en el laboratori del centre de projecció tèrmica.

Es disposava de dues calderes d'incineració amb pantalles de 17 tubs. Els tubs es varen tallar a una longitud de 1 metre. En aquest espai de cada un dels tubs s'hi projectaven dues franges de 40 cm, cada una d'un recobriments de

composició diferent, separades per una distància d'uns 5 cm com es mostra en la figura 4.1.



Fig. 4.1 Estructura de la disposició dels recobriments en els tubs de bescanviador.

Els primers tubs varen ser soldats al bescanviador de calor al Gener del 2003, on varen prestar servei fins a la següent parada de manteniment del Febrer del 2004. En aquesta aturada es va suspendre l'activitat de les dues calderes permetent el tall de tubs representatius de tots els diferents materials que havien prestat servei durant el primer any. Altres tubs, amb els mateixos materials, es varen mantenir a l'interior per al seguiment a majors temps de servei. Per altra banda, es varen soldar nous materials en els llocs vacants dels tubs tallats. En les figures 4.2 a-d es mostra la distribució de tubs en les calderes amb els corresponents recobriments projectats en cada un dels tubs. Els tubs que han estat marcats en la imatge amb asterisc vermell, corresponen als que no varen ser substituïts en la primera aturada.

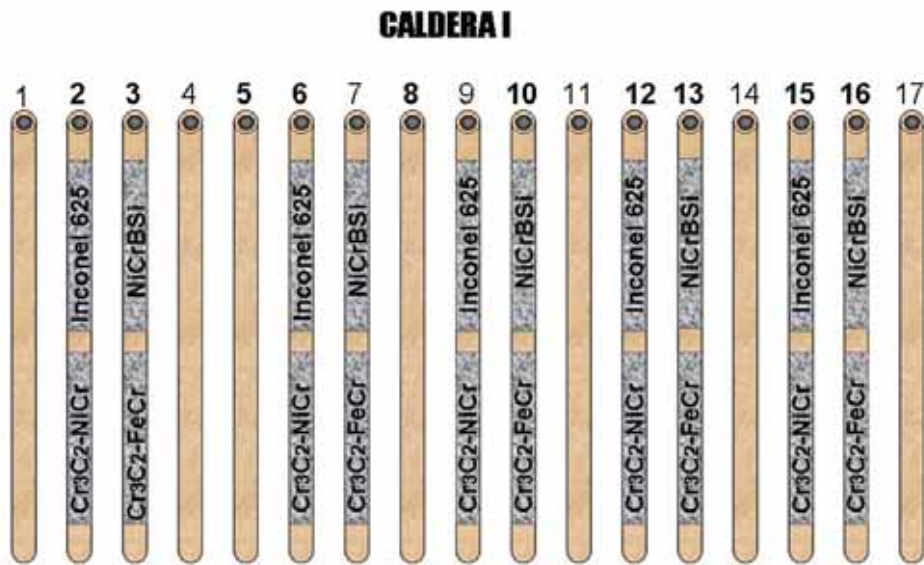


Fig. 4.2 a. Distribució dels recobriments en els tubs del bescanviador de calor de la caldera I. Gener 2003.

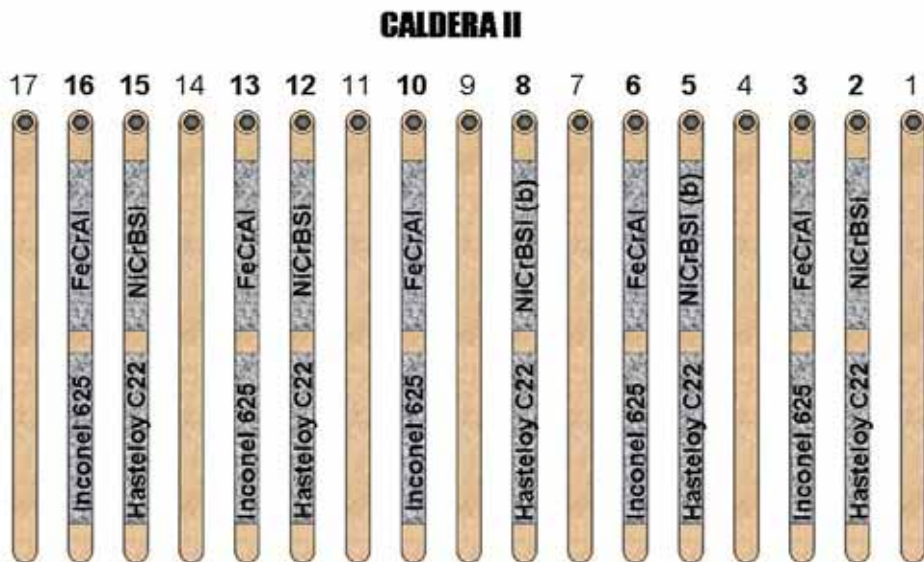


Fig. 4.2 b. Distribució dels recobriments en els tubs del bescanviador de calor de la caldera II. Gener 2003.

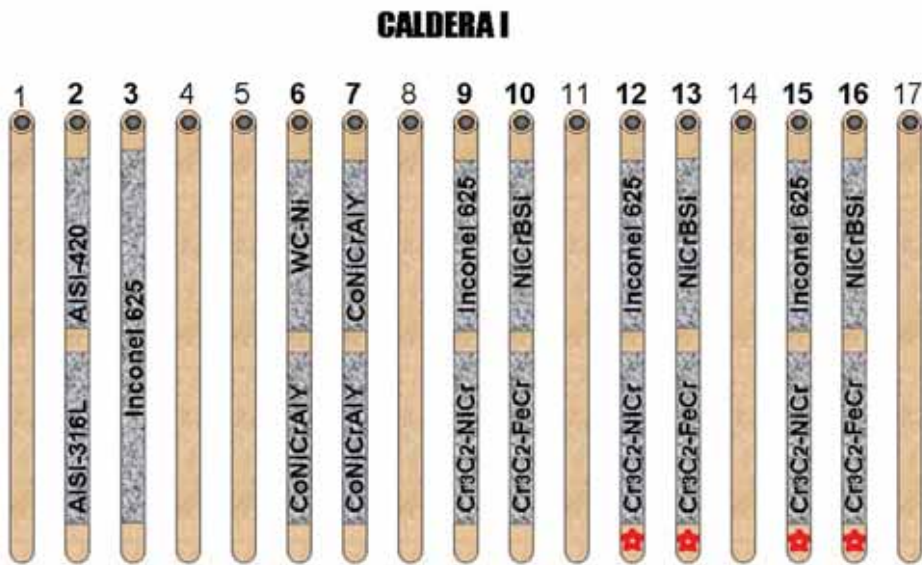


Fig. 4.2 c. Distribuci3 dels recobriments en els tubs del bescanviador de calor de la caldera I despr3s del primera redistribuci3. Febrer 2004.

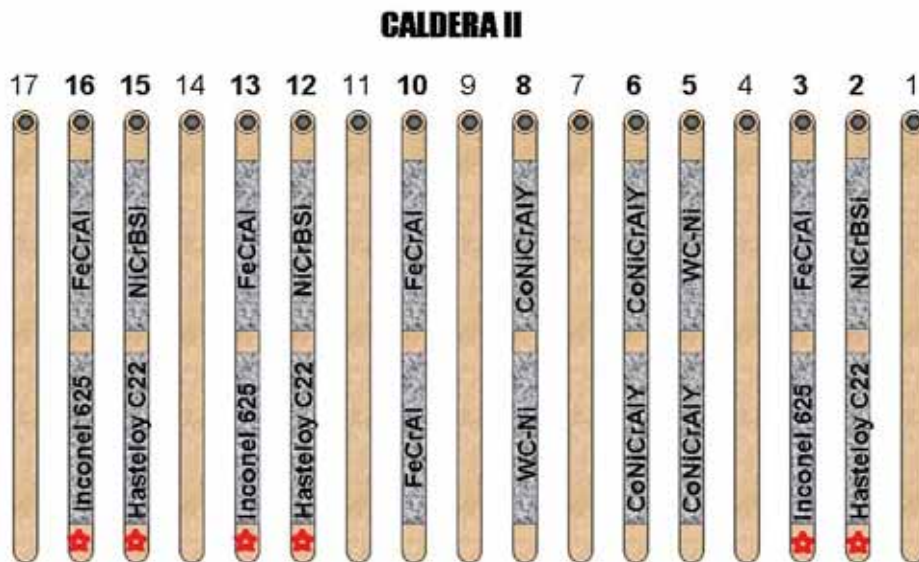


Fig. 4.2 d. Distribuci3 dels recobriments en els tubs del bescanviador de calor de la caldera I despr3s del primera redistribuci3. Febrer 2004.

Els tubs que varen romandre en la caldera després de la primera substitució es varen seguir estudiant, mitjançant inspeccions periòdiques de la caldera, fins a finals del 2006. Les inspeccions realitzades van tenir lloc en els mesos d'Octubre i Novembre del 2005 i del 2006. A partir d'aquest moment, sense treure els tubs de l'interior de la incineradora, es va iniciar l'estudi en profunditat d'aquelles composicions que tenien més potencial per a la seva aplicació en planta.

IV-2.2 Condicions de projecció dels recobriments estudiats en planta.

Les projeccions dels tubs i provetes per a la primera optimització i estudi en laboratori es va fer a les instal·lacions de Tallers Mecànics Comas S.A. Les condicions utilitzades en la projecció dels tubs per a cada un dels materials es recullen en la taula 4-I. El rang de distàncies de projecció indicat és cobert per una mostra cada 12,5 mm. Es varen obtenir un mínim de 8 mostres per a cada combinació de condicions i material.

Taula 4-I. Condicions de projecció de cada un dels materials utilitzats.

| Material | Morfologia | Rang de distàncies/ mm | Flux O ₂ (p.s.i) | Flux aire (p.s.i) | Flux C ₃ H ₆ (p.s.i) | Pistola |
|---------------------------------------|------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------|---|---------|
| Inconel 625 | Fil | 130-230 | 85-95 | 70-80 | 65-75 | HVT |
| Inconel 625 | Fil | 100-200 | 70-80 | 85-95 | 70-80 | HVT |
| FeCrAlY | Fil | 100-185 | 70-80 | 65-75 | 70-80 | HVT |
| Cr ₃ C ₂ - NiCr | Pols | 130-230 | 80-90 | 70-80 | 65-75 | HVT |
| Cr ₃ C ₂ - NiCr | Pols | 130-230 | 80-90 | 70-80 | 80-90 | HVT |
| NiCrBSi | Pols | 100-185 | 70-80 | 65-75 | 70-80 | HVT |
| NiCrBSi | Pols | 130-230 | 85-90 | 85-90 | 80-90 | HVT |
| NiCrBSi | Pols | 130-230 | 80-90 | 70-80 | 80-90 | HVT |
| NiCrBSi | Pols | 100-185 | 70-80 | 65-75 | 70-80 | HVT |
| WC-CoCr | Pols | 130-230 | 80-90 | 70-80 | 65-75 | HVT |
| WC-CoCr | Pols | 130-230 | 40-45 | 85-95 | 50-60 | HVT |
| WC-CoCr | Pols | 120- 220 | 40-45 | 85-95 | 80-90 | HVT |
| NiCr 80/20 | Fil | 130-230 | 80-90 | 70-80 | 65-75 | HVT |
| NiCr 80/20 | Pols | 130-230 | 80-90 | 70-80 | 65-75 | HVT |
| Hastelloy | Pols | 100-185 | 70-80 | 65-75 | 70-80 | HVT |
| Hastelloy | Pols | 130-230 | 80-90 | 70-80 | 70-80 | HVT |
| Cr ₃ C ₂ - FeCr | Fil | 130-230 | 65-75 | 70-80 | 65-75 | HVT |
| CoNiCrAlY | Pols | 80-180 | 70-80 | 85-95 | 70-80 | CDS |
| WC-Ni | Pols | 200-300 | 350-355 | 85-95 | 45-55 | CDS |
| AISI-420 | Fil | 100-200 | 70-80 | 85-95 | 70-80 | HVT |
| AISI 316L | Fil | 100-200 | 70-80 | 85-95 | 70-80 | HVT |

Mitjançant l'estudi de totes les mostres obtingudes es varen escollir els materials i condicions òptims per a la projecció dels tubs esmentats en la secció IV-1.1. L'avaluació de la gran quantitat de mostres generades en cada un dels períodes de projecció es basà en un estudi microscòpic de les seccions transversals de les mostres, per tal de garantir un espessor mínim superior a les 100 µm, i una estructura compacte amb baixos nivells d'oxidació i porositat. Per altra banda es realitzà també l'estudi de microdureses, com a control de qualitat de les propietats dels recobriments generats. D'aquesta manera s'obtenia, de forma qualitativa, un barem de la homogeneïtat i qualitat de cada recobriment. La taula 4-II presenta els valors escollits per a la projecció definitiva dels tubs i provetes per a cada un dels materials.

Taula 4-II. Condicions finals de projecció de cada un dels tubs recoberts.

| Material | Morfologia | Rang de distàncies / mm | Flux O ₂ (p.s.i) | Flux aire (p.s.i) | Flux C ₃ H ₆ (p.s.i) |
|--------------------------------------|-------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|--|
| Inconel 625 | Fil | 145-150 | 80-90 | 70-80 | 70-80 |
| Inconel 625 | Fil | 170-180 (Manual) | 70-80 | 85-95 | 70-80 |
| NiCrBSi(A) | Pols | 145-150 | 80-90 | 70-80 | 80-90 |
| Cr ₃ C ₂ -FeCr | Fil tubular | 130-140 | 70-80 | 70-80 | 70-80 |
| Cr ₃ C ₂ -NiCr | Pols | 135-145 | 80-90 | 70-80 | 80-80 |
| Hastelloy | Pols | 115-125 | 70-80 | 70-80 | 70-80 |
| FeCrAl | Fil | 150-160 | 70-80 | 70-80 | 70-80 |
| CoNiCrAlY | Pols | 100-110 | 70-80 | 85-95 | 70-80 |
| WC-Ni | Pols | 250-260 | 85-95 | 50-60 | 50-60 |
| AISI 420 | Fil | 170-180 | 70-80 | 85-95 | 70-80 |
| AISI 316 L | Fil | 170-180 | 70-80 | 85-95 | 70-80 |

IV-2.3 Resultats obtinguts en les inspeccions visuals en caldera

De tots els recobriments que han estat estudiats en planta cal diferenciar, aquells que han estat sotmesos a l'anàlisi de laboratori, d'aquells que només se'n ha recollit els resultats obtinguts de les observacions realitzades, en el bescanviador ,durant les aturades de la planta. L'estudi *in-situ* ha requerit un

llarg procés de seguiment que es resumeix de forma molt breu en la taula 4-III per a la caldera I i en la taula 4-IV per a la caldera II. Els resultats obtinguts, de l'anàlisi de laboratori, tant dels tubs com de les provetes, es presenten en les següents seccions.

Les taules 4-III i 4-IV es basen en la següent llegenda per a facilitar la comprensió dels resultats obtinguts:

- √: Manté la superfície inalterada
- ≈: Inici de la degradació / aparició d'esquerdes
- ⊗: Totalment degradat

Taula 4-III. Seguiment dels tubs de la caldera I al llarg de tota l'investigació.

| Material | nº tub | 12 mesos | 21 mesos | 33 mesos | 45 mesos |
|--------------------------------------|--------|----------|----------|----------|----------|
| Inconel625 | 2 | √ | - | - | - |
| Cr ₃ C ₂ -NiCr | 2 | ≈ | - | - | - |
| NiCrBSi | 3 | √ | - | - | - |
| Cr ₃ C ₂ -FeCr | 3 | ≈ | - | - | - |
| Inconel625 | 6 | √ | - | - | - |
| Cr ₃ C ₂ -NiCr | 6 | ≈ | - | - | - |
| NiCrBSi | 7 | √ | - | - | - |
| Cr ₃ C ₂ -FeCr | 7 | ≈ | - | - | - |
| A-420 | 2 | - | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| A-316 | 2 | - | ≈ | ⊗ | ⊗ |
| Inconel 625 | 3 | - | √ | √ | √ |
| WC-Ni | 6 | - | ≈ | ⊗ | ⊗ |
| CoNiCrAlY | 6 | - | √ | √ | √ |
| CoNiCrAlY | 7 | - | √ | √ | √ |
| CoNiCrAlY | 7 | - | √ | √ | √ |
| Inconel625 | 9 | - | √ | √ | √ |
| Cr ₃ C ₂ -NiCr | 9 | - | √ | ≈ | ≈ |
| NiCrBSi | 10 | - | √ | √ | √ |
| Cr ₃ C ₂ -FeCr | 10 | - | ≈ | ⊗ | ⊗ |
| Inconel625 | 12 | √ | √ | √ | √ |
| Cr ₃ C ₂ -NiCr | 12 | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| NiCrBSi | 13 | √ | ≈ | ≈ | ⊗ |
| Cr ₃ C ₂ -FeCr | 13 | √ | √ | ≈ | ≈ |
| Inconel625 | 15 | √ | √ | √ | ≈ |
| Cr ₃ C ₂ -NiCr | 15 | √ | ≈ | ≈ | ≈ |
| NiCrBSi | 16 | √ | √ | √ | ≈ |
| Cr ₃ C ₂ -FeCr | 16 | ≈ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |

Observant els resultats d'aquesta primera caldera, es poden apreciar tres comportaments diferenciats. Els materials amb base Ferro tenen grans problemes de resistència, apareixent ja degradats en les primeres etapes. L'aparença d'aquests tubs es pot observar en les imatges digitals mostrades en les figures 4.3. Per altra banda s'observa que els recobriments realitzats amb materials tipus cermet, que combinen una matriu metàl·lica (Ni-Cr o Fe-Cr) amb una fase ceràmica dispersa (Cr_3C_2 , WC) mostren aparició de clapes en superfície i descohesió del substrat en determinades zones. Aquestes clapes sense recobriment es poden apreciar en les imatges de les figures 4.4

Per altra banda, els recobriments de superaliatges ja siguin base Níquel o base Cobalt tenen, en línies generals, una bona resistència a la degradació. Mostren bons comportaments fins i tot en les últimes etapes de l'estudi. En els casos on s'aprecien inicis de degradació aquests es troben en els extrems de les zones projectades, allà on el tub presenta la discontinuïtat produïda pel final de la zona de projecció i el tub d'acer no protegit. Aquest fenomen es poden veure en les imatges de les figures 4.5.

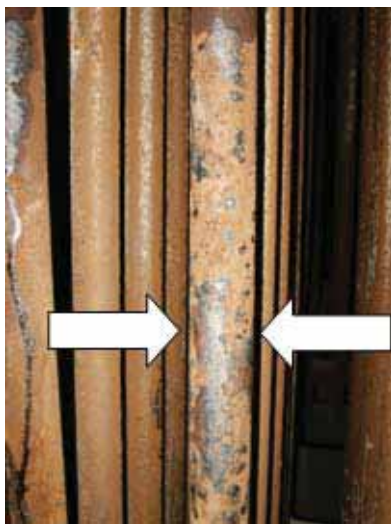


Fig. 4.3 a. Imatge tub recobert amb A-316 L amb un estat de degradació del recobriment avançada



Fig. 4.3 b. Imatge tub recobert amb A-420 amb un estat de degradació del recobriment avançada



Fig. 4.4 a. Imatge tub recobert amb Cr₃C₂-FeCr amb un estat de degradació del recobriments avançada

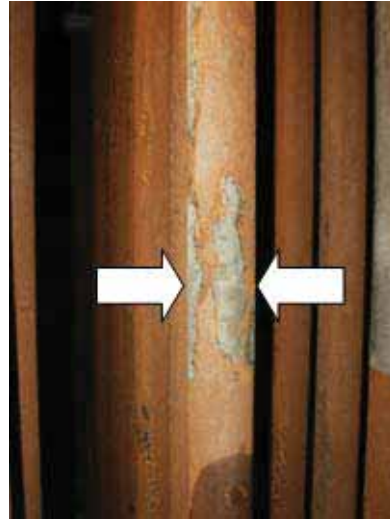


Fig. 4.4 b. Imatge tub recobert amb Cr₃C₂-NiCr on el recobriments s'ha esquerdat i descohesionat.

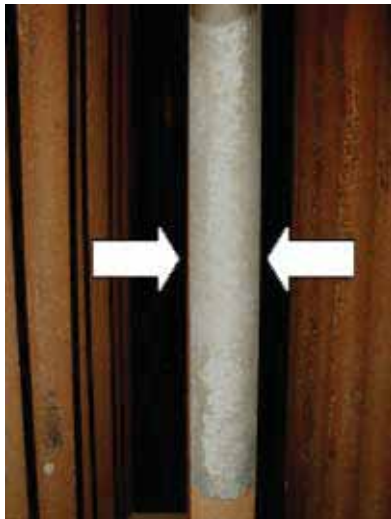


Fig. 4.5 a. Imatge tub recobert amb Inconel 625 en perfecte estat.

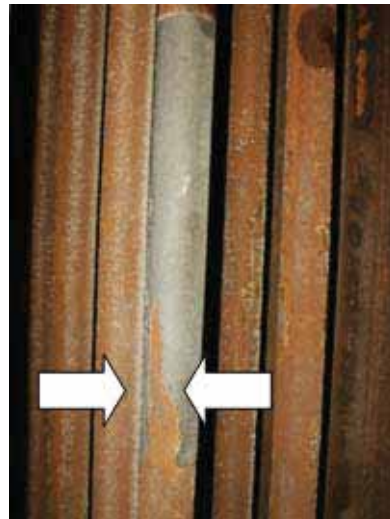


Fig. 4.5 b. Imatge tub recobert amb NiCrBSi on la degradació s'ha iniciat a l'extrem i ha anat arrencant recobriments

De la mateixa manera es va procedir a estudiar els recobriments de la caldera II, que es presenta, seguint el mateix format, en la taula 4-IV.

Taula 4-IV. Seguiment dels tubs de la caldera II al llarg de tota l'investigació.

| Material | nº tub | 12 mesos | 21 mesos | 33 mesos | 45 mesos |
|-------------|--------|----------|----------|----------|----------|
| NiCrBSi | 2 | ≈ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| HastelloyC | 2 | √ | √ | √ | ⊗ |
| FeCrAl | 3 | ≈ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| Inconel 625 | 3 | √ | √ | ≈ | ≈ |
| NiCrBSi | 5 | ≈ | - | - | - |
| HastelloyC | 5 | √ | - | - | - |
| FeCrAl | 6 | ≈ | - | - | - |
| Inconel 625 | 6 | ≈ | - | - | - |
| NiCrBSi | 8 | √ | - | - | - |
| HastelloyC | 8 | √ | - | - | - |
| FeCrAl | 10 | ≈ | - | - | - |
| Inconel 625 | 10 | √ | - | - | - |
| CoNiCrAlY | 5 | - | √ | √ | ≈ |
| WC-Ni | 5 | - | √ | ⊗ | ⊗ |
| CoNiCrAlY | 6 | - | √ | √ | ≈ |
| CoNiCrAlY | 6 | - | √ | √ | ≈ |
| WC-Ni | 8 | - | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| CoNiCrAlY | 8 | - | √ | √ | ≈ |
| FeCrAl | 10 | - | ≈ | ≈ | ⊗ |
| FeCrAl | 10 | - | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| NiCrBSi | 12 | ≈ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| HastelloyC | 12 | √ | √ | √ | √ |
| FeCrAl | 13 | √ | ≈ | ≈ | ≈ |
| Inconel 625 | 13 | √ | √ | √ | ≈ |
| NiCrBSi | 15 | √ | ≈ | ≈ | ⊗ |
| HastelloyC | 15 | √ | ≈ | ≈ | ≈ |
| FeCrAl | 16 | ≈ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| Inconel 625 | 16 | √ | ≈ | ≈ | ≈ |

En la caldera II, les tendències mostrades pels diferents tipus de recobriments segueixen les vistes en la caldera I, però cal destacar que ha estat, en general, un atac més agressiu. A la vista d'aquests resultats queden clars els problemes obtinguts amb els recobriments base Ferro així com els recobriments que combinen matriu metàl·lica i fase ceràmica. Les composicions vàlides són aquelles basades en el Níquel i el Cobalt.

Les imatges de les figures 4.6 i 4.7 mostren algunes de les imatges més representatives dels processos de degradació dels recobriments de la caldera II.

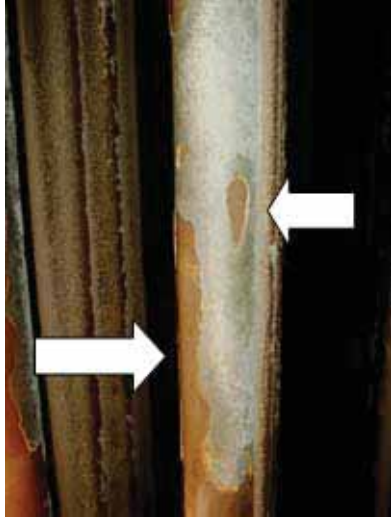


Fig. 4.6 a. Imatge tub recobert amb NiCrFeMoW on s'observa l'inici de la degradació localitzada.



Fig. 4.6 b. Imatge tub recobert amb CoNiCrAlY en un bon estat superficial.

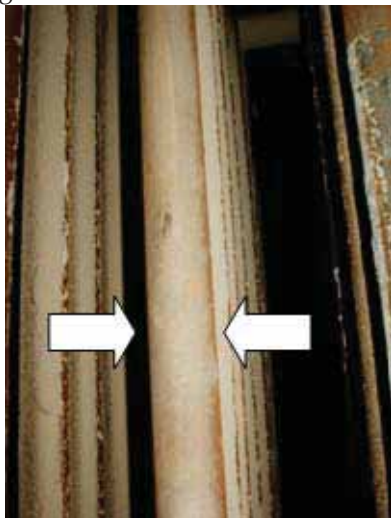


Fig. 4.7 a. Imatge tub recobert amb WC-Ni absolutament degradat.

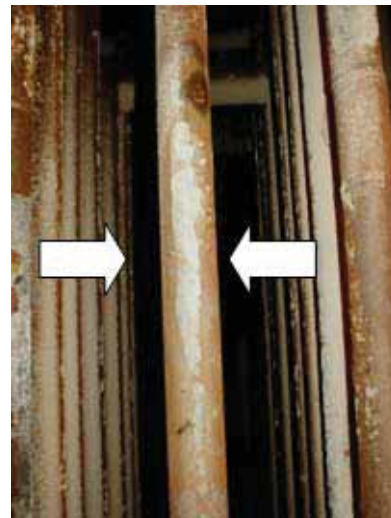


Fig. 4.7 b. Imatge tub recobert amb FeCrAl que es manté en molt poques zones de la superfície del tub.

IV-2.4 Caracterització de la resistència a la degradació en els recobriments base Níquel

Alguns dels resultats, que seguidament es resumeixen, han estat publicats i discutits en l'article "*Erosion Corrosion properties of HVOF coatings for Municipal Solid Waste Incinerator protection*" .J.M. Guilemany, M.Torrell, J.R. Miguel; *Corrosion Engineering Science & Technology*, Vol 43 n^o1 p 38-45, que s'adjunta en l'apartat IV-2.8

IV-2.4.1 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema Inconel 625

El sistema Inconel 625 és un dels que ofereix un millor resultat durant tota la investigació. La seva matriu austenítica base Níquel (CCC), amb elements d'aliatge com el Crom, Molibdè o Niobi, dona unes bones propietats, tant mecàniques com de resistència a la corrosió, a temperatures per sota dels 700°C [1, 2].

Les imatges de les figures 4.8 a i 4.8 b mostren l'aspecte superficial dels tubs després de la seva vida en servei durant un any.

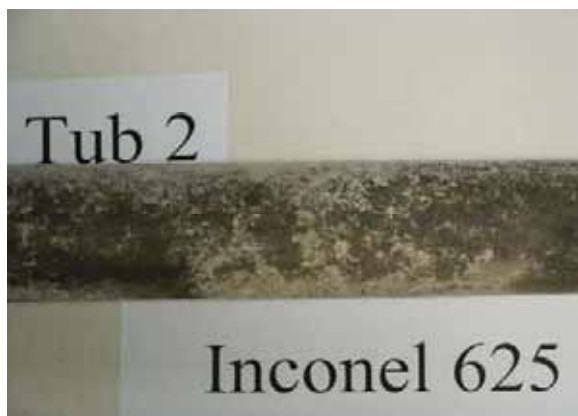


Fig. 4.8 a. Imatge digital d'un dels tubs d'Inconel 625 sortint de la caldera IRSU

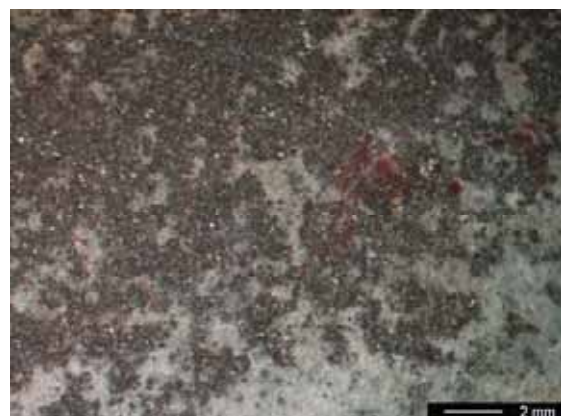


Fig. 4.8 b. Imatge de microscopi binocular de la superfície del tub.

Una vegada extrets de la caldera els tubs recoberts se'n estudia la secció transversal per tal de quantificar la pèrdua d'espessor que ha sofert el recobriment durant l'any de servei. La figura 4.9 mostra una de les seccions transversals de la part frontal del tub utilitzada per a l'estudi. En la

microestructura mostrada cal destacar la gran compacitat del recobriments. La porositat d'aquests recobriments és pràcticament inexistent. La presència d'òxids majoritàriament de Crom en forma de làmines al llarg de l'estructura és un aspecte a millorar, ja que els òxids de projecció en els ambients clorats d'una IRSU, no actuen com a passivants, sinó que poden generar camins de penetració pels agents corrosius. Les zones oxidades són discontinuïtats del recobriments que li fan perdre la seva compacitat. Per altra banda aquesta morfologia dels òxids disposats en làmines paral·leles indica una fusió total del recobriments, assegurant una estructura amb absència de porositat. Cal buscar el compromís entre la presència de porositat per una baixa fusió del material, i una excessiva oxidació. Els dos factors disminueixen les capacitats del recobriments com a protector del substrat.

En la figura 4.10 es mostren els valors d'espessor recollits estadísticament de les tres zones del tub. La part frontal, la zona lateral i la part posterior no atacada. D'aquesta manera es quantifica la pèrdua d'espessor del recobriments.

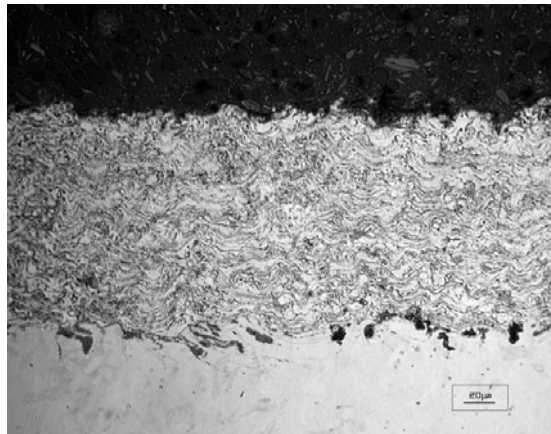


Fig. 4.9 . Microestructura de la zona frontal del recobriments de Inco-625. MO.

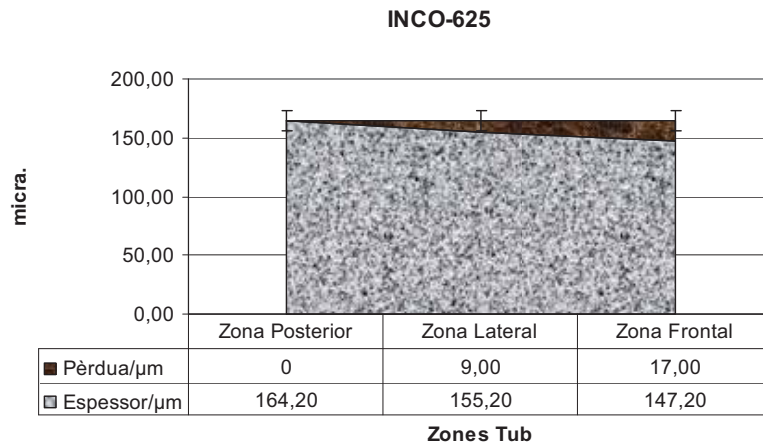


Fig. 4.10 Resum dels resultats del recobriment Inco-625 després d'un any de servei a l'interior de la incineradora.

Els resultats obtinguts (discutits en l'apartat **IV-2.8**) donen un bon comportament del recobriment en servei. En la micrografia no s'aprecia alteració del recobriment ni penetracions localitzades dels electròlits més enllà de les 17 μm perdudes. Tot això destaca la composició del Inco-625 com un dels candidats a la protecció de la incineradora.

Mitjançant l'estudi per microscopia electrònica SEM es pot observar com la corrosió superficial, que ha tingut lloc en el recobriment ha estat per les capes oxidades que han permès la penetració de l'electròlit, generant un lent procés de decapat del recobriment capa per capa ^[3]. En les imatges 4.11 es pot apreciar aquest fenomen. La figura 4.11 a mostra la secció transversal, el detall de la figura 4.11 b mostra una zona de la superfície on l'avanç del front de corrosió ha estat aturat, mentre que en 4.11 c i 4.11 d s'aprecien perfectament els estadis d'aquest procés. La zona més profunda es conserva amb les capes paral·leles d'òxid de projecció relativament compactes ^[4], mentre que en la zona més superficial i abastada ja pel front de corrosió, existeix una clara disgregació de la matriu.

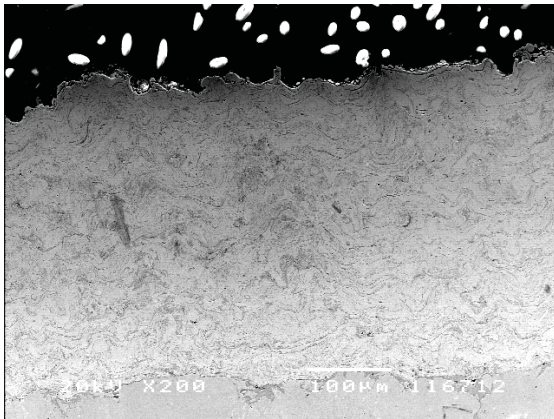


Fig. 4.11 a. Secció transversal del tub de Inco-625 en servei. SEM

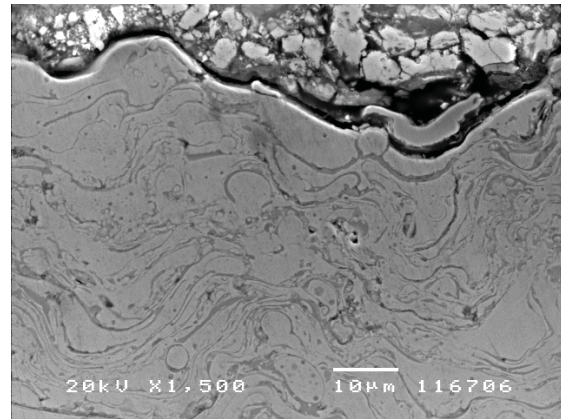


Fig. 4.11 b. Detall de la superfície de la secció transversal del tub de Inco-625 en servei. Presència de cendres en superfície. SEM

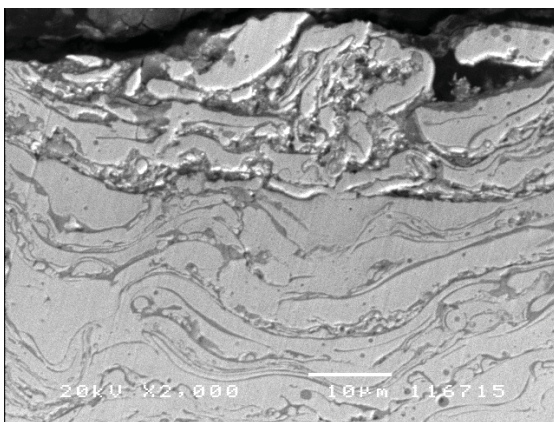


Fig. 4.11 c. Detall de la superfície de la secció transversal del tub de Inco-625 en servei. Procés de disgregació. SEM

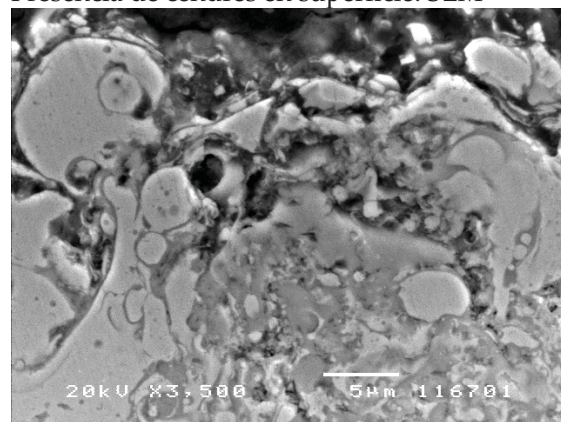


Fig. 4.11 d. Detall de la superfície de la secció transversal del tub de Inco-625 en servei. Procés de disgregació. SEM

Mitjançant l'anàlisi EDS acoblat al sistema SEM s'han realitzat estudis de les fases formades durant els processos de corrosió a l'interior de la incineradora, així com en els assaigs de corrosió estàtica i erosió-corrosió (apartat IV-2-8). Els perfils de concentració mostrats en la figura 4.12, així com els mapes de concentració de les figures 4.13 obtinguts per microsonda EPMA, han permès la determinació de les fases formades durant els processos d'oxidació avaluant la penetració en el recobrint.

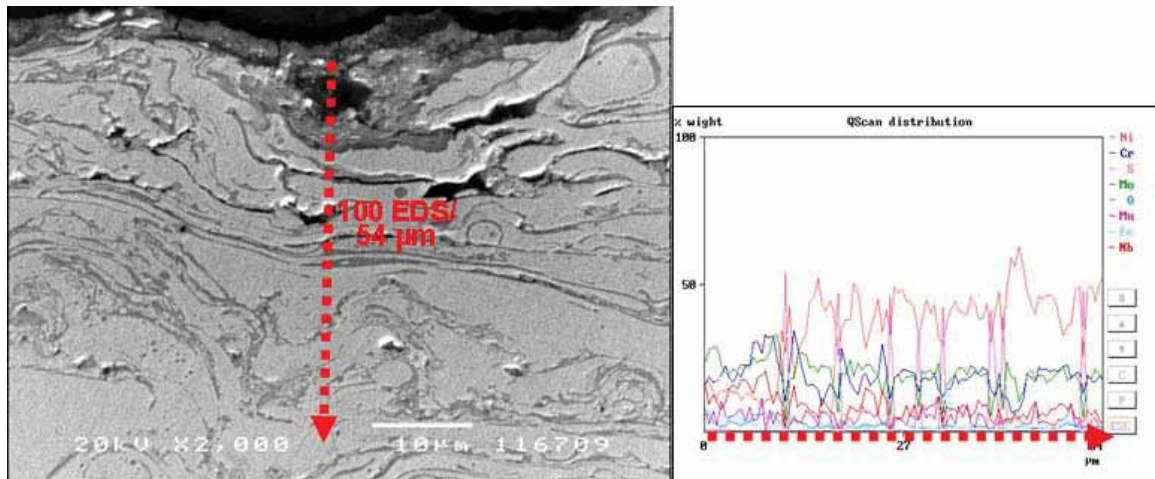


Fig.4.12 Anàlisi de perfil de concentració dels òxids en superfície per un tub recobert amb Inco-625.

A la vista del perfil de concentracions, es dedueix que els òxids superficials generats per la corrosió de les cendres són majoritàriament òxids de Crom i Molibdè, probablement la capa més superficial rica en Ferro ha estat descohesionada [2]. Per altra banda s'observa que les làmines d'òxids de projecció estan formades per aquests mateixos òxids amb presència d'òxid de Niobi. La presència de pics de sofre a l'interior de la matriu es descartarà mitjançant l'anàlisi per microsonda electrònica. Aquests pics corresponen a alts nivells de Molibdè, però el pic es solapa amb la K_{α} del Sofre [5]. El problema del solapament no existeix en detectors de longitud d'ona com és el cas de la microsonda. D'aquesta manera s'aconseguí descartar la penetració del Sofre en les parts més internes. Es demostra també com el recobriments conté una quantitat important de fase oxidada pel procés de projecció sense que existeixi penetració de clorurs a l'interior, quedant aturats a la superfície del recobriments.

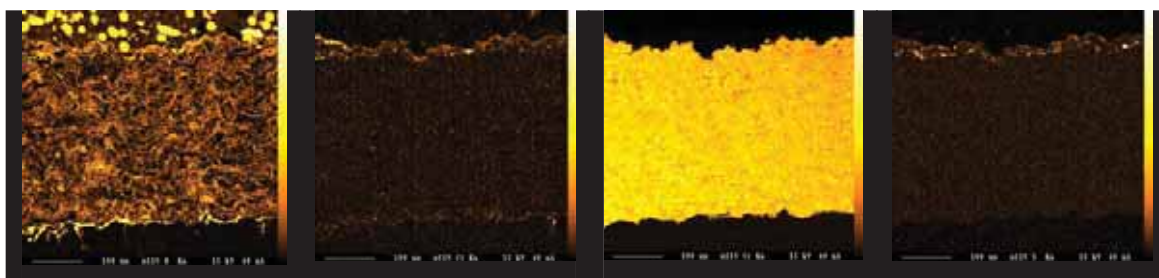


Fig.4.13. Mapes de concentració obtinguts mitjançant la microsonda electrònica per la K_{α} de Oxigen, Clor, Crom i Sofre respectivament.

L'estudi tribològic del recobriment es resumeix en la taula 4-V comentada en l'article de l'apartat **IV-2.8**.

Taula 4-V. Resum de l'estudi tribològic del recobriment Inconel 625.

| Coef. Fricció (5N) | | Coef. Abrasió (mm ³ /N.m) | Microduresa Vickers |
|--------------------|-------|---|------------------------|
| 25° | 400° | | |
| 0,682 | 0,680 | $1,18 \cdot 10^{-4}$ | 290 |

IV-2.4.2 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema NiCrBSi

Els recobriments obtinguts mitjançant la projecció de pols comercial Sulzer Metco de l'aliatge 15F-NiCrBSi ha estat també estudiat a l'interior de la incineradora. Les imatges de les figures 4.14 mostren l'estat de la superfície del tub després d'un any de servei. És un aliatge típicament usat per aplicacions contra processos de corrosió però, els seus mecanismes són poc estudiats. Els elements d'aliatge, li atorguen una cinètica de corrosió molt lenta i gens selectiva [6]. La presència de Crom i Bor li donen duresa per formació de precipitats i presenta també una bona adherència i fluïdesa [7]. En la figura 4.14 b es pot observar clarament la diferència entre la zona recoberta per HVOF (dreta de la imatge) i la zona del tub descobert (esquerra de la imatge). S'observa com l'òxid de ferro és present de forma uniforme en tota la zona descoberta donant la tonalitat vermellosa a la superfície. Aquest creixement de l'òxid de ferro és el que fa que el tub perdi espessor i pot acabar per la perforació [3, 8].



Fig. 4.14 a. Imatge digital d'un dels tubs recoberts amb NiCrBSi sortint de la caldera IRSU.

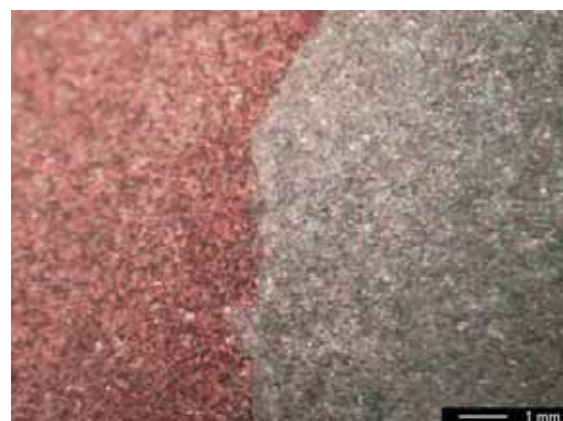


Fig. 4.14 b. Imatge de microscopi binocular de la superfície del tub.

Una de les particularitats de les mostres de NiCrBSi va ser la impregnació d'alguns dels recobriments amb una solució de tetraetil orto-silicat, etanol i àcid

nítric. L'objectiu era la formació d'un precipitat sellant de silici que es situés en les porositats del recobrint. En l'estudi posterior no es varen apreciar diferències entre les mostres impregnades i les no impregnades. Després d'aquestes observacions s'abandonà l'estudi d'aquest tipus de sellant i no se'n ha diferenciat els resultats en la present memòria.

L'estudi de la variació de l'espessor dels tubs al llarg del primer any de servei es resumeix en la gràfica i taula de la figura 4.15.

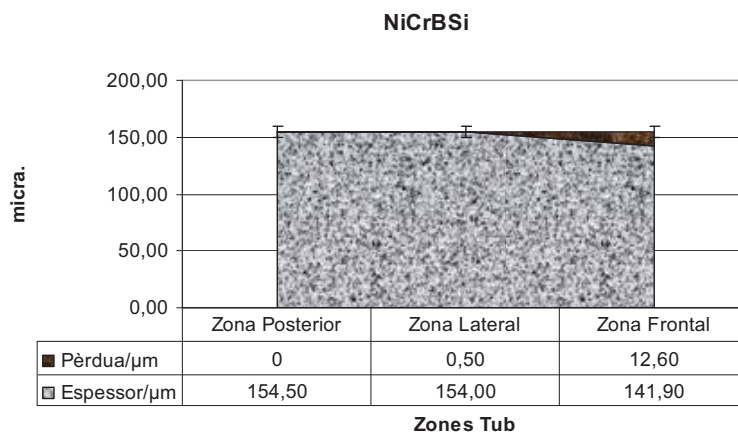


Fig. 4.15. Resum dels resultats del recobrint NiCrBSi després d'un any de servei a l'interior de la incineradora.

Els resultats observats mostren una pèrdua inapreciable de la zona lateral que demostra que el recobrint es manté inalterat pels processos d'erosió o corrosió sense dipòsit. De la mateixa manera la corrosió en la zona frontal, on es forma el dipòsit, és poc important. Aquests valors es podrien minimitzar obtenint recobriments amb una estructura més compacte. Els recobriments aconseguits presenten partícules fredes que faciliten la penetració de l'electròlit pels seus límits, com s'observa en la micrografia de la secció transversal de la figura 4.16.

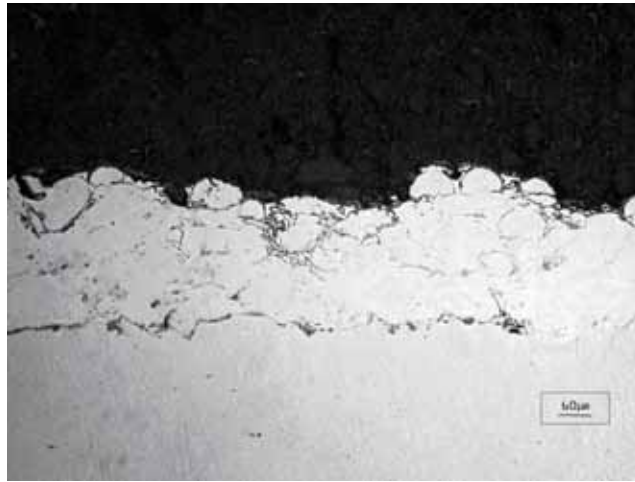


Fig. 4.16. Microestructura de la zona frontal del recobrint de NiCrBSi. MO.

Mitjançant l'estudi per SEM de la zona més superficial, es demostra clarament com la degradació d'aquest recobrint podria seguir avançant ja que s'esdevé mitjançant la penetració pels límits d'aquelles partícules que no han fos en el procés de projecció. Aquestes zones, recollides a la bibliografia internacional com a *splat boundaries* (límit de partícula), lideren un dels mecanismes de corrosió més freqüents en recobriments de projecció tèrmica. La zona que envolta cada una de les partícules que han conformat el recobrint pot esser una zona activa de penetració degut a la menor cohesió, major oxidació i major porositat que presenta si el recobrint no ha quedat perfecte en tot el seu volum ^[3]. En les micrografies de les figures 4.17 es pot apreciar clarament aquest fenomen. Per altra banda, la figura 4.17 d mostra la fragilitat d'aquestes estructures que es tradueix en descohesió entre les capes de recobrint.

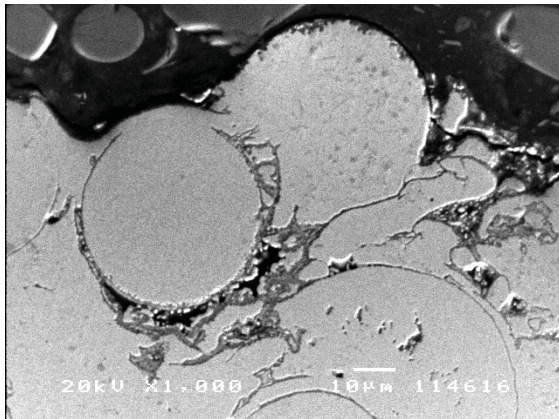


Fig. 4.17 a. Descohesió per la zona del voltant de la partícula freda. SEM

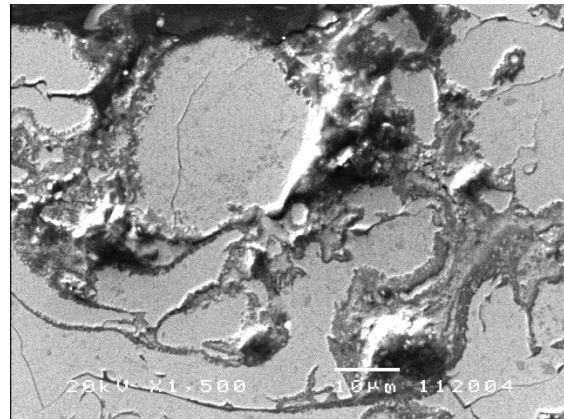


Fig. 4.17 b. Òxids formats al voltant de la zona de la partícula freda. SEM

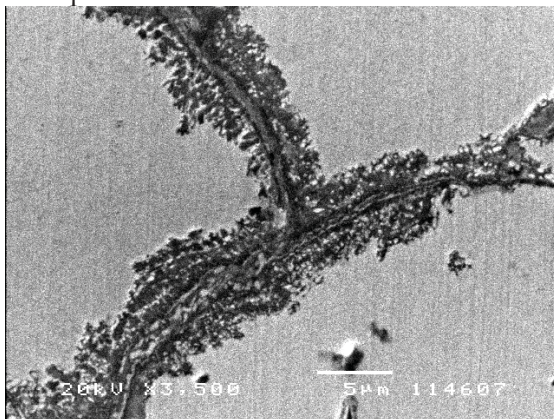


Fig. 4.17 c. Oxidació del límit de les partícules. SEM

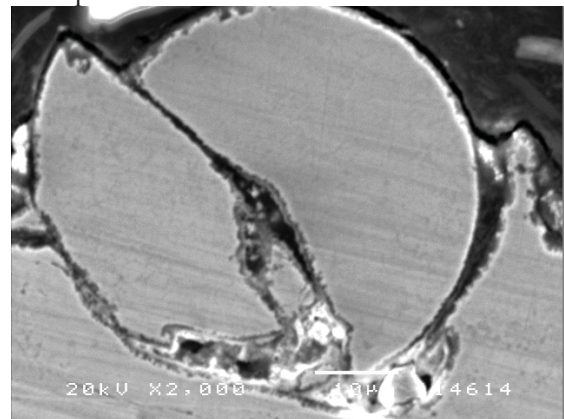


Fig. 4.17 d. Partícula freda fragmentada i descohesionada. SEM

Els estudis per EDS demostren la presència d'òxids rics en Crom que no ofereixen cap tipus de protecció sota les condicions de caldera [9]. Mitjançant l'anàlisi dels perfils de concentració, com el mostrat en la figura 4.18, es pot deduir com es segrega, de la matriu de Níquel, el Crom per a la formació de l'òxid. Esdevé el mateix amb el Ferro ja que les capes d'òxid també tenen un percentatge elevat de Ferro. En les zones poroses s'observa un increment del Silici provocat per a la reïna d'embotició utilitzada i totalment aliena al recobriment original. En la zona intermèdia entre les dos partícules la composició dels òxids mostren percentatges semblants de Crom i Ferro, mentre que en la zona interior de la partícula totalment oxidada, el Crom es troba de forma majoritària. Això es degut a la diferència de concentració inicial entre els dos components, ja que l'oxidació del Crom és termodinàmicament més

favorable i, d'altra manera, es veuria concentrat en la zona intermèdia que s'ha oxidat primer.

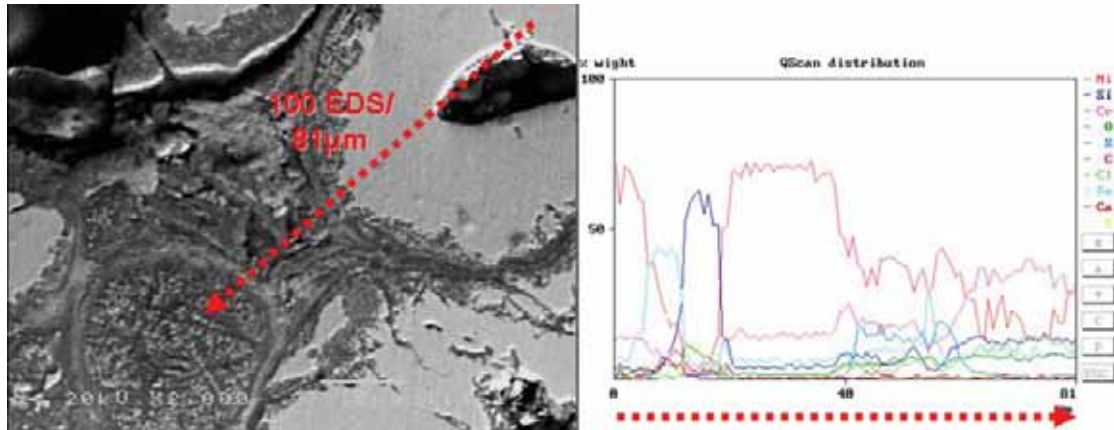


Fig.4.18 Anàlisi de perfil de concentració dels òxids en superfície per un tub recobert amb NiCrBSi

L'estudi per microsonda mostrat en la figura 4.19 fa palès el problema de penetració pel límit de partícula en aquest recobrint. El clor i l'oxigen han penetrat fins a zones interiors seguint clarament els camins marcats pels límits de partícula. Pel contrari, es demostra la baixa capacitat de penetració del sofre que queda aturat en superfície. El contrast més clar en la zona superior de la imatge de Crom torna a demostrar la composició rica en Crom dels òxids formats en superfície per l'atac de l'ambient clorat.

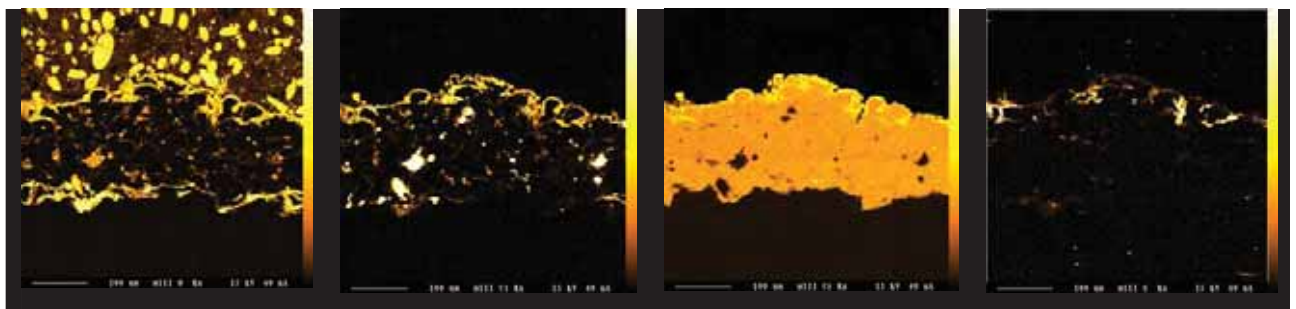


Fig.4.19. Mapes de concentració obtinguts mitjançant la microsonda electrònica per la K_{α} de l'Oxygen, Clor, Crom i Sofre respectivament.

En l'assaig de corrosió estàtica al laboratori es manté la tendència observada per a l'estudi *in-situ*. L'estructura obtinguda en el procés de projecció per a les mostres de laboratori, tot i seguir les mateixes condicions, es mostra

sensiblement més compacte. De totes maneres, els resultats segueixen mostrant penetració dels agents corrosius, en alguns punts fins al substrat. Un d'aquests punts es recull en la figura 4.20 a. La capa superior dipositada mostra un contingut proper al 20% en pes d'oxigen segons l'anàlisi EDS. Les proporcions entre Ni/Cr es mantenen com a la matriu inicial, mentre que la proporció de ferro augmenta sensiblement. La imatge de la figura 4.20 b mostra la superfície del recobriments després de l'assaig E-C. Els anàlisis EDS indiquen la presència d'una capa dipositada en superfície. Aquesta s'identificà com a sal dipositada pel mecanisme d'impacte, i no es troben productes de corrosió com a conseqüència de l'atac. Les zones en contrast més fosc, són zones de certa porositat interconnectada amb la superfície que han estat oxidades. La corrosió s'esdevé en les zones al voltant de les partícules que no han fos durant la projecció, i va penetrant per les porositats o zones oxidades [6]. Una estructura més compacte podria minimitzar part dels fenòmens observats.

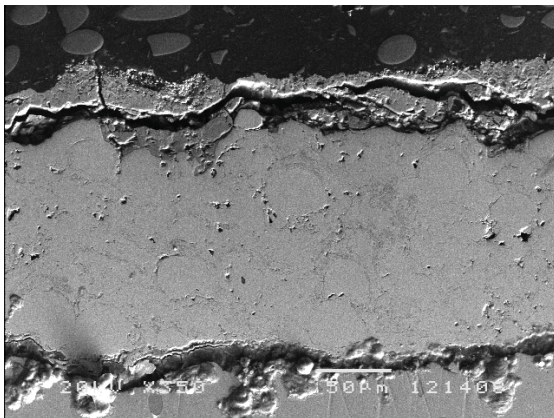


Fig. 4.20 a. Productes de corrosió en la superfície del recobriments i en la interfase recobriments substrat.

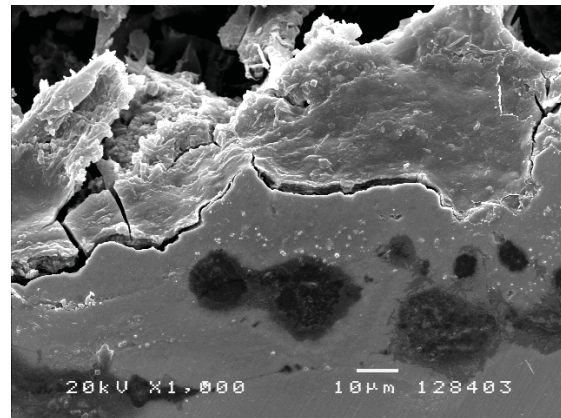


Fig. 4.20 b. Oxidació de zones interiors per a porositat interconnectada i dipòsit dels agents corrosius en superfície.

L'estudi tribològic del recobriments es mostra en la taula 4-VI on s'observen tendències clarament similars a les del Inconel 625, amb un major descens del coeficient a temperatura elevada provocat per una major oxidació de les capes superficials. També es mostren valors de duresa superiors, possiblement provocats per la presència de precipitats [7].

Taula 4-VI. Resum de l'estudi tribològic del recobriment NiCrBSi

| Coef Fricció (5N) | | Coef Abrasió (mm ³ /N.m) | Microduresa Vickers |
|-------------------|-------|--|---------------------|
| 25º | 400º | | |
| 0,642 | 0,460 | 1,04·10 ⁻⁴ | 450 |

IV-2.4.3 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema NiCrMoFeW

Els recobriments del sistema NiCrMoFeW, amb composició basada en una solució sòlida, d'estructura centrada en les cares de Níquel (CCC), pertanyent als superaliatges de la família dels Hastelloy C, s'han obtingut mitjançant la projecció de pols comercial Carpenter dissenyat per a projecció HVOF. Destaquen els límits de les partícules que s'observen en la imatge de la figures 4.21, però manté una estructura molt compacte. Les partícules s'han adherit i adaptat perfectament entre elles, indicant que la velocitat i temperatura de l'impacte han estat suficients. A temperatures més elevades es podria produir, tant oxidació de la matriu com segregació del Crom, Tungstè i Molibdè en els límits de partícula generant una possible corrosió galvànica [10].

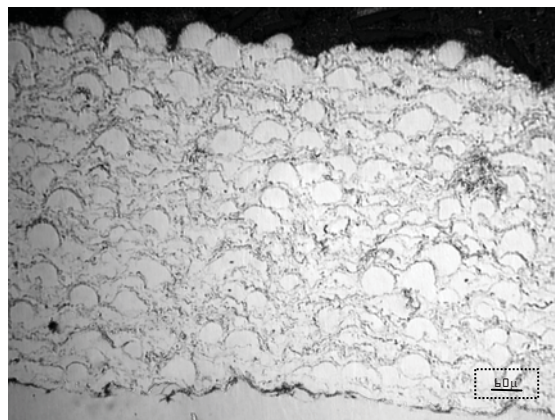


Fig 4.21. Estructura de recobriment compacte però amb partícules fredes.

En les imatges digitals (Fig. 4.22) i de lupa binocular (Fig. 4.23) s'observa com el tub s'ha mantingut inalterat, tot i que l'adhesió del dipòsit en superfície pot donar l'aparença d'una superfície afectada per la degradació.

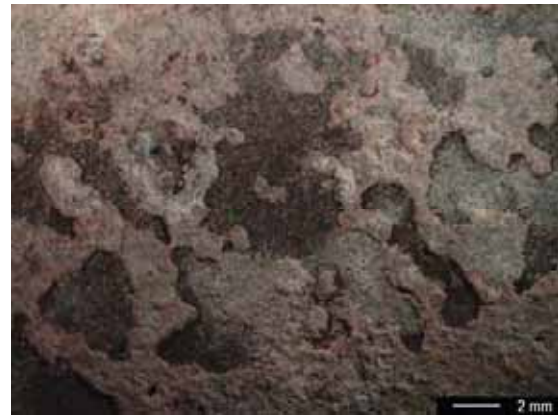
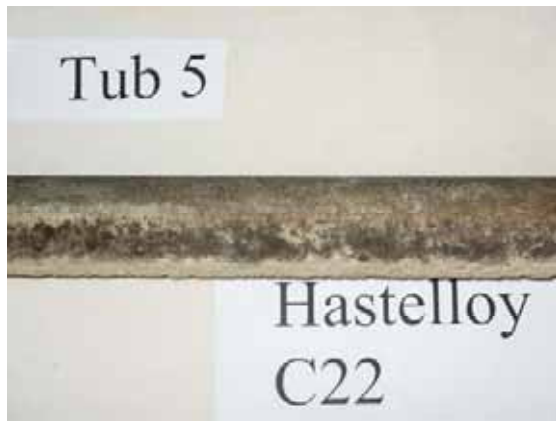


Fig. 4.22. Imatge digital d'un dels tubs recoberts amb NiCrMoFeW sortint de la caldera IRSU.

Fig. 4.23. Imatge de microscopi binocular de la superfície del tub.

El bon comportament d'aquest tipus de recobriment és demostra mitjançant l'estudi de pèrdues d'espessor (figura 4.24) Tot i la pèrdua de 27 μm de la zona frontal del recobriment, cal considerar que l'elevat espessor del recobriment podria haver provocat una pèrdua d'adherència per concentració excessiva de tensions residuals i pèrdua d'ancoratge mecànic. L'anàlisi del recobriment en detall no mostra penetració important dels clorurs en capes internes ni alteració de l'estructura.

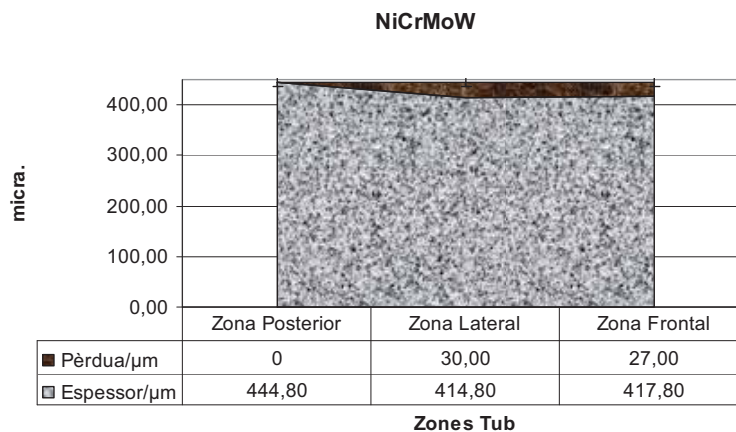


Fig. 4.24. Resum dels resultats del recobriment NiCrMoFeW després d'un any de servei a l'interior de la incineradora.

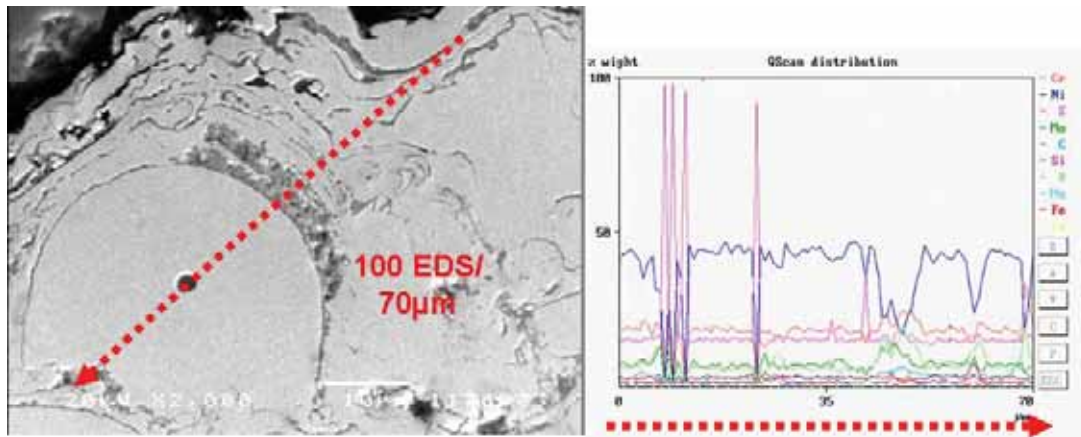


Fig.4.25 Anàlisi de perfil de concentració dels òxids en superfície per un tub recobert amb NiCrMoFeW

A la vista del perfil de concentracions de la figura 4.25 es pot interpretar erròniament la presència de sulfurs en les primeres capes del recobriments, però com es confirma en les imatges de microsonda electrònica de la figura 4.26, la presència de sulfurs és molt minoritària i puntual, i només es concentra en la zona superficial del recobriments sense que existeixi penetració. Aquest problema es degut al solapament d'energies del Sofre i del Molibdè. S'interpreta doncs que els pics observats en les primeres capes d'aquest recobriments pertanyen a òxids de Molibdè, produïts amb tota seguretat durant el procés de projecció i amb una baixa reactivitat enfront l'ambient clorat. Per altra banda, sobre les 40 μm de penetració s'observa una zona on es mesclen òxids de Crom i Molibdè que podria ser més vulnerable a la penetració de les sals clorades.

Les imatges de la figura 4.26 també confirmen que majoritàriament l'oxidació del recobriments és deguda al procés de projecció, es concentra en la zona perifèrica de les partícules projectades i la penetració de Clor és molt puntual i pràcticament inexistent aquestes zones.

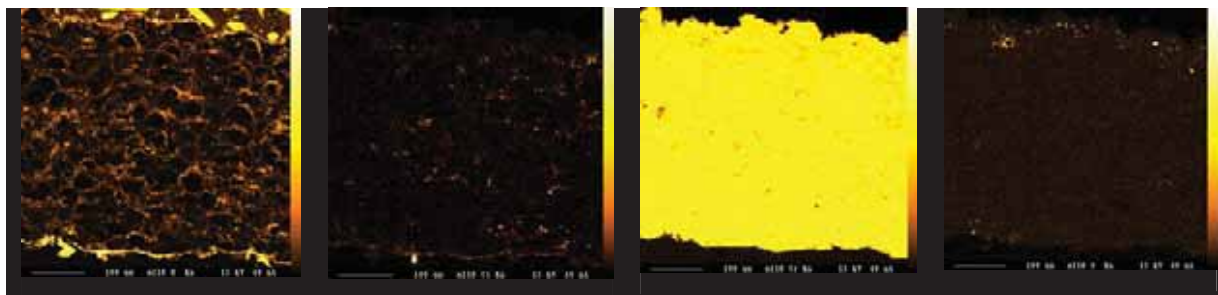


Fig.4.26. Mapes de concentració obtinguts mitjançant la microsonda electrònica per la K_{α} de l'Oxigen, Clor, Crom i Sofre respectivament.

L'estudi tribològic del recobriment presentat en la taula 4-VII mostra un bon comportament a fricció i abrasió. El 3% de Tungstè en la seva composició hauria d'aportar una major duresa que l'observada pels assaigs de microduresa Vickers.

Taula 4-VII. Resum de l'estudi tribològic del recobriment NiCrMoFeW

| Coef. Fricció (5N) | | Coef. Abrasió (mm ³ /N.m) | Microduresa Vickers |
|--------------------|-------|---|---------------------|
| 25° | 400° | | |
| 0,631 | 0,532 | 8,94·10 ⁻⁵ | 288 |

IV-2.5 Caracterització de la resistència a la degradació en els recobriments base Ferro

En el cas dels recobriments base ferro només els tubs recoberts pel sistema FeCrAl van poder ser estudiats després de prestar servei, la resta han estat estudiats mitjançant les ja esmentades inspeccions en planta i sota assaigs de laboratori.

IV-2.5.1 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema FeCrAl

El sistema FeCrAl va ser projectat a partir de l'aliatge comercial Kanthal Alloy SW100. És una solució sòlida de Fe_α que basa la seva resistència a la presència de l'Alumini i el Crom com agents passivants. Aquesta suposada passivació va resultar no ser suficient per aturar la penetració de la oxidació activa provocada

per l'atmosfera de l'interior de la IRSU. Les imatges de les figures 4.27 a i 4.27 b mostren clarament la degradació de la superfície.



Fig. 4.27 a. Imatge digital de tub recobert amb FeCrAl sortint de la caldera IRSU.

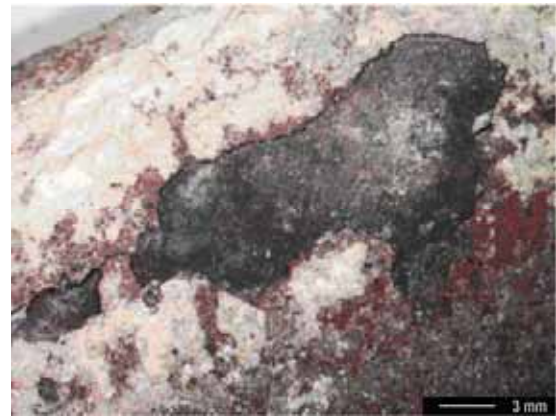


Fig. 4.27 b. Imatge de microscopi binocular de la superfície del tub.

Els resultats de l'assaig *in-situ* es mostren en la figura 4.28, i són discutits en l'article "*Erosion Corrosion properties of HVOF coatings for Municipal Solid Waste Incinerator protection*". J.M. Guilemany, M.Torrell, J.R. Miguel; *Corrosion Engineering Science & Technology*, de l'apartat IV-2.8, juntament amb l'estudi tribològic i assaigs de degradació en laboratori. on es quantifica la important pèrdua d'espessor patida pel recobriments al llarg de l'any en servei. La pèrdua mitjana de 66 μm en un any i la degradació de la zona més interior del recobriments demostren com aquest sistema ha fracassat com a protector dels tubs de la incineradora.

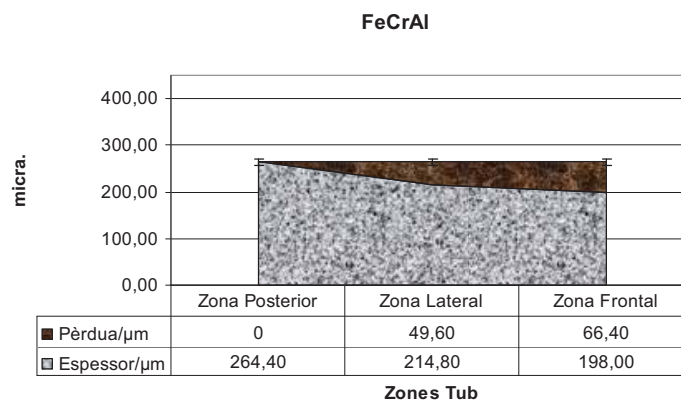


Fig. 4.28. Resum dels resultats del recobriments FeCrAl després d'un any de servei al interior de la incineradora.

S'observa en la micrografia òptica de la figura 4.29, de la mateixa manera que en la gràfica anterior, el creixement d'una capa d'òxid en detriment del propi recobrint. L'estructura de la capa d'òxid observada és característica del procés d'oxidació activa tal i com descriu H.J. Grabke et al. en les seves publicacions, aquestes capes són poc compactes i alternen zones més riques en clorurs amb les capes d'òxids metàl·lics [11]. El creixement de les mateixes es dona en detriment del propi recobrint, sense que aquestes impedeixin que el procés es produeixi en la interfase òxid/metall.

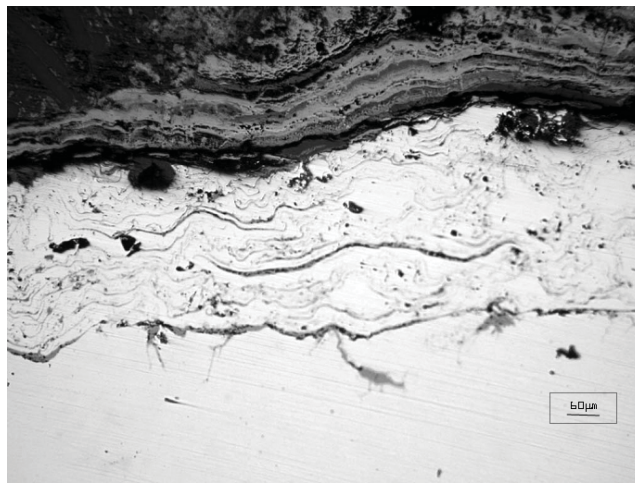


Fig. 4.29. Microestructura de la zona frontal del recobrint de FeCrAl. MO x 200

La generació d'aquestes capes molt poroses van disgregant el recobrint i permeten l'avenç de la capa metall/òxid on s'esdevé la corrosió [12]. Mitjançant l'anàlisi de concentracions de la figura 4.30 es comprova com es van alternant capes d'òxid de crom i òxid de ferro. La presència d'alts continguts de Potassi en les zones d'alt contingut d'Oxigen i Crom és indicativa de la presència d'estructures tipus espinela, on es combinen els cations metàl·lics amb els alcalins [13]. El darrer pic del perfil, situat ja en la zona de la matriu del recobrint mostra una vall en la concentració de Crom i Ferro. Aquest senyal pertany al òxid d'Alumini que envolta de forma continua la partícula de recobrint situada en la interfase metall/òxid.

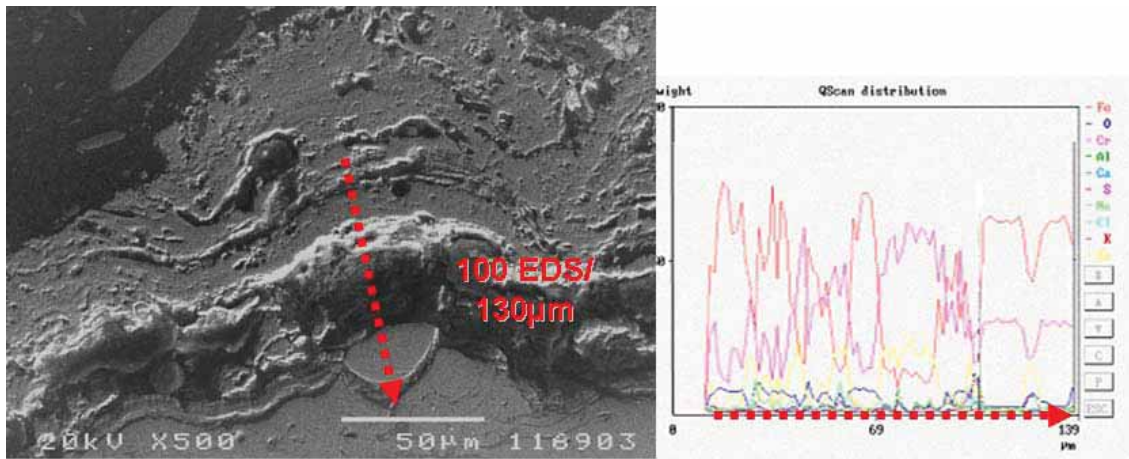


Fig.4.30 Anàlisi de perfil de concentració dels òxids en superfície per un tub recobert amb FeCrAl

En l'assaig de corrosió estàtica, s'observa el mateix comportament que l'observat en les provetes testimoni de la IRSU. Hi ha un creixement important d'una capa d'òxid porós que permet el transport en el seu interior, afavorint tant la penetració dels agents corrosius com el procés ja descrit d'oxidació activa [14-16]. El procés de degradació ve generat per un seguit de reaccions (4.1-4.4) termodinàmicament favorables que porten tant a la degradació de la matriu de FeCrAl com a l'alliberació de Cl₂ que dona un procés de corrosió catalítica accelerat [17]. L'alliberació del clor gas per reacció dels clorurs amb els òxids de projecció o directament amb l'oxigen (4.1, 4.2) porten a altres reaccions de degradació catalítica del recobrint (4.3, 4.4):



Processos similars als vistos amb el ferro, s'esdevenen amb l'alumini present en la composició del recobrint:



En el cas del Crom la formació del seu òxid protector no exerceix protecció, ja que l'òxid de Crom es degrada a humitats i temperatures elevades [17] i presenta

algunes reactivitat formant clorurs volàtils (4.7) i cromats solubles no passivants (4.8 i 4.9) [13, 18]:



Aquestes reaccions, descrites pel sistema FeCrAl, són vàlides per a tots els sistemes estudiats en els que els processos de degradació involucren la corrosió d'aquests elements d'aliatge. Com a conseqüència d'aquests processos, l'atac corrosiu no queda frenat per els òxids formats, convertint-se en pèrdua continua d'espessor [3, 11, 19]. Aquest mecanisme es pot apreciar en la figura 4.31 a, on s'observa el recobriments i en el si de la capa d'òxid de corrosió unes zones de sals de corrosió que es distingeixen pel seu contrast molt clar. Aquesta penetració de la corrosió mostra un front paral·lel a la superfície. En contraposició en les micrografies de la figura 4.31 b pertanyents a l'assaig de E-C, es pot observar com el recobriments és atacat, així com succeeix en l'assaig corrosiu. La diferència rau en que l'efecte dels mecanismes d'erosió provoquen una penetració més localitzada ja que l'impacte de les sals afavoreix l'eliminació de les capes ja disgregades i per tant l'acceleració de la corrosió en les zones menys compactes.

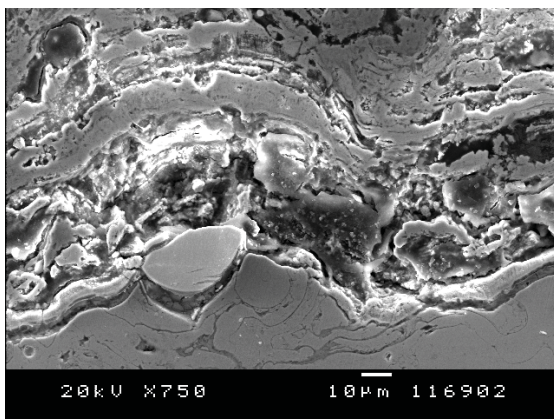


Fig 4.31 a. Capa porosa de productes de corrosió en la superfície del recobriments . SEM

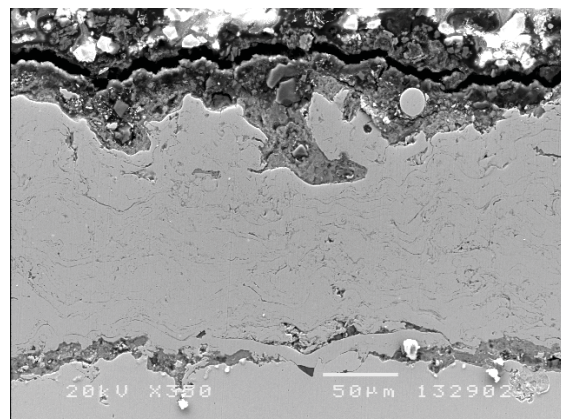


Fig 4.31 b. Recobriments assajat sota condicions de E-C. Penetració localitzada. SEM

L'estudi tribològic del recobriment es resumeix en la taula 4-VIII

Taula 4-VIII. Resum de l'estudi tribològic del recobriment FeCrAl

| Coef. Fricció (5N) | | Coef. Abrasió (mm ³ /N.m) | Microdureza Vickers |
|--------------------|-------|---|---------------------|
| 25º | 400º | | |
| 0,668 | 0,525 | 8,16·10 ⁻⁵ | 192 |

IV-2.5.2 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema AISI-316L

Un dels acers inoxidable escollits com a recobriment protector va ser d'inoxidable austenític AISI 316-L, àmpliament utilitzat industrialment per la seva resistència a la corrosió [20]. Les estructures obtingudes a partir de la projecció per fil es mostren en la figura 4.32. Es mostra una estructura compacte en les capes inferiors, però que es va perdent en les últimes capes de projecció, mostrant certa descohesió. L'oxidació de la matriu es molt baixa i mostra una morfologia de fines capes paral·leles al substrat.

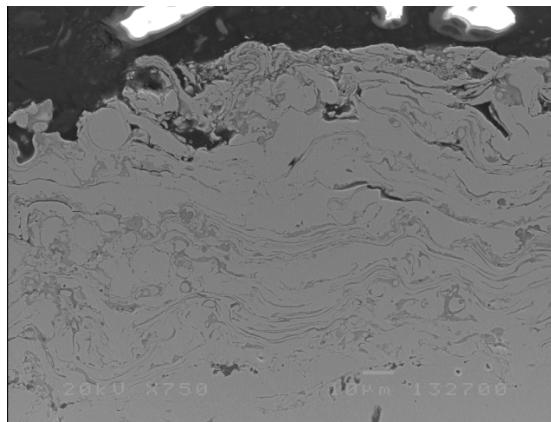


Fig. 4.32. Estructura del recobriment 316-L HVOF. SEM

En les observacions en planta, descrites en l'apartat IV-1.4, s'observà que els resultats no eren els esperats. De totes maneres, va ser escollit com un dels recobriments a estudiar posteriorment, ja que és un material molt utilitzat industrialment i relativament econòmic. D'aquesta manera s'inclou en l'estudi un material base Ferro que permetrà demostrar el rol i dependència de la

matriu i les condicions de projecció en el comportament final, així com l'agressivitat del medi.

Els assaigs de laboratori mostren les mateixes tendències observades en el FeCrAl, tot i que sembla mostrar un menor creixement de les capes d'òxid possiblement degut a la presència d'elements d'aliatge amb els que el FeCrAl no conta. La possible oxidació de Ni pot explicar la baixa adherència dels òxids en superfície [21]. Per altra banda, la seva mateixa presència, així com la del Mo poden donar una major resistència de la matriu en front l'oxidació tot i que no sigui suficient. Els punts de descohesió i porositat observats en l'estructura inicial s'observen, després del procés de corrosió, com a capes descohesionades. Es mantenen les tendències de la penetració amb front pla de l'assaig de corrosió mentre l'assaig que combina l'erosió i la corrosió mostra una penetració puntual en algunes zones. Aquests resultats, queden palesos, en les imatges 4.33 a i 4.33 b de les seccions transversals del recobriments, assajats a corrosió estàtica sota sals foses i assaig d'erosió-corrosió (E-C) respectivament.

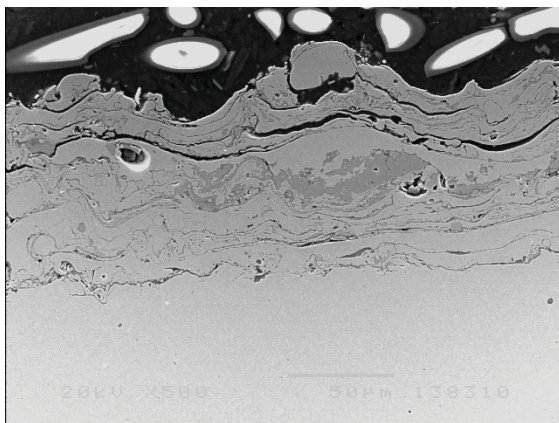


Fig. 4.33 a. Descohesió de les capes superiors del recobriments. SEM

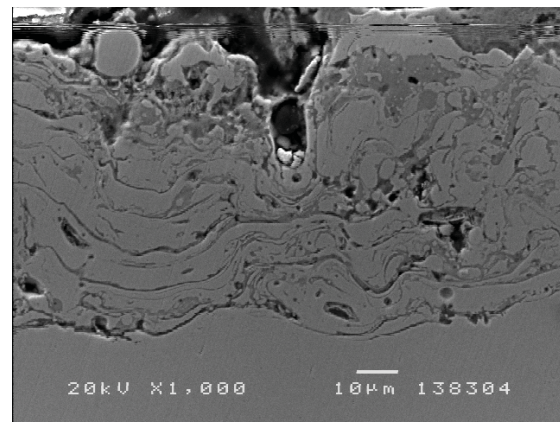


Fig. 4.33 b. Recobriments assajats sota condicions de E-C. Penetració localitzada. SEM

L'estudi tribològic del recobriments es resumeix en la taula 4-IX mostrant els següents resultats:

Taula 4-IX. Resum de l'estudi tribològic del recobrint A-316L

| Coef. Fricció (5N) | | Coef. Abrasió (mm ³ /N.m) | Microduresa Vickers |
|--------------------|-------|---|---------------------|
| 25° | 400° | | |
| 0,565 | 0,445 | 8,81·10 ⁻⁵ | 298 |

Una major oxidació pot explicar la baixada en els valors de coeficient de fricció, mentre que la resistència a l'abrasió és pràcticament igual en tots els recobriments amb matriu de Ferro.

IV-2.5.3 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema AISI-420

El comportament de l'acer inoxidable martensític AISI-420 segueix la tendència mostrada per la resta de recobriments base Fe estudiats. El fet de demostrar experimentalment que aquestes composicions no donaven resultats positius en servei, va limitar molt el seu estudi en el laboratori. Les estructures obtingudes de les seccions transversals dels recobriments un cop projectats mostren característiques idèntiques a les ja comentades per al AISI-316L. S'observa en la figura 4.34, que el grau d'oxidació és encara menor, aquesta millora pot ser deguda a una menor proporció de Crom en la composició. Els aliatges amb proporcions majors de Crom, generen Cr₂O₃ durant el procés de projecció, que es mostra com a lamines paral·leles al substrat.

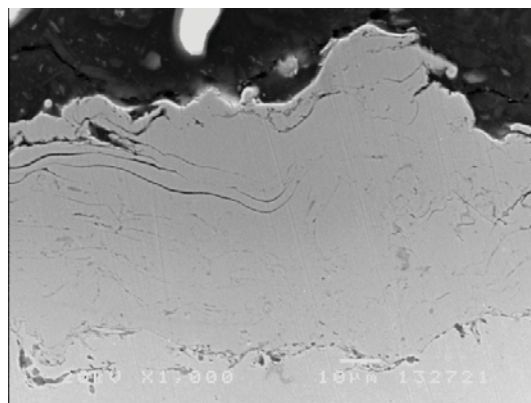


Fig. 4.34. Estructura del recobrint A-420 HVOF. SEM

El comportament sota els assaigs de corrosió realitzats al laboratori mostren, com s'observa en les figures 4.35, estructures encara més degradades de les vistes en el cas de l'acer austenític.

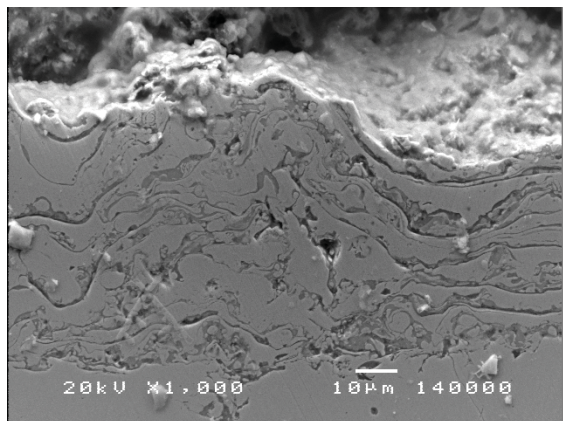


Fig 4.35 a. Oxidació i degradació generalitzada del recobrint. SEM

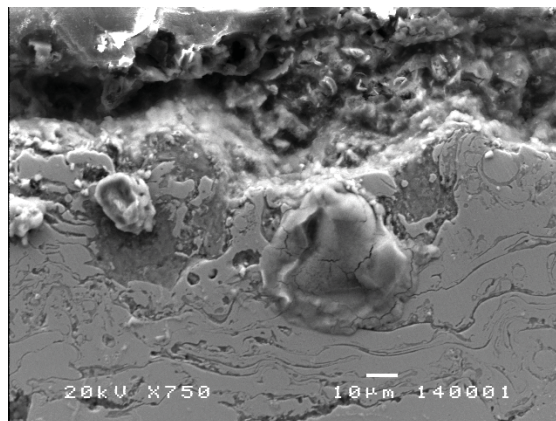


Fig. 4.35 b. Zones de penetració del front d'oxidació sota assaig E-C. SEM

L'estudi tribològic del recobrint es resumeix en la taula 4-X

Taula 4-X. Resum de l'estudi tribològic del recobrint A-420

| Coef Fricció (5N) | | Coef Abrasió (mm ³ /N.m) | Microduresa Vickers |
|-------------------|-------|--|---------------------|
| 25° | 400° | | |
| 0,697 | 0,624 | 1,04·10 ⁻⁴ | 320 |

No s'observa un fenomen important de lubricació per òxid en el coeficient de fricció a temperatura elevada. El valor de la velocitat d'abrasió és elevat, indicant una estructura poc compacte que no ha resistit l'abrasió a tres cossos provocada per l'assaig.

IV-2.6 Caracterització de la resistència a la degradació en els recobriments base Cobalt

IV-2.6.1 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema CoNiCrAlY

La projecció mitjançant la pols Amdry 9951 va generar recobriments d'estructures compactes, amb baixa porositat i baixa oxidació. Aquest recobrint va mostrar un dels millors comportaments en servei. La presència del Cobalt en la composició d'aquest sistema aporta una millora, teòricament, la

resistència a la corrosió en ambients clorats i temperatura elevades [22, 23]. La presència de Cobalt en la composició d'aquest material, també provoca l'augment econòmic del material. Aquest augment de cost no es reflexa en una millora significativa en el seu comportament en els assaigs de laboratori. Aquest fet portà a descartar-lo com un dels candidats finals a la protecció dels tubs del bescanviador. La imatge de la figura 4.36 mostra l'estructura de la secció transversal del recobrint d'aquest sistema. S'observa una estructura amb presència de zones oxidades tot i no ser molt abundants constitueix un grau d'oxidació més elevat del desitjat després del procés d'optimització de les seves condicions.

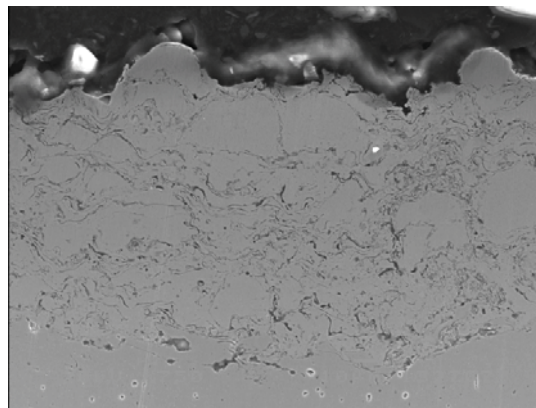


Fig 4.36. Estructura del recobrint A-420 HVOF. SEM

L'obtenció d'aquest tipus d'estructura, va portar problemes de resistència a la degradació. En les figures 4.37 a i 4.37 b es fan palesos aquests problemes. Les sals foses penetren, gràcies a la porositat interconnectada, en el si del recobrint. Les dilatacions que provoquen els processos d'oxidació fan més evident aquesta porositat [3]. El recobrint mostra també zones internes de corrosió. En aquestes micrografies s'observa perfectament com és la presència de les sals foses la que va degradant el material per les zones més sensibles a l'atac.

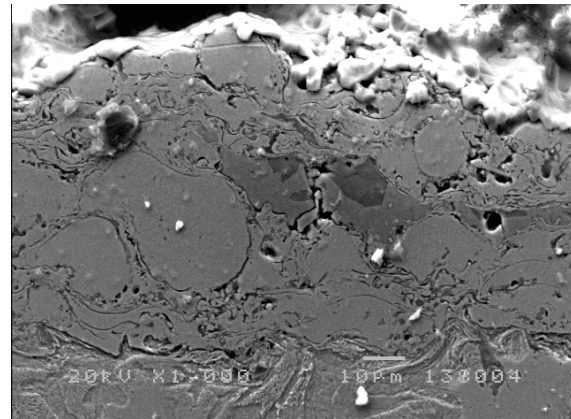
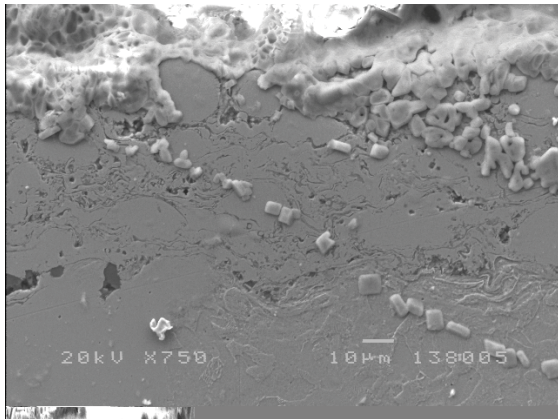


Fig. 4.37 a. Oxidació i degradació generalitzada del recobrint. SEM

Fig. 4.37 b. Zones de penetració del front d'oxidació sota assaig E-C. SEM

Una de les explicacions a la degradació és mitjançant les reaccions, ja discutides, de formació i degradació de capes d'òxids de Crom i d'Alumini. Aquests òxids es degraden fàcilment en ambients oxidants clorats a temperatures moderades [24].

L'estudi tribològic del recobrint es resumeix en la taula 4-XI i mostra coeficients de fricció elevats que es mantenen amb la temperatura degut a la no aparició d'òxids. Per altra banda la presència del Cobalt sembla aportar una sensible millora, en el comportament tribològic, no suficient per compensar la major inversió que aporta la seva aplicació en relació als recobriments metàl·lics base Níquel, .

Taula 4-XI. Resum de l'estudi tribològic del recobrint CoNiCrAlY

| Coef Fricció (5N) | | Coef Abrasió (mm ³ /N.m) | Microdureza Vickers |
|-------------------|-------|--|---------------------|
| 25° | 400° | | |
| 0,669 | 0,622 | 9,11·10 ⁻⁵ | 270 |

IV-2.7 Caracterització de la resistència a la degradació en els recobriments de materials compostos: Cermets

IV-2.7.1 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema Cr₃C₂-NiCr

Aquest sistema va ser projectat a partir de la pols comercial Diamalloy 1015. Es tracta d'una pols constituïda per dues fases. Els carburs de crom ortoròmbics (Cr₃C₂) són aglomerats per un 39 % en pes de solució sòlida CCC de Ni-Cr [28].

matriu dona bones propietats contra la corrosió i oxidació a elevada temperatura, mentre que la fase ceràmica proporciona resistència a la erosió. El comportament estudiat en la caldera mostrava un comportament absolutament discontinu. En la imatge de la figura 4.38 s'observa una aparença de la superfície que segueix patrons de corrosió semblant a la picadura, però on les zones d'oxidació presenten diàmetres de fins a 3 mm.

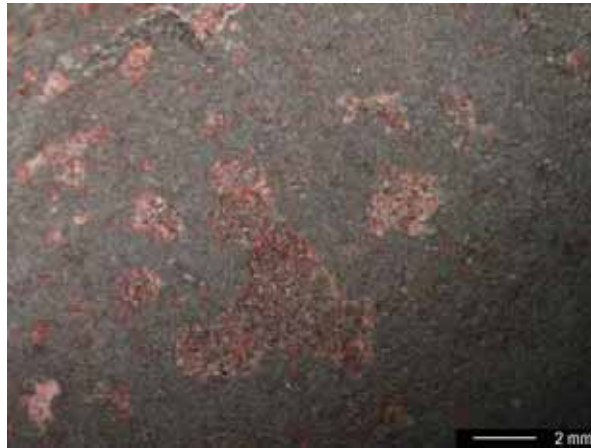


Fig. 4.38. Imatge de lupa binocular de la superfície del tub. Illes de corrosió amb òxid de ferro.

La tonalitat vermellosa de les illes de corrosió, típica dels òxids ferrosos, no pot provenir de la composició del recobrint, per tant cal atribuir-les a que aflora el ferro del substrat degut a una pèrdua del recobrint en la zona afectada. La presència de fase ceràmica dins la matriu metàl·lica, pensada per augmentar la resistència a la erosió i desgast ^[25], en fa augmentar també la seva duresa, a la vegada que la seva fragilitat ^[26-28]. La demanda mecànica del recobrint adherit al tub provoca l'aparició d'esquerdes que lideren el procés de descohesió de fragments sencers del recobrint. En aquestes zones s'inicia la corrosió de la superfície del tub que avança en dos sentits. Per una banda, es dirigeix en direcció transversal a la superfície d'atac, presentant el perill de la perforació del tub accelerat per l'acumulació d'agents que provoca l'estructura obtinguda després de la fractura. Per altra banda, també ho fa en la direcció paral·lela, degut al fenomen de l'aeració diferencial, afavorint la descohesió de la resta de

recobrint [29]. La micrografia de la figura 4.39 a, il·lustra de forma clara aquests dos fenòmens. El fet de trobar esquerdes de la mateixa naturalesa en la part posterior del tub, com la mostrada en la figura 4.39 b, indica la responsabilitat de la seva aparició, a la demanda mecànica, i no als agents de corrosió i erosió. Els fenòmens de dilatació del tub pels canvis de temperatura [30], així com els processos de descohesió de dipòsits per percussió del tub, poden generar aquest tipus d'esquerdes. L'anàlisi de l'esquerda formada indica la seva aparició en la superfície del tub com indiquen les ramificacions de la zona inferior. Els estudis realitzats sobre recobriments de projecció tèrmica senyalen, la superfície exterior d'aquests, com el punt on les tensions residuals són màximes i, per tant, allà on les esquerdes neixen de forma més senzilla [31]. Aquestes tensions es generen durant el procés de projecció del material, la contracció al solidificar després de l'impacte, de la partícula de material projectada, genera unes tensions. La generació del recobrint mitjançant les successives partícules que impacten i solidifiquen, fan que aquest presenti una distribució de tensions. Els diferents paràmetres de projecció utilitzats, que influiran sobre la velocitat i temperatura de la partícula, influeixen també en el caràcter (compressió o tracció) i distribució d'aquestes tensions.

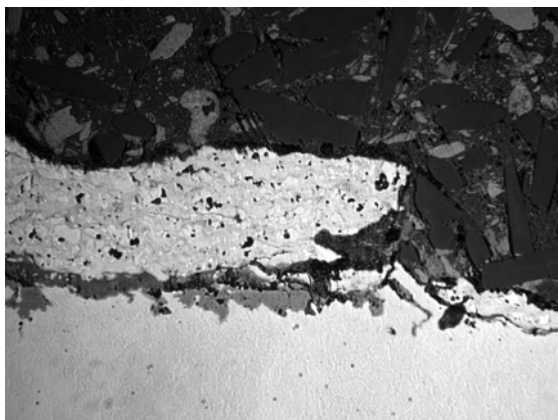


Fig. 4.39 a. Micrografia de la secció frontal d'un tub recobert amb Cr₃C₂-NiCr

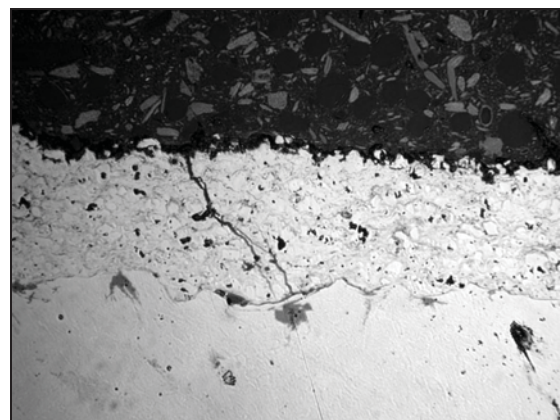


Fig. 4.39 b. Micrografia de la zona posterior.

Si s'estudia la pèrdua d'espessor d'aquelles zones no afectades per l'aparició d'esquerdes, es reafirma el bon comportament de les matrius NiCr, així com l'optimització de l'estructura del recobriment. La figura 4.40 mostra l'estudi que es va realitzar obviant el problema mecànic que presenta aquest sistema.

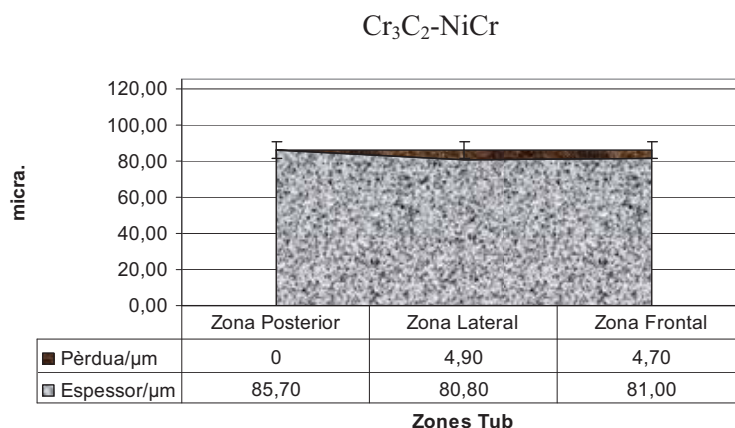


Fig. 4.40. Resum dels resultats del recobriment $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ després d'un any de servei al interior de la incineradora.

Els assaigs de laboratori mostren també el mateix comportament que l'observat en l'interior de la caldera. La presència d'esquerdes en els assaigs de corrosió estàtica confirmen definitivament el problema de la dilatació, combinada amb les tensions residuals, com a responsable dels fenòmens de fractura.

L'estudi tribològic del recobriment es resumeix en la taula 4-XII

Taula 4-XII. Resum de l'estudi tribològic del recobriment $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

| Coef Fricció (5N) | | Coef Abrasió ($\text{mm}^3/\text{N.m}$) | Microduresa Vickers |
|-------------------|-------|--|---------------------|
| 25° | 400° | | |
| 0,332 | 0,376 | $2,37 \cdot 10^{-5}$ | 850 |

La presència de la fase ceràmica suposa un augment important de la duresa del sistema, generant una menor fricció i una major resistència a la abrasió a tres cossos. L'augment del coeficient de fricció a temperatura més elevada es pot explicar per un creixement dels carburs que poden donar lloc a un estovament del recobriment.

IV-2.7.2 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema Cr_3C_2 -FeCr

El sistema Cr_3C_2 -FeCr combina totes aquelles característiques que han invalidat alguns dels sistemes ja estudiats. Una de les particularitats d'aquest sistema que cal remarcar és la morfologia del fil utilitzat com a matèria primera. Es tracta d'un fil tubular, mostrat en la figura 4.41, que presenta una pel·lícula exterior de FeCr que envolta un tub de Cr_3C_2 amb una mínima quantitat de Ferro que l'aglomera.

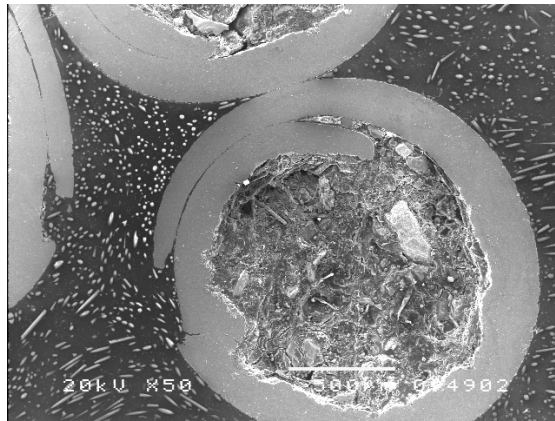


Fig. 4.41. Estructura del fil tubular Cr_3C_2 -FeCr

La figura 4.42 a, mostra la superfície totalment oxidada, arribant, en algunes zones, al substrat. Els fenòmens registrats són els ja descrits per la resta de materials base ferro, sense que la fase ceràmica provoqui fragilitat degut a un baix percentatge d'aquesta que la fa difícil d'apreciar en les micrografies de l'estructura, com les mostrades en la figura 4.42 b.

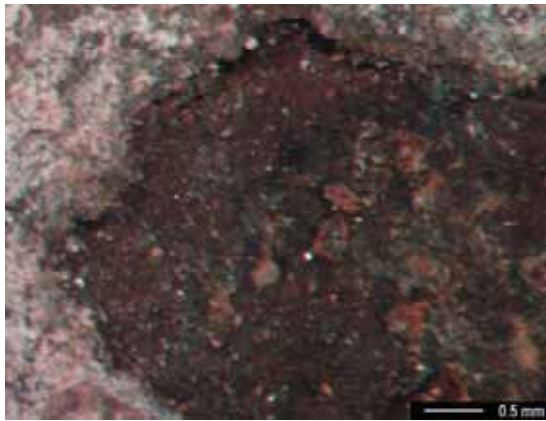


Fig.4.42 a. Superfície del recobrint $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-FeCr}$ després d'un any de servei.

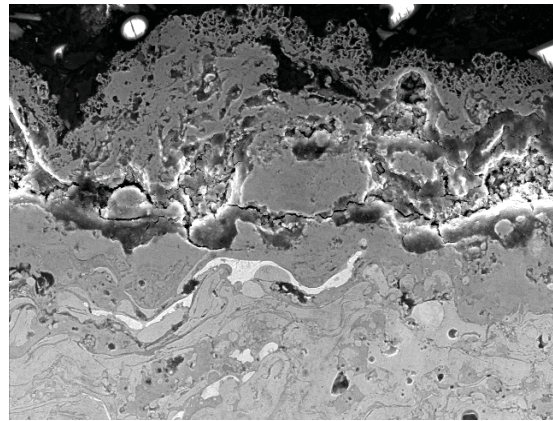


Fig.4.42 b Estructura del recobrint després d'un any de servei on s'aprecien els fenòmens de corrosió l'aparició d'òxids no protectors.

Els resultats obtinguts pels assaigs *in-situ*, resumits en la figura 4.43, mostren un dels pitjors comportaments registrats amb pèrdues d'espessor de fins a 150 μm .

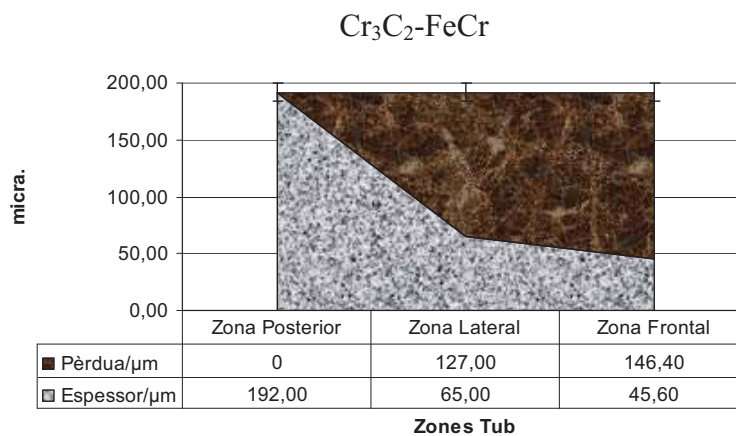


Fig.4.43 Resum dels resultats del recobrint $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-FeCr}$ després d'un any de servei al interior de la incineradora.

L'estudi tribològic del recobrint es resumeix en la taula 4-XIII on es mostra com la duresa d'aquest material no és tan elevada per la menor presència de carburs, això influeix de forma directe en la resta de resultats obtenint majors coeficients de fricció i velocitats de desgast pròpies de recobriments metàl·lics convencionals. Novament l'aparició d'òxids en superfície dona una disminució del coeficient de fricció. Els valors de dureses són superiors als d'un acer, però molt baixos per un cermet, aquest fet li ha permès no generar esquerdes i resistir mecànicament, encara que no químicament.

Taula 4-XIII. Resum de l'estudi tribològic del recobriment Cr₃C₂-FeCr

| Coef. Fricció (5N) | | Coef. Abrasió (mm ³ /N.m) | Microduresa Vickers |
|--------------------|-------|---|---------------------|
| 25° | 400° | | |
| 0,539 | 0,375 | 9,63·10 ⁻⁵ | 560 |

IV-2.7.3 Estudi i discussió de la resistència als processos de degradació: Sistema WC-Ni

El sistema cermet obtingut a partir de la pols Thermotec 8317 mostrava les mateixes deficiències observades en el sistema Cr₃C₂-NiCr. Es tracta de fase ceràmica de Carbur de Tungstè embeguda en una matriu de Níquel [32]. L'elevada duresa del recobriment, que li confereix també una elevada resistència a la erosió, [33] provoca la fragilització i fractura d'aquest sota les condicions de caldera. En la figura 4.44 s'observa la secció transversal de l'estructura obtinguda. Els elevats nivells de porositat que mostren són producte del procés d'embotició i desbast degut a la fragilitat de la fase ceràmica que s'arrenca de la matriu metàl·lica donant aquest aspecte de baixa compacitat.

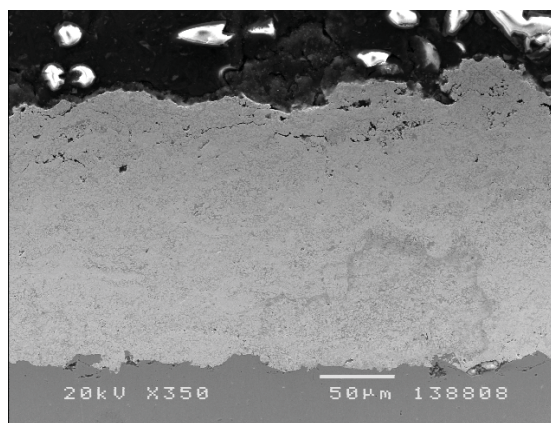


Fig.4.44. Estructura del fil tubular WC-Ni

Els assaigs de laboratori confirmen la poca adequació, d'aquest tipus de recobriment, per a l'aplicació desitjada. Els assaigs de corrosió estàtica i E-C obtenen les estructures mostrades en les micrografies de les figures 4.45 a i 4.45 b. En aquestes seccions transversals s'observa de forma clara el típic fenomen de fragilització ja descrits per aquests tipus de recobriments.

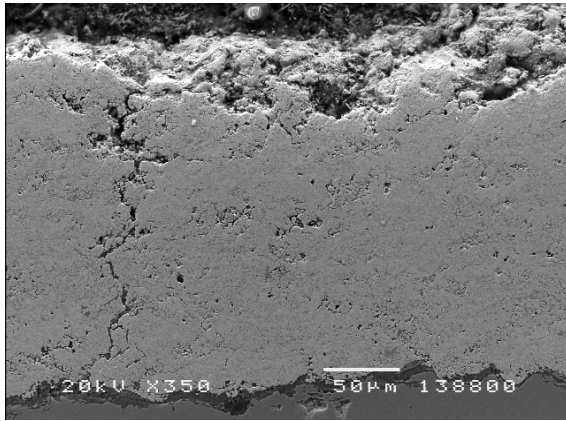


Fig.4.45 a. Secció transversal del recobrint sotmés a corrosió estàtica en laboratori.

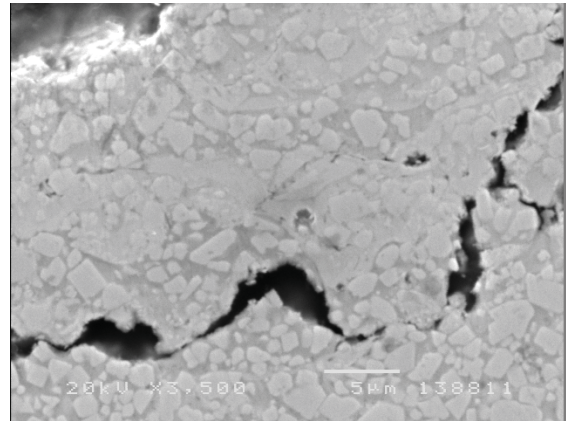


Fig.4.45 b. Detall d'una de les zones esquerdades on s'aprecien els carburs i l'esquerda.

L'estudi tribològic del recobrint es resumeix en la taula 4-XIV en el que s'obtenen novament valors de coeficient de fricció propis de materials amb valors elevats de duresa.

Taula 4-XIV. Resum de l'estudi tribològic del recobrint WC-Ni

| Coef Fricció (5N) | | Coef Abrasió (mm ³ /N.m) | Microduresa Vickers |
|-------------------|-------|-------------------------------------|---------------------|
| 25° | 400° | | |
| 0,337 | 0,445 | 9,63·10 ⁻⁵ | 975 |

L'elevat coeficient d'abrasió és degut a la fàcil descohesió de la fase ceràmica observada durant el procés de preparació de la mostra, fa que les pèrdues en un procés d'abrasió siguin importants.

IV-2.8 Publicació sobre els resultats del capítol

A) ARTICLE I: “Erosion Corrosion properties of HVOF coatings for Municipal Solid Waste Incinerator protection”. J.M. Guilemany, M.Torrell, J.R. Miguel; Corrosion Engineering Science & Technology (2007)

a.1 Resum de l'article

L'article mostra una comparativa entre el recobriment Inco-625 i el FeCrAl. Aquests dos sistemes són aquells que varen mostrar, en els assaigs *in-situ*, el millor i el pitjor comportament. La comparativa pretén mostrar les diferències en els assaigs realitzats a l'interior de la IRSU, així com presentar i contrastar l'avaluació accelerada, pels assaigs E-C, en laboratori. Es presenten també assaigs de corrosió estàtica sobre materials massics que permeten assignar, els problemes de resistència del FeCrAl, a les deficiències de la composició i no a l'estructura del recobriment. Paral·lelament es presenta la caracterització tribològica i de microduresa Vickers dels recobriments estudiats, aportant valors de resistència a l'erosió i abrasió.

L'article conclou, gràcies als resultats presentats, com els estudis de laboratori poden ser extrapolats per a determinar, d'una forma accelerada, el comportament en planta dels recobriments utilitzats. La localització de diferents zones d'atac, erosió i corrosió, en els tubs del bescanviador protegits aporta un estudi més detallat dels fenòmens de degradació a l'interior de la incineradora. Per altra banda es confirma que el recobriment base Níquel projectat a partir de HVOF-fil, presenta una millor resistència als processos estudiats. Aquesta tendència es confirma amb els estudis amb materials massics. Es detecta, tant en recobriments com en materials massics, la presència de NiO i Cr₂O₃ com a fases principals generades pels processos de corrosió originats en l'interior de la IRSU.

Article I:

Erosion Corrosion properties of HVOF coatings for Municipal Solid Waste Incinerator
protection.

J.M. Guilemany, M.Torrell, J.R. Miguel
Corrosion Engineering Science & Technology

Erosion corrosion properties of HVOF coatings for municipal solid waste incinerator protection

J. M. Guilemany, M. Torrell* and J. R. Miguel

Municipal solid waste incinerators (MSWI) usually have erosion–corrosion (EC) problems. A possible solution for the damage caused by EC processes in the heat exchanger zone has been found in thermal spray coatings with Ni based and Fe based high velocity oxygen fuel (HVOF) coatings showing promising results. High velocity oxygen fuel coatings generally have a low porosity and good adherence. These properties help to prevent damage to exchanger tubes. In the present paper Ni and Fe alloys were compared under different laboratory tests and in service inside a MSWI heat exchanger. Coatings were also characterised by standardised tribological and microhardness tests. A eutectic mixture of KCl–ZnCl₂ found on the boiler ashes was used as a corrosion agent in the laboratory tests. Scanning electron microscopy (SEM) images of sprayed coating structures before and after the tests were compared. Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis and X-ray diffraction (XRD) were used to characterise the coatings and corrosion products. Studies on bulk materials with similar composition help to understand some steps in the corrosion processes that take place during incineration. It is concluded that the low level of protection provided by Fe based alloy HVOF coating in these conditions may be attributed to the role of non-protective chromium oxides, and the good behaviour of Ni based alloy HVOF coating may be attributed to the formation of more protective Ni, Mo and Nb oxides.

Keywords: HVOF, Erosion–corrosion resistance, Coating, Protection, Incineration, Waste, Ni based alloys

Introduction

Waste incineration is one of the best solutions for large amounts of municipal waste. Incineration has a lower impact than other alternatives such as dumping and produces electrical energy using steam turbines. However, the advantages of this kind of plant can be minimised by degradation problems. Erosion and corrosion (EC) caused by flue gas takes place in different parts of the boilers. The composition of flue gas and the amount of ash can affect the abrasiveness and corrosiveness of the boiler environment.¹ Aspiration of this flue gas drives gases and ashes to the exchange zone. Damage to the exchanger tubes is one of the main problems of municipal solid waste incinerator (MSWI) plants. Ashes are composed of different agents, and one of the most aggressive that has been identified is the eutectic mixture of chloride salts (KCl–ZnCl₂).^{2–6} This mixture and other compounds, such as NaCl, K₂SO₄ cause damage to pipes through the inertial transport mechanism. This process includes both the impact and the adhesion of melted salts, producing both erosion and

corrosion processes. One way to solve this problem is to cover the steel tubes with high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spray coatings.^{7–9} The HVOF coatings under optimised spray parameters present low porosity, homogeneous structure and good adherence to the substrate.^{10–12} All of these are properties that help to resist the degradation caused by the EC process.^{1,4,9,10,13–15}

Two different alloys have been studied as feedstock material. The present study reproduces tests designed in the Thermal Spray Centre for EC processes in Ni based and Fe based alloys. Erosion–corrosion and static corrosion tests are accelerated tests that make it possible to evaluate and compare the behaviour of coatings inside the boiler. The *in situ* test evaluates samples that spent 1 year inside the boiler under actual exposure conditions. Comparison between *in situ* and laboratory results shows that laboratory tests can suitably evaluate the coatings for this specific kind of application. On this basis, Ni based alloy coatings have been chosen as the best material.

Experimental method

Materials

Tested coatings were obtained using a wire high voltage terminal (HVT) gun. The composition of materials is

Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, C/ Martí Franqués n1, 08028, Barcelona, Spain

*Corresponding author, email mtorrell@ub.edu

© 2008 Institute of Materials, Minerals and Mining
Published by Maney on behalf of the Institute
Received 4 December 2006; accepted 24 June 2007
DOI 10.1179/174327807X234651

detailed in Table 1. Feedstock materials were sprayed onto steel exchanger tubes and on coupons to be used to compare in service and laboratory results. Sprayed steel tubes were welded inside the exchanger for the *in situ* test. The steel used as a substrate was an AISI 1055.

The spray conditions of each material are shown in Table 2. Substrates were cleaned with acetone in an ultrasonic bath before spraying and grit blasted with corundum at 5-6 bar in order to obtain a roughness of $R_a \geq 5 \mu\text{m}$. The coated pipes were welded inside the MSWI plant after coating and left in service for one year inside the boiler.

Sprayed coating structures were studied using scanning electron microscopy (SEM) JEOL 5310 with a Röntec energy dispersive spectroscopy (EDS) analyser. Bulk materials with a similar composition of C1 alloy were tested under a static corrosion test. The same corrosion salts were used in order to clarify the protection mechanisms that take place in the Ni based alloys. The compositions of the bulk alloys are shown in Table 3.

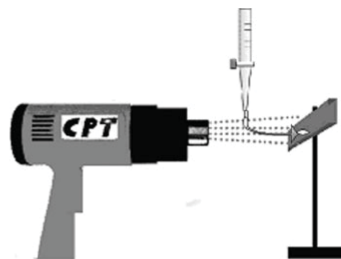
Tribological and microhardness characterisation

The tribological properties of these coatings were characterised by two standardised wear tests. The ball on disc test (ASTM G99-90) was used to evaluate the friction coefficient and the rubber wheel test (ASTM G65-91 D) was used to evaluate the abrasive coefficient.

The ball on disc test was carried out using a CM4 ball-on-disc instrument at 25 and 400°C with a relative humidity below 20% and WC-Co balls as counterparts. The linear sliding speed was 0.11 m s^{-1} and 1000 m was the accumulated sliding distance with 5 N of load applied. The rubber wheel test was carried out using a CM4 RW instrument applying 50 N of load with a flow of silica of $295 \pm 2 \text{ g min}^{-1}$. The rubber wheel velocity was 139 rev min^{-1} . Vickers microhardness was measured using Matsuzawa MX T- α equipment. A minimum of 20 measurements per cross-section for each coating were carried out in order to find their mean microhardness (ASTM E 384-99).

Erosion-corrosion test

The EC device consists of one blowpipe of hot air at 650°C. This device was designed in the CPT laboratory. It was used to propel one drop of the aqueous solution of 0.05 M eutectic mixture KCl-ZnCl₂ (52:48 wt-%) to the substrate. This mixture of salts has already been described as one of the main causes of corrosion in the bibliography^{2,16} and has also been identified by EDS in the ashes of the incinerator. The temperature of the hot air is enough to evaporate the water of the solution, keeping the molten salt on the surface of the sample.^{2,5} This device simulates the flue gas impacting the tubes. The test runs for 12 h, spraying 1 L salt solution. The device scheme is detailed in Fig. 1. The evaluation after the test is based on the loss of thickness of the coating; the analysis of the possible phases was carried out with SEM and EDS. Polished dry cross-sections of the



1 Scheme of EC device

samples were prepared to avoid dissolution of the possible phases by corrosion mechanisms.¹⁶

In situ test

Heat interchanger pipes sprayed under the same conditions as the laboratory samples were welded inside the boiler. These pipes were in service for one year and then cut and examined. Cross-sections were prepared for the metallographic study. Corrosion products were characterised by SEM-EDS. The cylindrical shape of the tube and its position in front of the flue gas flow creates two zones affected by two different forms of degradation. The erosion zone is on the sides of the tube and the corrosion zone is the frontal part of tube. Both zones are indicated in Fig. 2 and were studied independently.

Static corrosion test

The static corrosion test was carried out on bulk materials in order to clarify mechanisms produced in the heat interchanger. The test was carried out by covering the bulk material surface with the eutectic mixture of chloride salts (KCl/ZnCl₂ is 52:48 wt-%). There were 60 mg cm^{-2} salts spread on the surface of the samples.¹⁶ Covered samples were left in the furnace for 120, 240 and 360 h at 400°C. The result of this test was evaluated for loss of weight and analysis of corrosion products using Siemens D5000 XRD ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA).

Table 2 Spray process condition

| | O ₂ , psi | Air, psi | C ₃ H ₆ , psi | Flame | |
|----|----------------------|----------|-------------------------------------|---------------|--------------|
| | | | | stoichiometry | Distance, mm |
| C1 | 80 | 75 | 75 | 2.7 | 125 |
| C2 | 80 | 75 | 70 | 2.8 | 125 |

Table 3 Composition of bulk materials, wt-%

| | Ni | Cr | Fe | Mo | Nb | Co | Si | Mn | Al | Ti | C |
|---------|-------|-----|-------|------|------|----|-----|------|-----|-----|-------|
| B1 Bal. | 20-23 | 5 | 8-10 | 3-15 | 4-15 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.1 |
| B2 Bal. | 22-24 | 1.5 | 15-16 | 5 | - | - | 0.3 | 0.10 | 0.5 | 0.4 | 0.001 |

Table 1 Composition of sprayed materials, wt-%

| | Morphology | Ni | Fe | Cr | Mo | Al | Nb | Ti | Mn | Si | C | W |
|----|--------------|------|------|------|-----|------|------|-------|------|------|-------|---|
| C1 | FeCrAl Wire | - | Bal. | 21.1 | - | 0.13 | - | - | 0.13 | 0.25 | 0.025 | - |
| C2 | Inco625 Wire | Bal. | 5 | 21.2 | 8.3 | 5.2 | 1.21 | 0.012 | - | - | - | - |

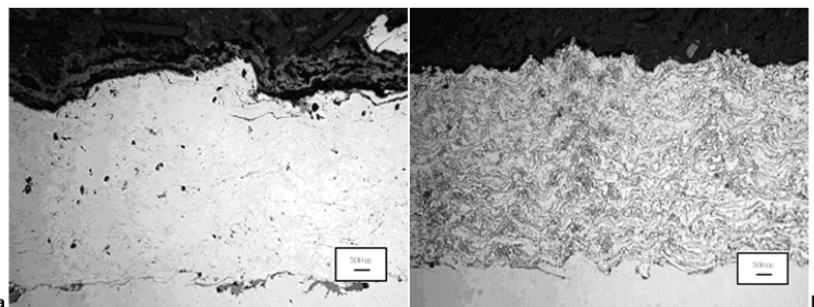


2 Scheme of different parts of pipe

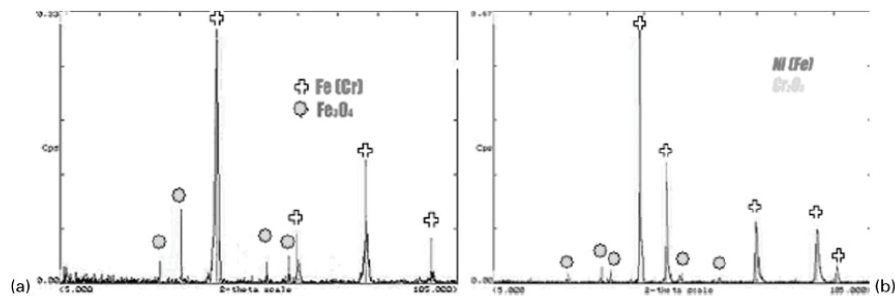
Results and discussion

Materials

The microstructures of the sprayed coatings are shown in Fig. 3. Figure 3a shows that C1 has some porosity but a homogeneous and continuous thickness (Fig. 3b), whereas the C2 microstructure shows typical oxidation layers produced during the spray process with



3 Structure of a C1 MO and b C2 MO

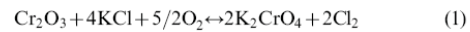


4 X-ray diffraction of a C1 as sprayed and b C2 as sprayed

Table 4 Wear and microhardness results

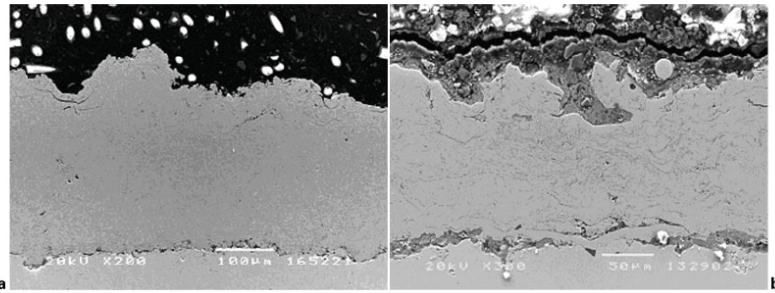
| ASTM G99-90 | ASTM G65-91 D | ASTM E 384-99 |
|---------------|----------------|--|
| μ , 25 °C | μ , 400 °C | Kab, mm ³ N ⁻¹ m ⁻¹ |
| | | HV (200 gf) |
| C1 0.668 | 0.525 | 8.150E ⁻⁵ |
| C2 0.682 | 0.680 | 1.035E ⁻⁴ |
| | | 192 ± 28 |
| | | 284 ± 32 |

propylene.¹⁷ The XRD of the two materials sprayed was also carried out (Fig. 4). Results obtained showed the oxidation of the feedstock materials produced during the spray process.¹⁸ Non-protective iron oxides in the sample C1 were found. Chromium oxide (Cr₂O₃) was found on C2 ($\Delta_f G^\circ = -1058.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁹ and can be protective in some environments; in Cl containing environments, however, it was transformed into mixed oxides, losing compactness and allowing the penetration of chlorides (equation (1)).^{5,18,20} However, combined Ni, Mo, Nb and Cr oxides form protective layers against such environments



Tribological and microhardness characterisation

The results for wear resistance and Vickers microhardness are shown in Table 4. The abrasive resistance and friction wear are relatively similar for both. These kinds of materials present an adhesive mechanism on the ball-on-disk tests at room temperature. At 400 °C, all of them show lower values than at room temperature. This can be due to the presence of oxides that lubricate the friction surface, facilitating the adhesive friction mechanism. The iron based coating has lower Vickers



5 Coating *a* before and *b* after test

microhardness value than the nickel based one, as expected. The abrasion coefficient of the two alloys can assure their resistance inside the boiler, especially on the lateral erosion zone. Results obtained for coating characterisation show that morphology is more significant for erosion and abrasion resistance than coating composition or hardness.¹

Erosion–corrosion test

Erosion–corrosion resistance tests are analysed in terms of loss of material expressed by loss of thickness. Evolution of the C1 can be observed in Fig. 5. The C1 coating surface has been severely attacked by the chloride salts, significantly decreasing its thickness. There is corrosion at the coating/substrate interface due to the penetration of salts through the coating edge. The loss of thickness is $\sim 33.0 \mu\text{m}$; the coating presents the thickness of $87.6 \pm 8.7 \mu\text{m}$ before the test and $54.6 \pm 9.5 \mu\text{m}$ after the test.

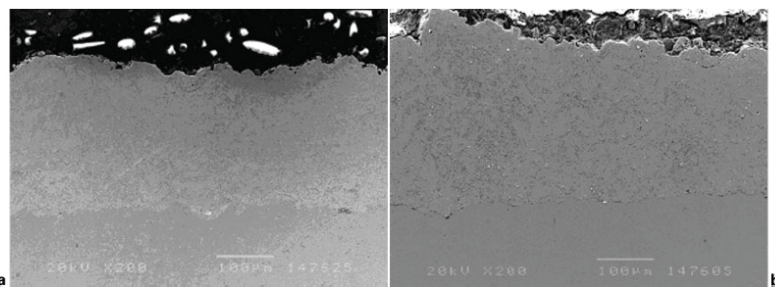
The evolution of coating C2, before and after the EC test, is shown in Fig. 6. The micrographs show that there are few changes in the coating microstructure after the EC test. The decrease in the coating thickness is only $\sim 6 \mu\text{m}$: $296.7 \pm 5.8 \mu\text{m}$ before the test and $290.8 \pm 7.2 \mu\text{m}$ after the test. One reason for this resistance is the growth of NiO ($\Delta_r G^\circ = -430 \text{ kJ mol}^{-1}$), which is a covalent oxide with a good resistance to corrosion at high temperature even in chloride environments. Composition of C2, based on Ni and Cr, with amounts of Mo and Nb as alloying elements, improve its resistance as compared to C1. Chromium oxides also have a protective role but, as shown in C1, it is not necessarily sufficient. No alloy is indefinitely immune to corrosion at elevated temperatures.⁸ The chloride attack

on both alloys took place through the more active zones such as splat boundaries, some of which showed cracks after tests, producing decohesion and causing loss of thickness.²¹ Particles next to the cracks suffer an easy depletion with the help of erosion mechanisms, leading to the loss of thickness of coatings. This is a typical EC mechanism for HVOF coatings due to the anisotropy produced by the spray process itself.^{22,23}

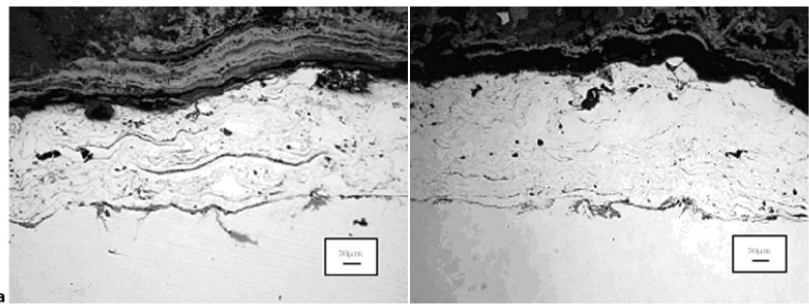
In situ test

The surface of the C1 tube suffered significant damage after one year of service. In cross-sectional images of the C1 tube (Fig. 7) it is clearly observed that the coating surface has been subject to strong corrosion processes. The interconnected porosity allows the penetration of the electrolyte into the substrate, forming oxides inside the coating, as shown in Fig. 7a: dark thin parallel layers.⁴ Moreover, a thick oxide layer on the top of the coating surface can be observed. These oxides are a mixture of Fe and Cr oxides that have been left behind by the corrosion front as oxidation products. They cannot stop the new corrosion agents, and corrosion penetrates the coating.

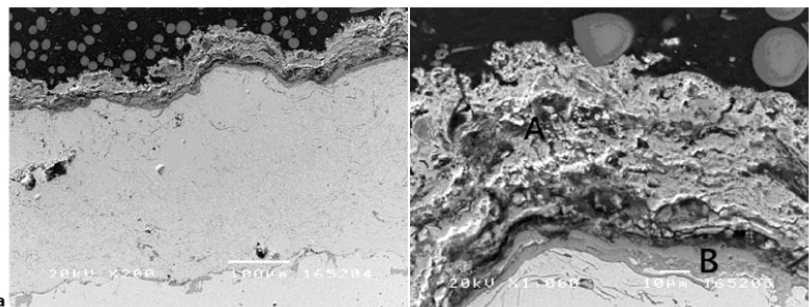
After one year of service, the frontal part of the tube (corrosion zone) and the lateral zone (erosion zone) present the thickness of 198 ± 9.8 and $214.8 \pm 10.6 \mu\text{m}$ respectively, so the loss of thickness is $66 \mu\text{m}$ for the corrosion zone and $50 \mu\text{m}$ for the erosion zone. The corrosion zones studied by SEM are shown in Fig. 8, where the corrosive attack can be seen to have been more active in this type of coating. Two different oxide zones can be distinguished: a porous layer and a compact layer directly under the coating, which might act as a protective layer stopping the advance of the



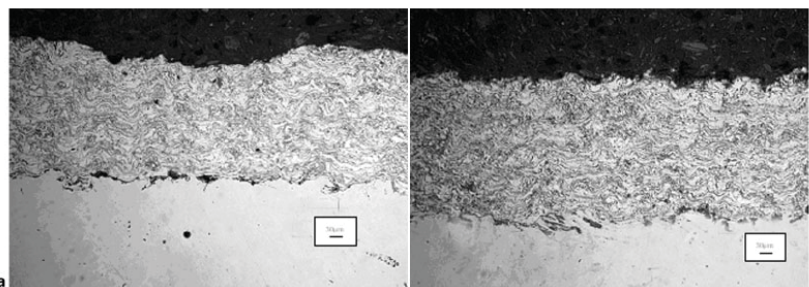
6 Coating *a* before and *b* after test



7 a frontal and b lateral cross-section of tube



8 cross-section of sample and b detail of cross-section after test



9 a frontal and b lateral cross-section of tube

upper layer. The values of EDS microanalysis are shown in Table 5; the layer richest in Fe (A) is more porous (Fig. 8b). On the top of the unaltered coating surface, a Cr rich layer can be observed. This layer is compact and protective but not sufficiently so as to stop the advance of corrosion agents (B). The composition of oxide layers is complex in both cases, and alternate layers of chromium oxides are not protective.²

Micrographs of cross-sections of the C2 coated tube (Fig. 9) show no appreciable changes after one year in service. The corrosion zone shows a loss of thickness of 17.0 μm, and the erosion zone 9.0 μm from the

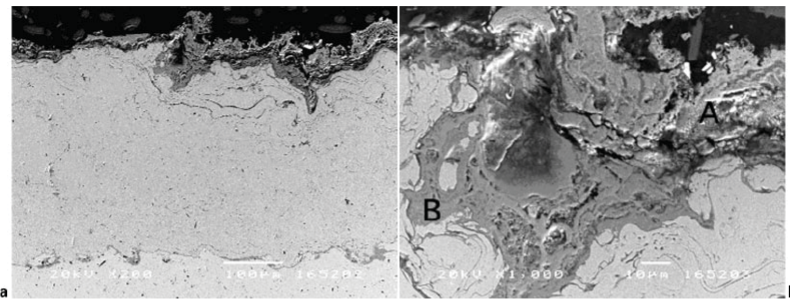
164.2 ± 9.8 μm of the original thickness. This tube shows good resistance compared with the MSWI environments, and the thickness differences are close to the standard deviation of the measurements. Loss of thickness can be explained by the transformation of chromium protective layers into volatile species through their reactions with chlorides.^{24,25}

A detail of the transversal section of the degradation zone is shown in Fig. 10 where there is some corrosion penetration, but it is stopped by protective oxide layers. Microanalyses of different phases that have been found in the oxidation zone are detailed on Table 6, and spectra have been shown in Fig. 11. This shows that the compact layer, containing Ni, Mo and Nb, is not penetrated by chlorides. The amount of Cr and O are similar in both layers.

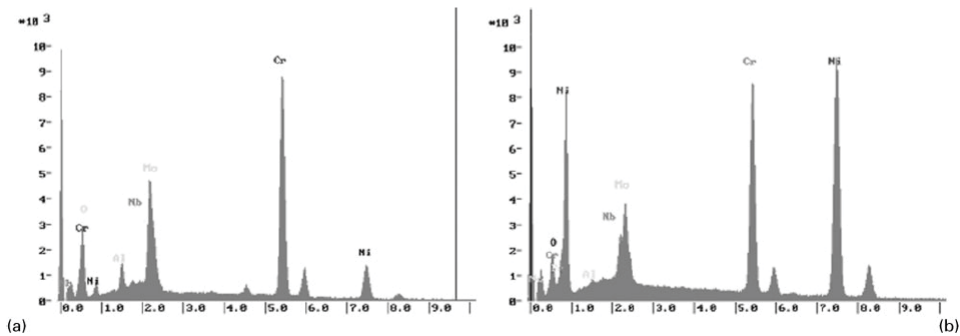
Figure 12 shows elemental maps of Cr, O and Cl in the cross-section of the C2 samples. It can be seen that chromium and oxygen are present in all of the coating in

Table 5 Results of EDS microanalysis, wt-%

| | Fe | O | Cr | Al | Cl | K | Zn |
|---|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| A | 53.42 | 28.69 | 10.43 | 2.59 | 0.45 | 0.56 | 3.86 |
| B | 35.98 | 27.74 | 27.66 | 4.82 | 0.78 | 0.79 | 2.21 |



10 a cross-section of C2 sample and b detail of C2 cross-section after test

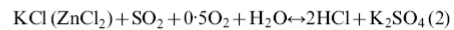


11 Energy dispersive spectroscopy spectra of a phase A and b phase B of C1

similar proportions but that they are more concentrated on the surface due to the formation of oxide layers caused by the oxidation processes, and on the interface between substrate and coating due to the spraying process. Chloride concentrated on the surface shows the protective role of the coating that has not allowed its penetration. The SEM images and EDS microanalysis of C2 coating show the formation of the phase called B, rich in Ni, Mo and Nb, which is able to stop corrosion. Phase A, formed by the combination Ni, Cr and Al oxides, with a low proportion of Ni, cannot stop the advance of the electrolyte. This behaviour is due to the formation of CrCl_3 ($\Delta_r G^\circ = -486 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁹ at low oxygen pressures. Some studies have demonstrated that the solubility of Cr_2O_3 in chlorine environment is much greater than that of the Fe and Ni oxides.^{8,26} The partial pressures estimated in the bibliography are approximately $p\text{O}_2 = 10^{-23}$ and $p\text{Cl}_2 = 10^{-17}$.²⁷

Both alloys show some loss of thickness and evidence of oxide formation, in the mechanism called active oxidation, which consists of two steps. The first is the reaction between metal and Cl_2 (equations (2)–(4)) or similar reactions between chlorides and steam in presence of oxygen. This Cl_2 reacts with the metals, more easily with Cr and Fe than with Ni, to produce

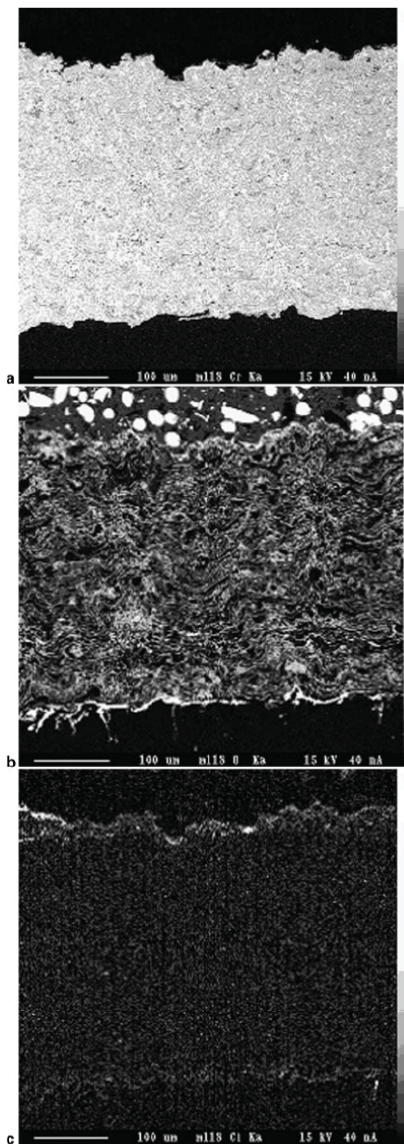
chlorides. The second step is the reaction of these chlorides, which are transformed into the corresponding oxides (equation (5)).^{4,5,28} These oxides, especially Fe_2O_3 , ($\Delta_r G^\circ = -742 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁹ are not protective because they present a porous morphology, so passivation does not take place. The isolation layers of C2 are rich in Ni, Nb and Mo oxides that have been created on the splat boundaries during the spray process^{29,30}



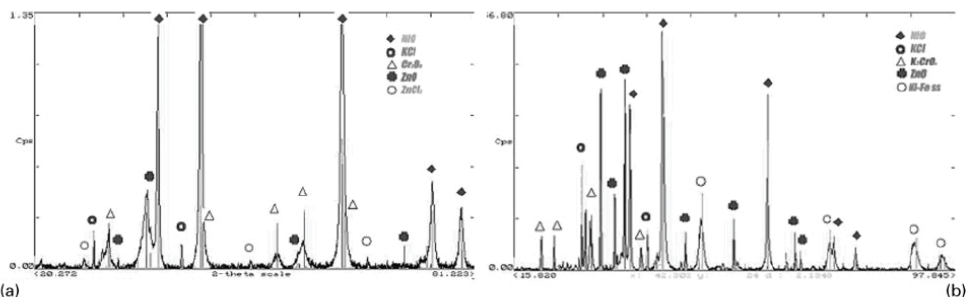
The chromium oxide layer is brittle and vulnerable to the chlorine environment. Moreover this reactivity leads to loss of thickness due to the lower pressures of oxygen found in deeper zones of the coating. When the reaction of chromium oxide takes place, it leads to the depletion of the stable oxide upper layers.^{2,26} Depletion and oxide formation of other alloying elements leave Fe and Cr on the surface, which does not generate passivation layers.^{16,26,31} However, a Ni matrix with Cr, Mo and Nb forms a good coating that is more able to protect the steel tubes against this kind of environment although there are problems. Mo and Nb in the composition of the matrix solid solution increases resistance to the electrolyte. C2 shows the best corrosion resistance in the *in situ* and laboratory tests.

Table 6 EDS microanalysis, wt-%

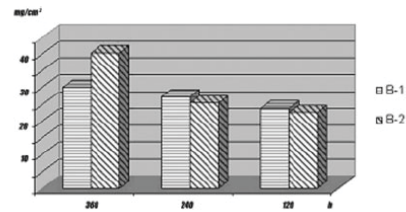
| | Cr | Ni | O | Al | Nb | Mo |
|---|-------|-------|-------|------|------|------|
| A | 26.78 | 7.07 | 52.69 | 4.72 | 8.74 | – |
| B | 28.74 | 18.97 | 45.66 | 0.32 | 3.12 | 3.20 |



12 Map of a Cr, b O and c Cl portion in C2 cross-section sample



13 X-ray diffraction scan of corrosion products of a B1 and b material after 360 h



14 Mass loss of bulk materials B1 and B2 under static corrosion test

Table 7 Values of mass losses for B1 and B2

| Time, h | Mass loss, mg cm ⁻² | |
|---------|--------------------------------|------|
| | B1 | B2 |
| 360 | 30.0 | 40.3 |
| 240 | 27.4 | 25.5 |
| 120 | 23.7 | 22.4 |

Static corrosion tests

The static corrosion tests were carried out on bulk materials in order to analyse the corrosion products generated inside the incinerator. The aim of these studies was to confirm the presence of the phases detected by EDS for the *in situ* tests. The XRD profiles of the corrosion products obtained after 360 h under static corrosion tests are detailed in Fig. 13a and b for B1 and B2 alloys respectively. The major phase is NiO in both cases.

Chromium oxides are also found in both cases, although in B2, where they have been transformed into potassium chromate, the protection is not so effective. Other phases, such as ZnO or chlorides, do not have protective roles. Figure 14 and Table 7 show the weight percentage variation after 120, 240 and 360 h of testing under melted salts. The behaviour of both alloys is very similar at 120 and 240 h but for 360 h the B2 sample shows higher values of mass loss.

Conclusions

1. The HVOF coatings show the requirements for a good solution to the degradation problems on steel exchanger pipes in MSWI plants.
2. Owing to its composition, the Fe based alloy coating (C1) is not effective in protecting exchanger tubes against the chloride environment of the MSWI boiler.

3. Chromium oxide layers do not play a passivation role against MSWI environments because they can be transformed into non-protective species with the help of chlorides.

4. The Ni based alloy coating (C2) shows good EC resistance in laboratory and in plant (*in situ*) tests.

5. In static corrosion tests, B1 is more effective than B2 against corrosion mechanisms produced by the chlorine environment.

6. Tests on bulk materials confirm the presence of protective oxides such as NiO or Cr₂O₃ and the importance of alloying elements such as Nb.

7. Reproducibility of the accelerated tests in the laboratory of the best performing coatings has been confirmed by comparison between *in situ* and laboratory tests.

Acknowledgements

M. Torrell would like to thank the Thermal Spray Center (University of Barcelona) as well as the Generalitat de Catalunya for project 2005 DSGR 00310 and Ministerio de Educación y Ciencia for project MAT2000-0418-P4-03. The authors would like to especially acknowledge the help of T.M. Comas S.A. on the spraying processes and to thank the SIRUSA incineration plant for their cooperation in the present work.

References

1. B.-Q. Wang: *Wear*, 1995, **188**, (1–2), 40–48.
2. Y. S. Li, Y. Niu and W. T. Wu: *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **A345**, 64–71.
3. Y. L. Nava, Y. S. Zhang, M. Takemoto and R. A. Rapp: *Corros. Sci.*, 1996, **52**, 680–689.
4. M. A. Uusitalo, P. M. J. Vuoristo and T. A. Mäntylä: *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **A346**, 168–177.
5. M. A. Uusitalo, P. M. J. Vuoristo and T. A. Mäntylä: *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 1311–1331.
6. H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen and L. L. Baxter: *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2000, **26**, 283–298.
7. W.-M. Zhao, Y. Wang, L.-X. Dong, K.-Y. Wu and J. Xue: *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **190**, (2–3), 293–298.
8. T. S. Sidhu, S. Prakash and R. D. Agrawal: *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **198**, (1–3), 441–446.
9. T. S. Sidhu, S. Prakash and R. D. Agrawal: *Thin Solid Films*, 2006, **515**, 95–105.
10. A. Boudi, M. S. J. Hashmi and B. S. Yilbas: *J. Mater. Process. Technol.*, 2006, **173**, 44–520.
11. N. Kahraman and B. Gülenç: *Mater. Des.*, 2002, **23**, 721–725.
12. J. M. Guilemany, J. Nutting and V. Sobolev: 'Theory, structure-property relationships and applications'; 2004, Leeds, Maney.
13. M. A. Uusitalo, P. M. J. Vuoristo and T. A. Mäntylä: *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **346**, 275–285.
14. K. Yamada, Y. Tomono, J. Morimoto, Y. Sasaki and A. Ohmari: *Vacuum*, 2002, **65**, 535–540.
15. 'ASM handbook', Vol. 13B, 422–441; 2005, Materials Park, OH, ASM International.
16. Y. S. Li and M. Spiegel: *Corros. Sci.*, 2004, **46**, (8), 2009–2023.
17. H. Y. Al-Fadhli, J. Stokes, M. S. J. Hashmi and B. S. Yilbas: *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, 5782–5788.
18. D. Zhang, S. J. Harris and D. G. Mc Cartney: *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **A344**, 45–56.
19. D. R. Lide: 'Handbook of chemistry and physics', '87 edn; 2007, London, T&F Group.
20. D. Deb, S. R. Iyer and V. M. Radhakrishnan: *Mater. Lett.*, 1996, **29**, 19–23.
21. H. J. Grabke, E. Reese and M. Spiegel: *Corros. Sci.*, 1995, **37**, 1023–1043.
22. M. G. Hocking: *Surf. Coat. Technol.*, 1993, **62**, 460–466.
23. B. G. Mellor: 'Surface coatings for protection against wear'; 2006, Abington, Cambridge, Butthead.
24. 'ASM handbook', Vol. 13B, 428–441; 2000, Ohio, Materials Information Society.
25. T. S. Sidhu, S. Prakash and R. D. Agrawal: *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **198**, 441–446.
26. V. Shankar, K. B. Sankara Rao and S. L. Mannan: *J. Nucl. Mater.*, 2001, **288**, 222–232.
27. M. A. Uusitalo, P. M. J. Vuoristo and T. A. Mäntylä: *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **161**, (2–3), 275–285.
28. A. Zhas, M. Spiegel and H. J. Grabke: *Corros. Sci.*, 2000, **42**, 1093–1122.
29. T. S. Sidhu, R. D. Agrawal and S. Prakash: *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**, (3–4), 1602–1612.
30. M. Uusitalo: 'High temperature corrosion and erosion-corrosion of coatings in chlorine containing environments', Tampere University of Technology, Tampere, Finland, 2003.
31. Y. S. Li, M. Spiegel and S. Shimada: *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **93**, 217–223.

IV-2.9 Conclusions parcials

Mitjançant els resultats obtinguts pels recobriments estudiats en la investigació, tant en planta com al laboratori s'extreuen les conclusions següents:

1. L'estudi de les condicions en plantes IRSU ha permès el disseny d'assaigs que permeten l'avaluació del comportament dels recobriments en servei de forma accelerada.
2. L'atac amb mesclures de sals clorades a temperatures al voltant de 450°C és suficientment destructiu per a mostrar pèrdues importants d'espessor fins i tot en els recobriments que mostren més resistència.

En relació als recobriments d'aliatges base Níquel:

3. Els materials d'aliatges base Níquel mostren un comportament excepcional de resistència a les demandes sol·licitades per l'aplicació final. La seva aplicació aporta, en el pitjor dels casos, un augment mitjà per sobre de les 100.000 hores (més de 10 anys) en la vida en servei del tub.
4. El sistema Inconel 625 mostra, una vegada avaluats de forma global els resultats de laboratori i *in-situ*, la protecció més fiable pels tubs de bescanviador.
5. Les pèrdues d'espessor mostrades pel sistema Inconel 625 són de 17 µm/any en la zona de corrosió i de 9 µm/any en la zona d'erosió. Aquestes pèrdues del 10% anual asseguren una vida mínima en servei de 100.000 hores.
6. NiCrBSi mostra baixes pèrdues d'espessor en planta, però problemes de penetració de clorurs en els estudis realitzats al laboratori provocats per una estructura poc compacte. Alguns dels tubs mostren problemes de resistència en les últimes etapes de l'estudi *in-situ*.
7. El sistema NiCrBSi mostra pèrdues d'espessor de 12 µm/any en la zona de corrosió i un manteniment de l'espessor en la zona d'erosió. Aquestes

pèrdues del 7% anual asseguruen una vida mínima en servei de 120.000 hores.

8. El NiCrMoFeW presenta també una molt bona resistència tot i l'estructura de partícules fredes.
9. Mostra pèrdues d'espessor de 27 µm/any en la zona de corrosió i valors 30 µm/any en la zona d'erosió. Aquestes pèrdues del 6% anual asseguruen una vida mínima en servei de 130.000 hores.

En relació als recobriments d'aliatges base Ferro:

10. Els materials base Ferro mostren, en tots els casos estudiats, problemes greus de resistència a l'oxidació, tant en planta com al laboratori. Els processos d'oxidació activa s'esdevenen en els recobriments de la mateixa manera que s'esdevenen en els tubs d'acer al carboni. Les probes *in-situ* del sistema FeCrAl mostren una resistència 4 vegades menor de la mostrada pel Inco-625.
11. El sistema FeCrAl mostra el pitjor dels comportaments, tant en planta com en laboratori, degut als processos d'oxidació activa que pateix en superfície la composició rica en Ferro, i que provoquen una degradació ràpida i catalitzada del mateix.
12. El sistema austenític AISI-316L, tot i mostrar millor resistència que el FeCrAl, no presenta una resistència suficient per protegir el bescanviador. Els resultats en planta mostren la baixa eficiència del recobriment.
13. El sistema d'acer martensític AISI-420 ha mostrat els mateixos problemes dels aliatges base Fe.

En relació als recobriments d'aliatges base Cobalt:

14. El sistema CoNiCrAlY presenta bona resistència en planta, però una estructura porosa i poc compacte en les mostres estudiades al laboratori, que afavoreix la seva degradació per penetració dels agents corrosius.

En relació als recobriments d'aliatges Cermets:

15. 'aplicació de materials cermets d'elevada resistència al desgast i bones propietats a corrosió no ha donat bons resultats degut a l'aparició d'esquerdes que han descohesionat el material.
16. El sistema $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ mostra una gran resistència a la corrosió ja que la matriu es manté inalterada en tots els assaigs, però presenta múltiples esquerdes que arrenquen el material.
17. El sistema $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-FeCr}$ no presenta cap resistència a la degradació. La fallada s'esdevé, de forma severa, mitjançant mecanismes de corrosió degut a la base ferro. La fragilitat d'aquest recobriment és menor degut a la major presència de fase metàl·lica degut a la morfologia tubular del material de partida.
18. El sistema WC-Ni d'elevada duresa i fragilitat pateix, com cap altre, els mecanismes d'aparició d'esquerdes i descohesió.

A la vista d'aquestes conclusions es decideixen tres nous sistemes representatius i amb possibilitats de protegir a escala industrial un bescanviador de IRSU, així com de millorar els resultats obtinguts. Els sistemes escollits són:

- **D-1005:** Pols de projecció HVOF amb la mateixa composició base que el sistema Inco-625. El millor dels sistemes base Níquel estudiats.
- **C-6119:** Pols de projecció HVOF amb composició equivalent al sistema NiCrMoFeW . És un material base Níquel però amb un millor potencial per a les propietats d'erosió i desgast.
- **D-1003:** Pols de projecció HVOF amb composició de AISI-316L. Tot i els mals resultats obtinguts es vol millorar els resultats d'un material àmpliament utilitzat industrialment i de baix cost. La seva composició base Ferro permetrà tenir la comparació amb els base Níquel així com estudiar els mecanismes d'oxidació activa.

IV-1.10. Bibliografia

- ¹ V. Shankar, K. Bhanu Sankara Rao, S.L. Mannan. "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy" *Journal of Nuclear Materials* 288 (2001) 22-232.
- ² Y. Kawahara "High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment" *Corrosion Science* 44 (2002) 223-245.
- ³ M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. "High temperature corrosion of coatings and boilers steel below chlorine-containing salt deposits". *Corrosion Science* 46 (2004) 1311-1331.
- ⁴ D. Zhang, S. J. Harris, D. G. McCartney. "Microstructure formation and corrosion behaviour in HVOF-sprayed Inconel 625 coatings". *Materials science and engineering*. A344 (2003) 45-56.
- ⁵ Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York; 2003, ISBN 0-306-47292-9
- ⁶ W. Zhao, Y Wang, L. Dong, K. Wu, J. Xue. "Corrosion mechanisms of NiCrBSi coatings deposited by HVOF". *Surface & Coatings Technology* (2004)
- ⁷ J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino "Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different process" *Tribology International* 36 (2003)181-187.
- ⁸ Ching-Ho Che, IngJia Chiou. "Distribution of chloride ion in MSWI bottom ash and de-chlorination performance". *Journal of Hazardous Materials* (2007).
- ⁹ T. Ishitsuka, K. Nose "Stability of protective oxide films in waste incineration environment – Solubility measurements of oxides in molten chlorides". *Corrosion Science* 44 (2002) 247-263.
- ¹⁰ C.H.Lee, K.O. Mon "Effects of the heat treatment on the microstructure and properties of HVOF-sprayed Ni-Cr-W-Mo-B alloy coatings" *Surface & Coatings Technology* 132 (2000) 49-57.
- ¹¹ H.J. Grabke, M. Spiegel, A. Zhas "Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys".
- ¹² H.P. Nielsen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, L.L. Baxter. "The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers". *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000) 283.
- ¹³ B.P. Mohanty, D.A. Shores. "Role of chlorides in hot corrosion of cast Fe-Cr-Ni alloy. Part I: Experimental studies". *Corrosion Science* (2004).

- ¹⁴ A. Zajs, M. Spiegel, H.J. Grabke. "Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C". Corrosion Science 42 (2000) 1093-1122.
- ¹⁵ A. Ruh, M. Spiegel. "Thermodynamic and Kinetic consideration on the corrosion of Fe, Ni and Cr beneath a molten KCl-ZnCl₂ mixture". Corrosion Science 48 (2006) 679-695.
- ¹⁶ M.J. Mcnallan, W.W. Liang, S.H. Kim, C.T. Kang. "High temperature corrosion" R.A. Rapp. NACE (1983) p 316.
- ¹⁷ Y.S. Li, M. Spiegel "Models describing the degradation of FeAl and NiAl alloys induced by KCl-ZnCl₂ melt at 400-450°C". Corrosion Science (2004).
- ¹⁸ Y. S. Li, Y. Niu and W. T. Wu "Accelerated corrosion of pure Fe, Ni, Cr and several Fe-based alloys induced by ZnCl₂-KCl at 450 °C in oxidizing environment" Materials Science and Engineering A 345, 1-2 (2003) 64-71
- ¹⁹ H.J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel. "The effects of chlorides, hydrogen chloride and sulphur dioxide in the oxidation of steels below deposits". Corrosion Science 37 (1995) 1023.
- ²⁰ P. Dearnley, G. Aldrich-Smith "Corrosion-wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels" Wear 256 (2004) 491-499.
- ²¹ A. Ul-Hamid, A.I. Mohammed, S.S. Al-Jaroudi, H.M. Tawancy and N.M. Abbas "Evolution of oxide scale on a Ni-Mo-Cr alloy at 900 °C" Materials Characterization, V 58, 1,(2007), 13-23
- ²² L. Zhao, M. Parco, E. Lugscheider. "High velocity oxy fuel spraying of a NiCoCrAlY alloy" Surface & Coatings Technology. 179 (2003) 272-278.
- ²³ L. Zhao, E. Lugscheider. "High velocity oxy fuel spraying of a NiCoCrAlY and an intermetallic Ni-Al-TaCr alloy" Surface & Coatings Technology. 179 (2003) 272-278.
- ²⁴ D. Xie, Y. Xiong, F. Wang "Effect of an enamel coating on the oxidation and hot corrosion behaviour of an HVOF-sprayed Co-Ni-Cr-Al-Y coating. Oxidation of Metals 59 (2003) 503-516.
- ²⁵ B.Q. Wang "Effect of alkali chlorides on erosion-corrosion of cooled mild steel and Cr₃C₂-NiCr coating." Wear 199 (1996) 268-274.
- ²⁶ D. Toma, W. Brandl, G. Marginean "Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermets coatings" Surface and Coatings Technology 138 (2001) 149-158.

- ²⁷ J.M. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado, A.V. Benedetti, F. Climent "Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr₃C₂-NiCr coatings" . Surface and Coatings Technology 153 (2002) 107-113
- ²⁸ M.H. Staia, T. Valente, C. Bartuli, D.B. Lewis, C.P. Constable "Part I: Characterization of Cr₃C₂-25%NiCr reactive plasma sprayed coatings produced at different pressures" Surface & Coatings Technology. 146-147 (2001) 553-562.
- ²⁹ L.Bilurbina, F. Liesa, J.I. Iribarren "Corrosión y protección" Ed. UPC (2003).
- ³⁰ Y. Kawahara." Application of high temperature corrosion-resistant materials and coatings under severe corrosive environment in waste-to-energy boilers". JTTEE 5(16) (2006) 202-213.
- ³¹ C.R.C. Lima, J. Nin, J.M. Guilemany "Evaluation of residual stresses of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats using the MLRM" Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5963-5972.
- ³² J.M Guilemany, J. Nutting, J.R. Miguel and Z. Dong "Microstructure characterization of WC-Ni coatings obtained by HVOF thermal spraying" Scripta Metallurgica et Materialia, 33 (1995) 55-61.
- ³³ J.P. Tu, M.S. Liu, Z.Y. Mao "Erosion resistance of Ni-WC self-fluxing alloy coating at high temperature". Wear 209 (1997) 43-48.

IV-3 Estudi comparatiu i detallat dels sistemes òptims: D-1005, C-6119, D-1003

IV-3.1 Estudi comparatiu i detallat del sistema D-1005

El sistema D-1005 (i el seu homòleg Inco625 projectat per fil) han mostrat globalment els millors resultats durant tota la investigació. L'exposició i discussió dels resultats obtinguts es poden trobar en els articles internacionals presentats en l'apartat **IV-3.1.4**: "*Study of the HVOF Ni-based coatings corrosion resistance applied onMunicipal Solid Waste Incinerators*" J.M. Guilemany, M. Torrell, J.R. Miguel; *Journal of Thermal Spray Technology*; i "*Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos*". J.M. Guilemany, M. Torrell, S. Dosta, J.R. Miguel; *Revista de Metalurgia CENIM*. Aquests presenten, tant resultats de caracterització, propietats físiques i de tribologia, com valors de resistència a la corrosió i degradació. Alguns d'aquests resultats es troben recollits en els següents apartats de la memòria per tal de completar, aprofundir o simplement facilitar el seguiment d'algunes de les discussions.

IV-3.1.1 Matèries Primeres

El sistema anomenat D-1005 és un aliatge austenític, la composició del qual ha estat descrita anteriorment. La matriu de Níquel, així com el seus continguts en Crom, Molibdè i Niobi, fan de la seva composició, una bona opció per a la resistència a la corrosió. Els baixos continguts en Ferro contribueixen a augmentar les possibilitats de resistència sota condicions de la IRSU, tant *in-situ*, com en els assaigs que reproduïxen les condicions, per a la seva avaluació al laboratori.

El material d'alimentació, amb el que s'han generat els recobriments, ha estat la pols Diamalloy 1005. Aquesta pols presenta una distribució granulomètrica

teòrica de $-45+11$. En la figura 4.46 es mostren els resultats obtinguts, mitjançant les tècniques de difracció laser, per a la comprovació d'aquesta distribució.

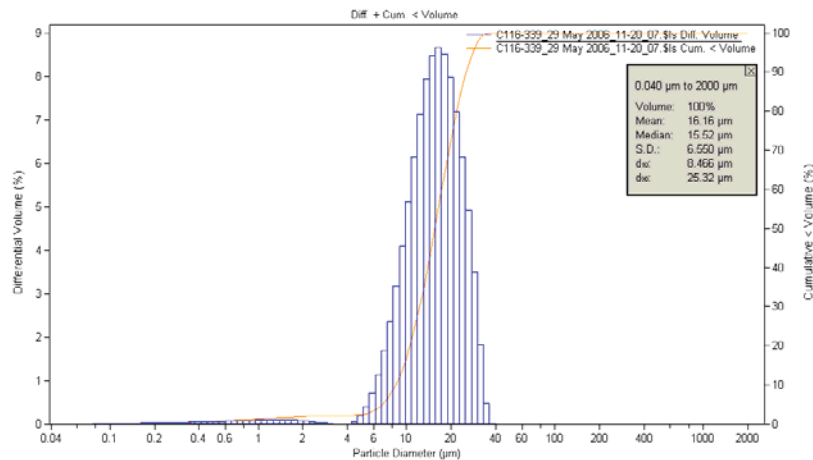


Fig. 4.46. Campana de distribució granulomètrica i taula dels valors obtinguts

Els resultats han estat confirmats amb l'estudi per SEM de la mateixa pols. Les micrografies de les figures 4.47 mostren que la mida mitjana de les partícules concorda amb els valors obtinguts en l'estudi de distribució granulomètrica i que són sensiblement menors als teòrics.

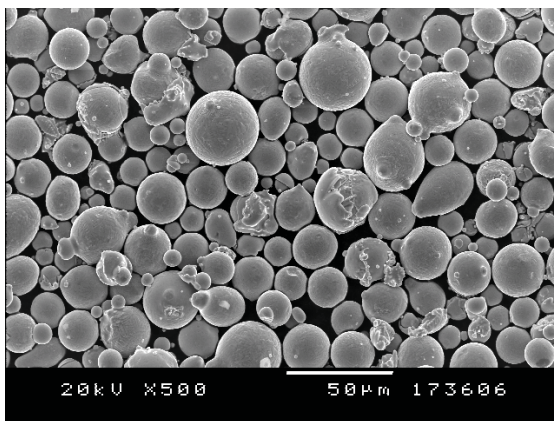


Fig. 4.47 a Superfície lliure de la pols D-1005. Observació general.

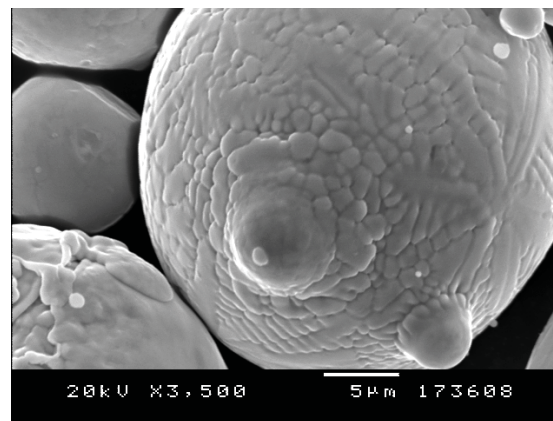


Fig. 4.47 b. Detall d'una partícula atomitzada de D-1005.

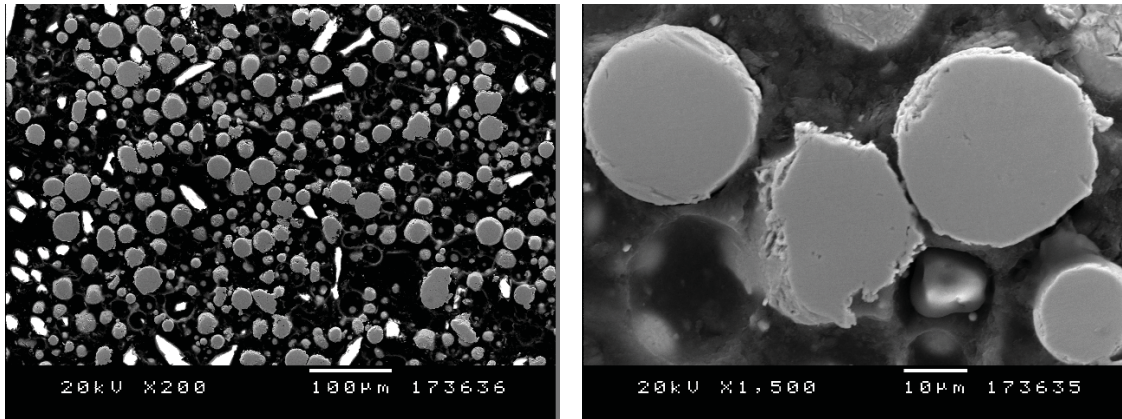


Fig. 4.47 c Secció transversal de la pols D-1005.

Fig. 4.47 d Detall de la secció transversal de les partícules de D-1005.

La morfologia observada en les imatges de SEM revela el procés d'atomitzat, amb el qual la pols ha estat conformada. El resultat final és una pols molt compacte amb una distribució de $-40+5$ centrada sobre les 16 μm . S'observa també la presència d'una ampla banda, de poca població de partícules, centrades en 1 μm de mida mitjana.

Les condicions òptimes, pel que fa a la distribució granulomètrica de la pols, per a un procés de projecció, són bandes estretes de població, ja que la uniformitat en la mida de les partícules ajuda a que les condicions òptimes de distancia, temperatura i velocitat ho siguin, a la vegada, pel màxim nombre de partícules que arriben a la superfície.

Una altra de les característiques que presenta aquesta pols, és la seva compactat, això donarà lloc a un gradient de temperatura, de la zona més exterior a la zona interior, durant la fusió de la partícula. Aquesta procés dificulta l'obtenció d'una fusió total sense aparició d'oxidació, ja que fa necessari l'augment del temps de tractament o l'energia d'aquest. Al mateix temps, l'elevada compactat de la pols afavoreix la capacitat de la flama per donar-li velocitat.

L'estudi per DRX del material de partida, que es mostra en la figura 4.48, presenta una solució sòlida austenítica equivalent a l'estructura γ -taenita (Austenita) formada per Ni-Fe. Això indica la variació del paràmetre de xarxa

d'una teòrica matriu de Níquel, com a conseqüència de la substitució d'àtoms de Níquel per elements d'aliatge [1].

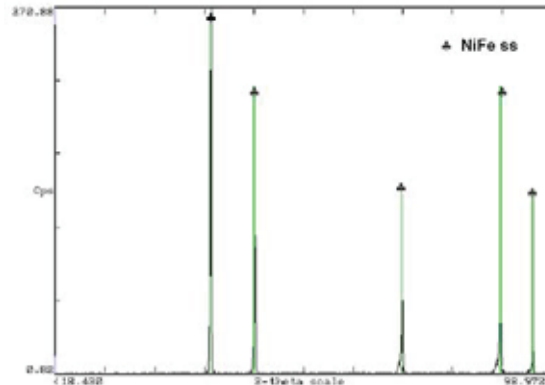


Fig.4.48 Difracció de Raig-x de la pols de partida.

IV-3.1.2 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Hidrogen com a gas combustible.

A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en recobriments H₂-D-1005

a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua d'espessor

Els recobriments optimitzats del H₂-D-1005 han estat sotmesos a diferents assaigs de corrosió. En la gràfica de la figura 4.49 es representen els espessors de recobriment a diferents temps d'assaig, tant en corrosió estàtica com per l'assaig del soplet E-C.

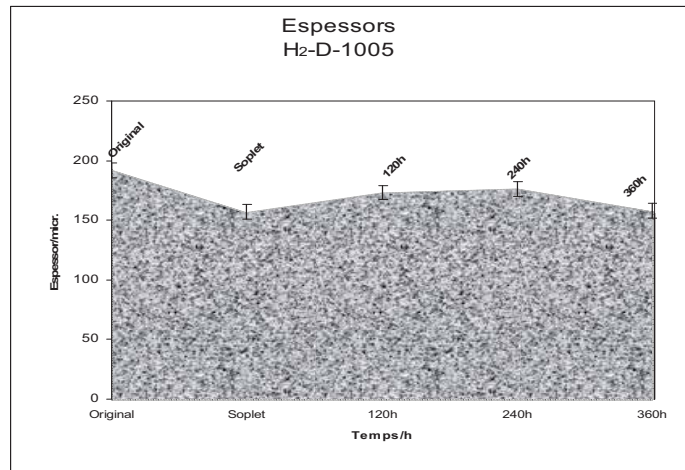


Fig.4.49. Perfil d'espessors pels assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

La gràfica 4.50 quantifica aquestes pèrdues d'espessor dels assaigs de corrosió recollits en 4.49. Es pot observar com, en aquest cas, les pèrdues de l'assaig E-C durant 12 hores són equivalents a les provocades per l'assaig a 360 hores en corrosió estàtica. Els valors de les pèrdues són considerables i segueixen un perfil de corrosió lineal amb el temps. La inversió de tendència mostrada entre 120 i 240 hores s'explica pels errors intrínsecs de mesura i la rugositat dels recobriments.

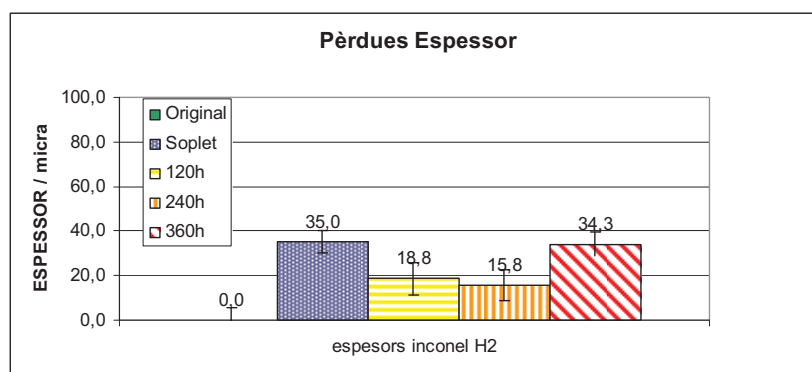


Fig.4.50. Pèrdues d'espessors en els assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

Si s'estudien les seccions transversals, recollides en les imatges de SEM, per les mostres assajades es pot veure com, el recobriment apareix alterat únicament en superfície. A 240 i 360 hores es mostra un atac localitzat en un punt de la superfície. Aquest tipus de degradació es justifica, degut a que no hi ha una

ràpida corrosió de la matriu del recobrint a causa de la seva composició. L'atac es més sever en zones on el recobrint presenta defectes que li permeten la penetració a zones més profundes del recobrint, i el decapatge de les capes superiors per oxidació d'aquestes. Els defectes, que permeten aquesta penetració, són zones d'oxidació per projecció o porositat interconnectada amb la superfície. La penetració de les sals foses o el gas seguint els camins formats per aquests defectes, i la dilatació provocada per l'oxidació d'algun dels seus components, genera un fenomen de decapat i la consegüent pèrdua d'espessor del recobrint [2, 3]. Aquest fenomen accelera el procés de degradació del recobrint, que si es produís exclusivament per l'avanç del front de corrosió seria extremadament lent. Es per això que els factors claus per a un recobrint resistent a l'aplicació que es busca són; un recobrint compacte, amb una baixa oxidació, i un baix nivell de porositat [4, 5].

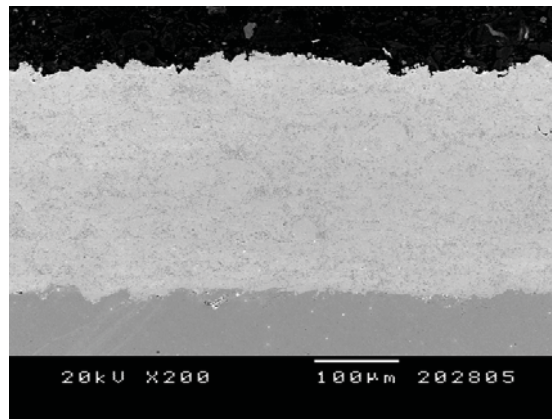


Fig.4.51 a. Revestiment original H₂-D-1005

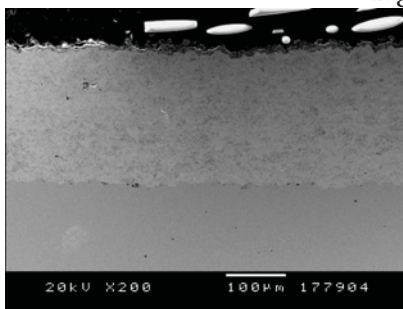


Fig.4.51 b. H₂-D-1005 després de 120h d'assaig

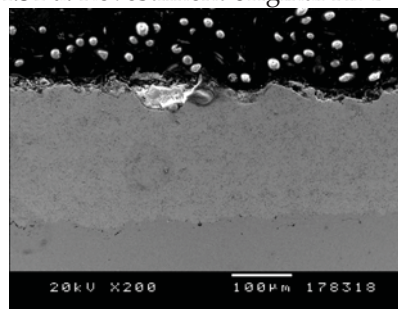


Fig.4.51 c. H₂-D-1005 després de 240h d'assaig

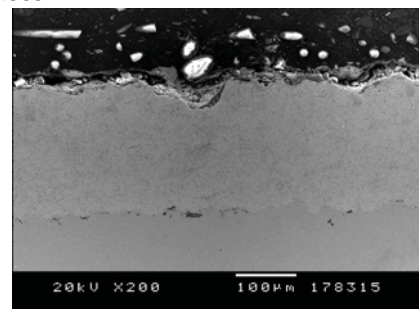


Fig.4.51 d. H₂-D-1005 després de 360h d'assaig

Si s'estudien els fenòmens esdevinguts en l'assaig del "soplet" E-C, corresponents a les imatges 4.52, s'observa que el fenomen és encara més evident, degut a que

els consecutius impactes de les sals ajuden a aquest decapat del recobriments [6,7]. Aquest mecanisme explica la rugositat superficial del recobriments degradat, i el perquè no hi ha una degradació uniforme de la superfície del recobriments.

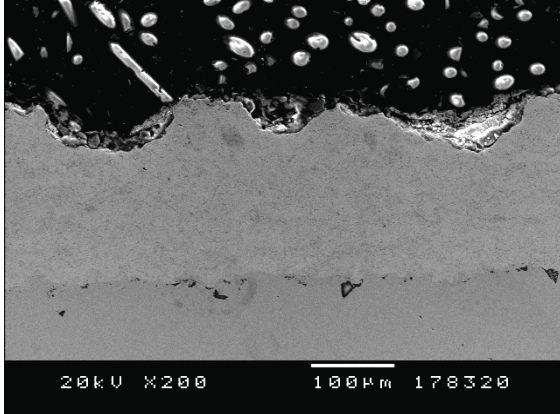


Fig. 4.52 a. Secció transversal del recobriments assajat a E-C

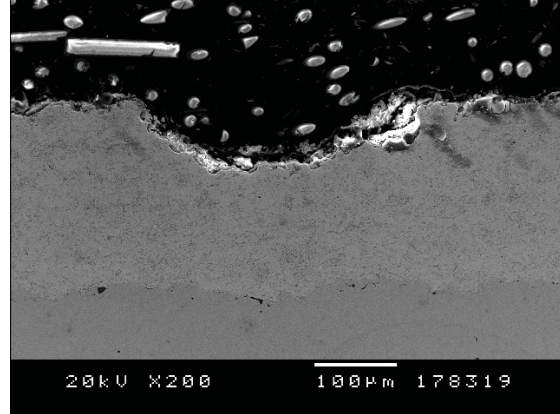


Fig.4.52 b Secció transversal del recobriments assajat a E-C

a.2 Estudis mitjançant SEM-EDS dels processos de degradació

L'estudi en superfície lliure de les mostres sotmeses a l'atac E-C revela com, en l'assaig E-C existeix l'impacte i l'adhesió de les sals foses sobre la superfície de la mostra. Les imatges de la figura 4.53 a i 4.53 b mostren les sals adherides en superfície i la seva penetració per les rugositats d'aquesta. Amb l'observació per SEM-EDS de les superfícies lliures de corrosió, es poden observar i identificar algunes de les fases formades. S'identifiquen capes de mesclades de sals, l'òxid de Zinc, així com la formació de diferents òxids de Ferro.

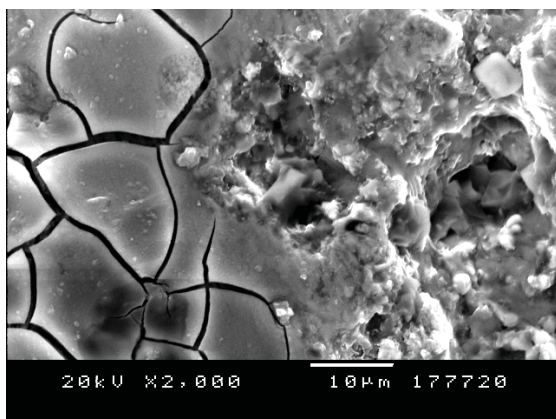


Fig. 4.53 a. Superfície lliure del recobriments assajat a E-C

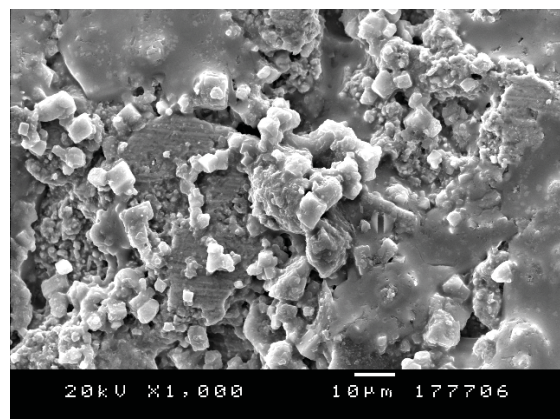


Fig.4.53 b Superfície lliure del recobriments assajat a E-C

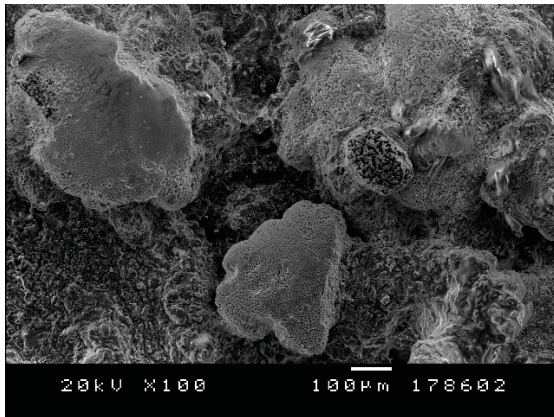


Fig. 4.53 c. Superfície lliure del recobriments de H₂-D-1005. Capes de sal i zones d'òxids porosos.

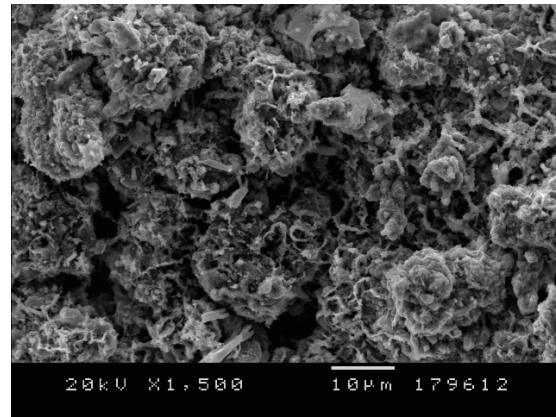


Fig. 4.53 d. Superfície lliure del recobriments de H₂-D-1005. Òxids mixtos porosos.

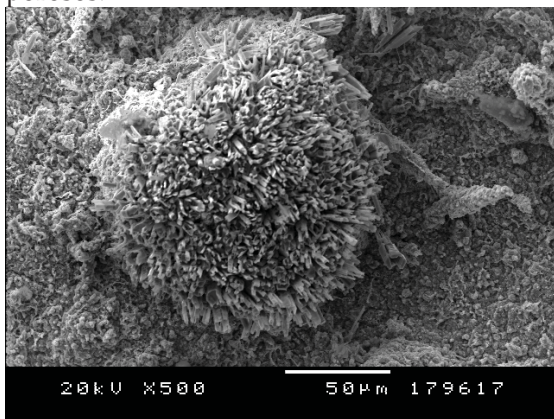


Fig. 4.53 e Partícula envoltada de l'òxid de Zinc.

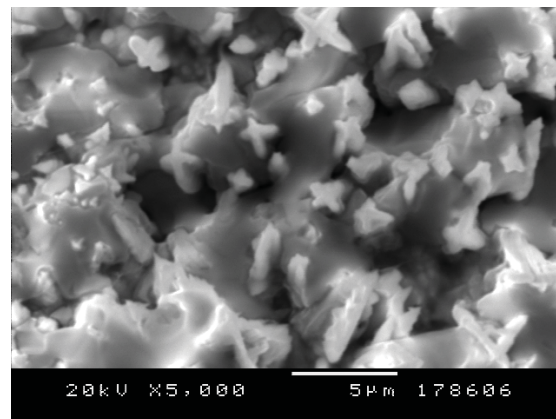


Fig. 4.53 f. Cristalls de Fe₂O₃ destacant en zona coberta per les sals.

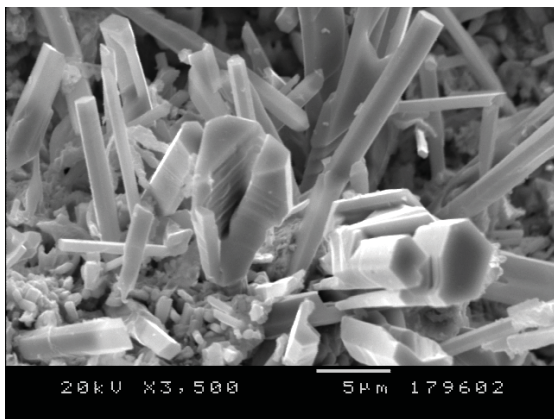


Fig. 4.53 g Detall de l'òxid de Zinc.

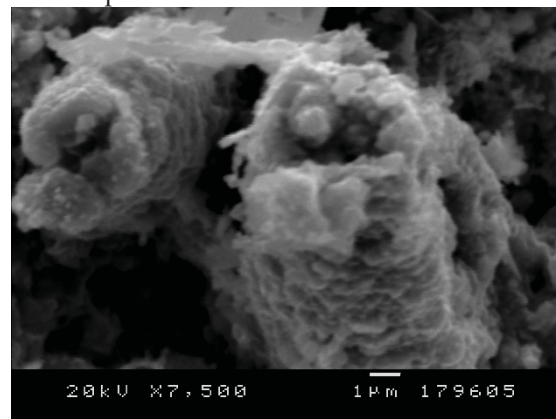


Fig. 4.58 h Estructures d'òxids mixtes presents en superfície.

Amb l'anàlisi EDS-SEM s'estudia, de forma detallada, les fases formades per l'atac dels agents corrosius mostrant la presència en superfície, tant d'òxids mixtes de Crom, Ferro, Níquel i Molibdè, així com la presència d'òxids de Zinc responsables de l'aparició de Cl₂ (g) que facilita la seva penetració pel

recobrint i la iniciació de processos de oxidació activa, poc afavorida en composicions pobres en Ferro com la del D-1005. La figura 4.54 mostra la imatge i l'anàlisi dels òxids formats en superfície. S'ha aconseguit mantenir d'alguns des òxids de corrosió dèbilment adherits en superfície després del procés de preparació metal·logràfica, en els assaigs de corrosió estàtica. La capa més adherida mostra un percentatge major de Crom en relació a la capa més porosa, més rica en clorur i Níquel.

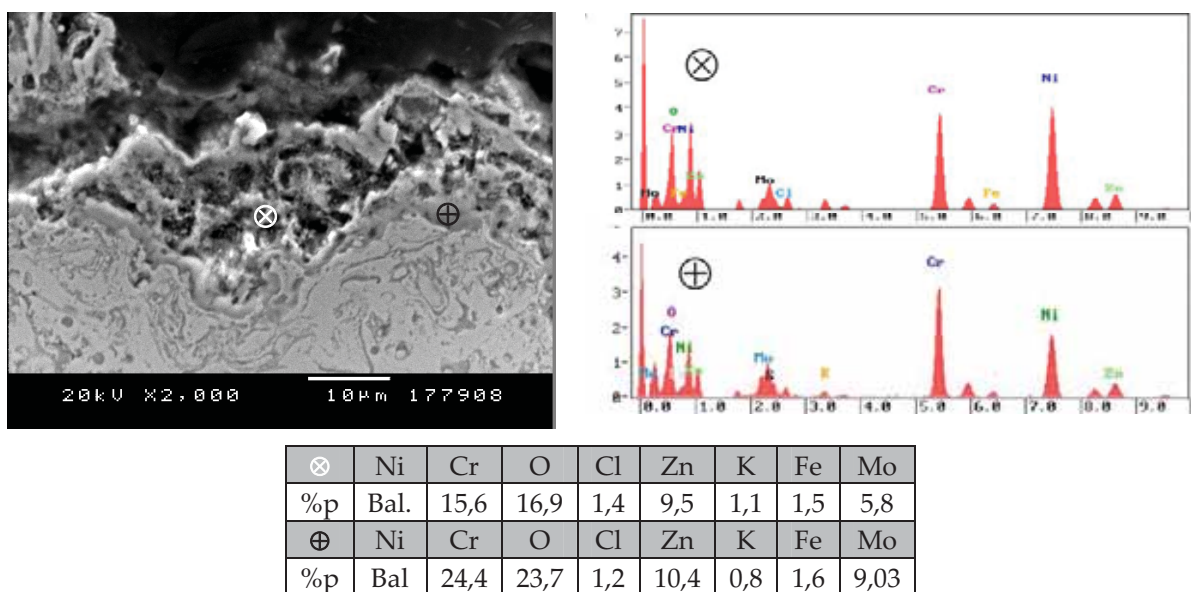


Fig. 4. 54. Imatge i anàlisi EDS de l'òxid adherit en superfície.

Les tècniques acoblades de SEM-EDS permeten l'estudi de les seccions transversals per tal d'avaluar, a part dels productes de corrosió en superfície, la possible penetració dels agents corrosius al llarg del recobrint. Les figures 4.55 mostren aquests estudis per a 120, 240 i 360 hores.

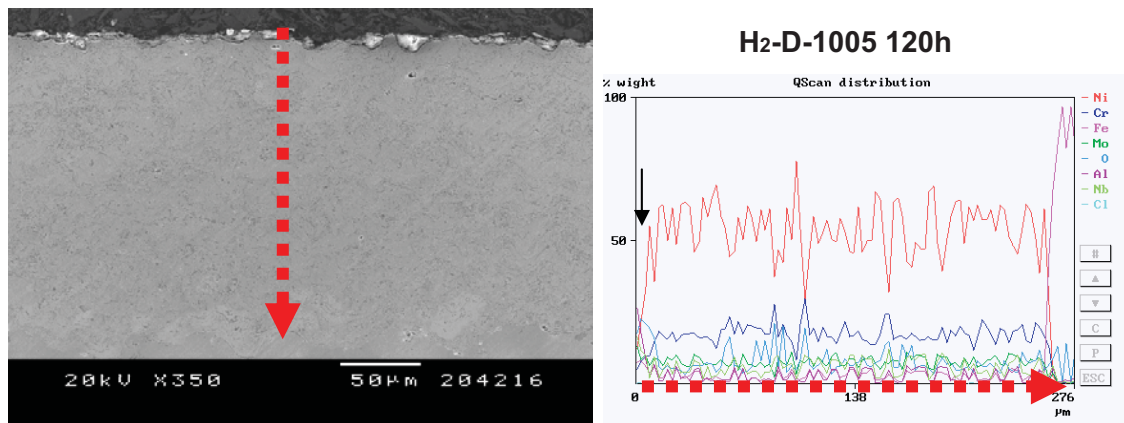


Fig.4.55 a. Perfil de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1005 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

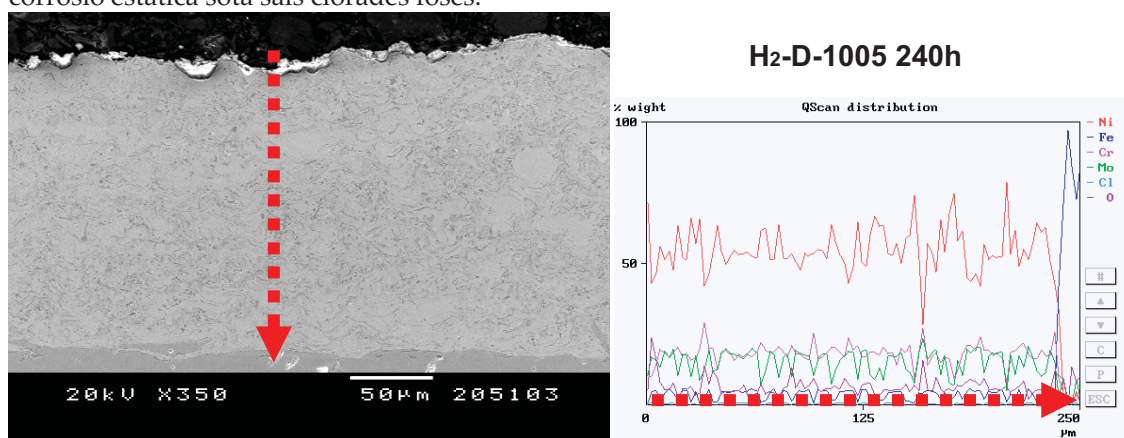


Fig.4.55 b. Perfil de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1005 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

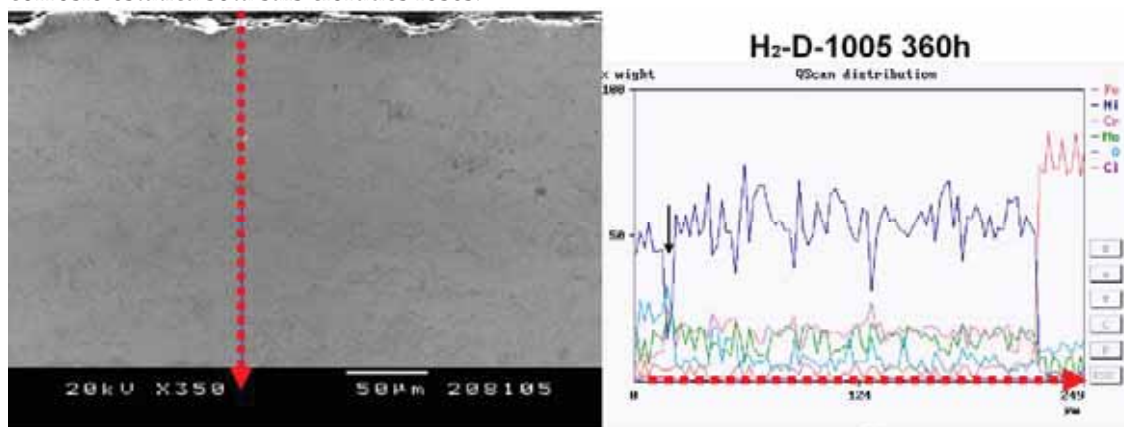


Fig.4.55 c. Perfil de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1005 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

S'observa que el front de corrosió va penetrant de forma progressiva, però sense trobar camins de porositat interconectada directes al substrat o a zones internes del recobrint. Els senyals de penetració del oxigen són molt superficials i els del clor són inexistents. Alguns dels pics d'oxigen en el si del

recobriments són deguts a òxids de projecció. Els òxids de projecció es presenten en aquest recobriments de forma molt puntual i el percentatge d'oxigen en els anàlisis no superen mai el 15 % en pes, mentre que les capes d'òxids generats com a productes de corrosió presenten percentatges d'oxigen al voltant del 30% en pes. Es pot concloure que l'estructura és compacte, i no permet la penetració localitzada dels agents corrosius, més enllà de la rugositat de les primeres capes.

a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica

Aquests resultats es veuen complementats amb l'estudi per microsonda electrònica, de les zones més superficials del recobriments. S'han obtingut mapes de distribució dels elements més representatius pels mecanismes descrits. Després de l'estudi dels mapes de concentració, mostrats en les figures 4.56, es confirma la presència de certa reactivitat del recobriments, que no es mostra absolutament inert als mecanismes de corrosió sota sals clorades, però sí que mostra una elevada resistència.

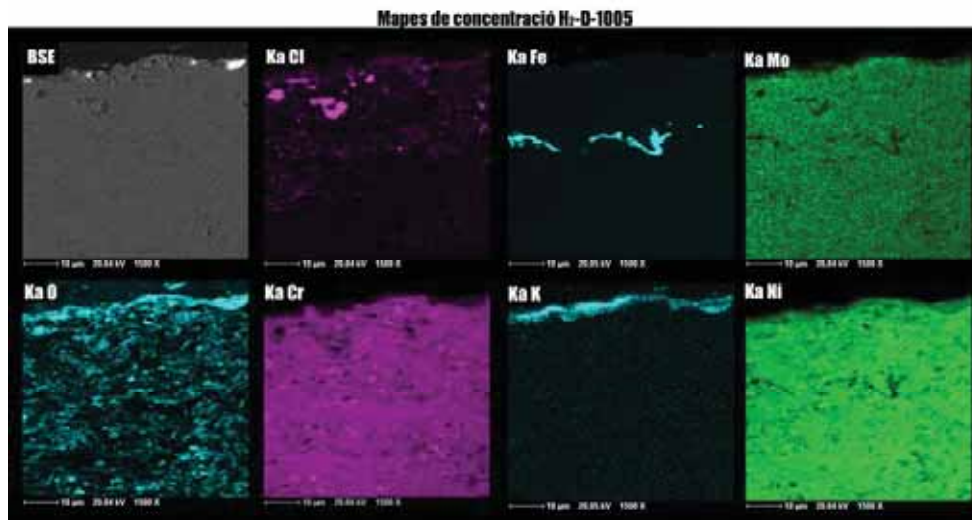


Fig.4.56 a. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1005 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

Cal destacar, dels mapes de concentració a 120 h, la presència de Clor, sense presència de Potassi, a unes 5 µm de profunditat del recobriments, i que per tant indica la presència de penetració i reactivitat dels clorur amb la matriu. Per altra

banda, la franja de Ferro a 15 μm , on s'observa dèficit d'altres elements d'aliatge, podria indicar certa oxidació de la matriu amb segregació del Ferro. Les elevades intensitats de Potassi, Oxigen i Clor en superfície reafirmen que el recobriments actua com a una bona barrera a la penetració de les sals i el seu front de corrosió. Per altra banda, la presència d'Oxigen en franges paral·leles al substrat prové de la presència d'òxids de projecció que no formen, amb la morfologia en que es presenten en aquest cas, canals porosos o de descohesió, per on els agents corrosius puguin penetrar fàcilment.

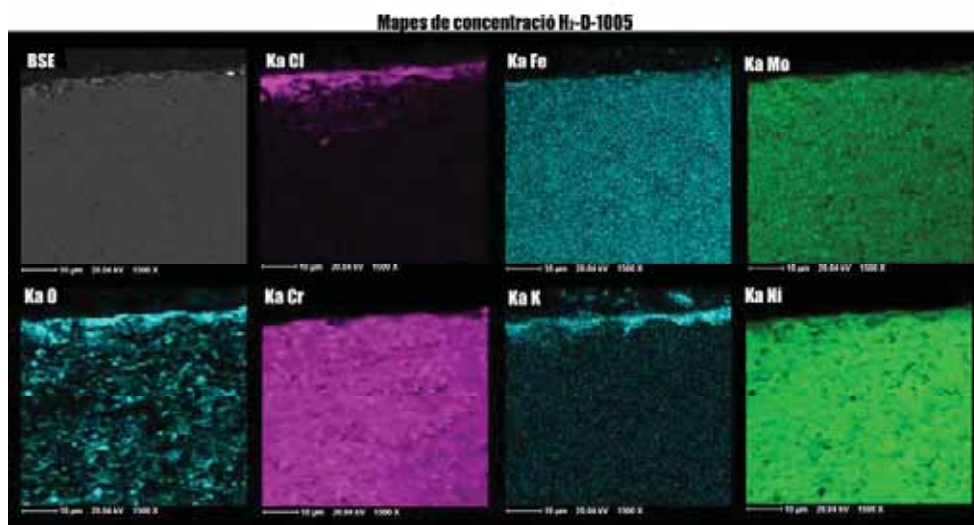


Fig.4.56 b. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1005 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

Els mapes a 240 hores mostren inicis de penetració molt puntuals, com el que es mostra del Clor a una profunditat d'unes 10 μm , mentre que les fases oxidades i les sals foses queden retingudes a la superfície. En aquestes imatges s'observa com els òxids en l'interior del recobriments, provocats pel procés de projecció, són majoritàriament de Crom ja que coincideixen els punts d'alt contrast d'Oxigen amb els de Crom i defectuosos de Níquel per segregació.

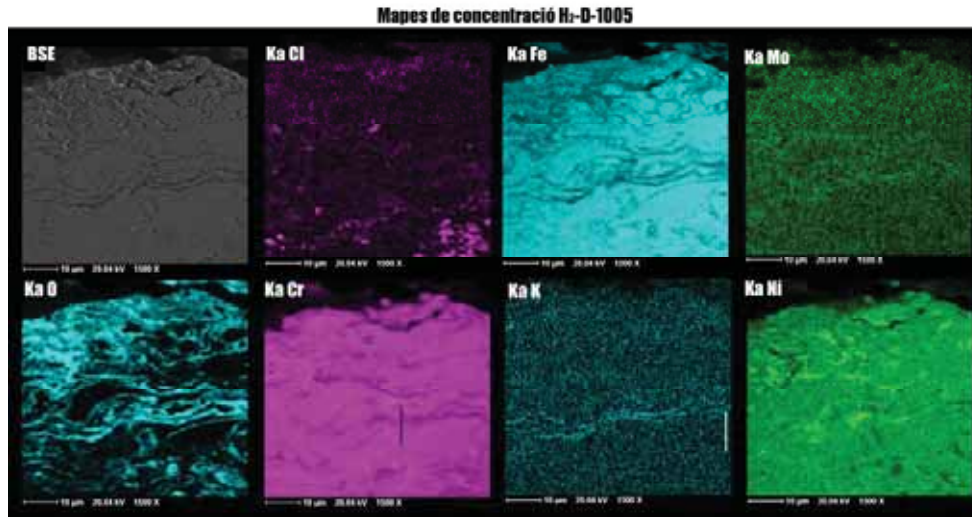


Fig.4.56 c. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1005 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

A 360 hores, l'observació de la imatge BSE, deixa veure la degradació superficial de l'estructura del recobriment. La presència de fases metàl·liques oxidades ja es pot apreciar pel contrast de l'Oxigen en la part superior esquerra, on l'altre contrast més alt és el de Crom. La presència de fases oxidades, és doncs, composta principalment per òxid de Crom. La formació del Cr₂O₃ és, termodinàmicament, molt més favorable que la formació d'òxids de Ferro i Níquel com indiquen els diagrames d'Ellingham corresponents [8]. Per altra banda, el creixement dels òxids de Níquel i Ferro és més ràpid, i aquests presenten una pitjor adherència; dos factors que fan que la seva presència en els productes de corrosió trobats en superfície sigui majoritària, i per tant, més fàcilment identificats en els estudis de DRX [9].

a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió

Els productes cristal·lins varen ser identificats mitjançant l'estudi per DRX d'aquestes superfícies. En la següent figura 4.57 es presenten difractograms representatius per a cada un dels temps d'assaig.

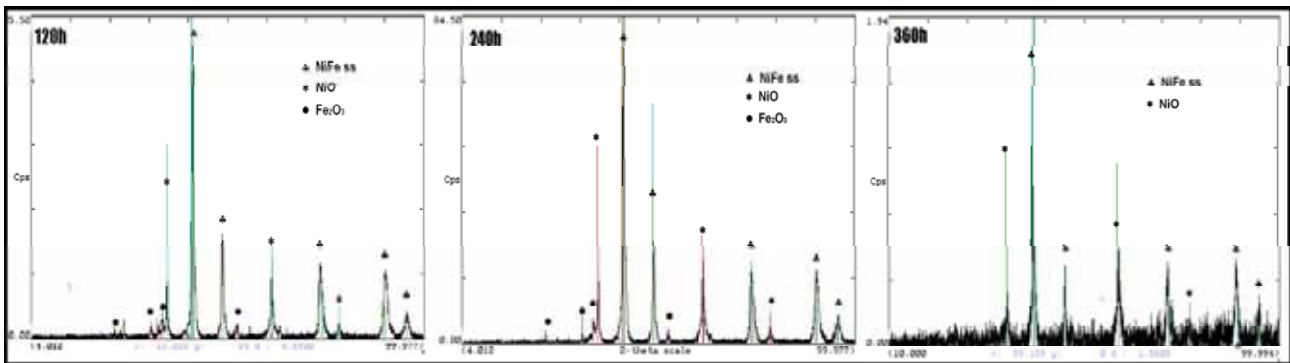


Fig.4.57 Difractogrames de DRX dels productes de corrosió obtinguts després de l'assaig de corrosió estàtica.

Es pot observar com, les fases aparegudes en les primeres hores d'assaig, es mantenen en els tres difractogrames. La baixa relació d'intensitat pic-fons, en el difractograma a 360h, dificulta la seva assignació i no es permet assegurar la presència d'hematites.

Els resultats obtinguts per a les mostres de H₂-D-1005, pel que fa als assaigs de corrosió estàtica, acoblats a termogravimetria, es discuteixen en (IV-3.1.4 i IV-3.4) i es veuen completats, seguidament en la memòria, amb el difractograma de la figura 4.58. Es confirmen els resultats de les figures 4.57, a la vegada que permet assignar els pics de dues fases originals de les sals de corrosió, detectades per EDS, com són el ZnO i el KCl.

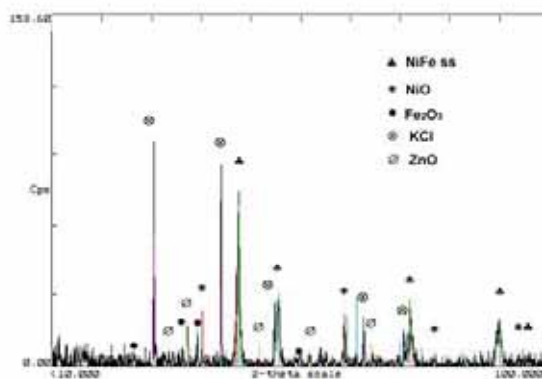


Fig.4.58. Difractograma de R-X de la mostra sotmesa a l'assaig termogravimètric.

B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en recobriments de H₂-D-1005

b.1 Anàlisis electroquímics

Els estudis electroquímics sota solucions salines donen al recobriments H₂-D-1005 una immillorable resistència. Els resultats, per a mesures de potencial en circuit obert, han estat recollits ja en els articles publicats (IV-3.1.4 i IV-3.4). Aquests resultats es veuen completats per corbes voltamperomètriques, com la que es presenta en la figura 4.59.

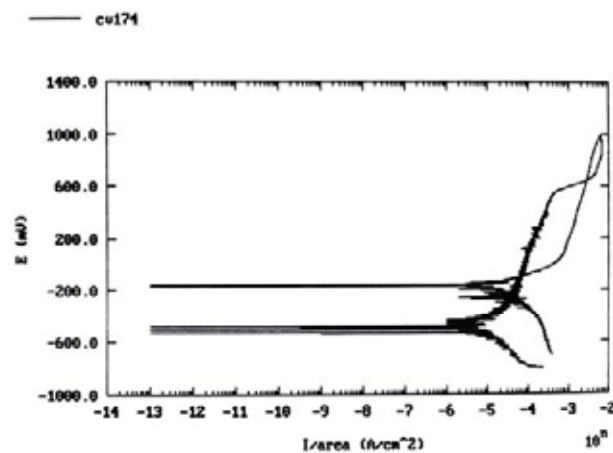


Fig.4.59. Dependència del potencial de corrosió en funció de la intensitat.

La corba voltamperomètrica presenta una histeresis positiva, s'observa que no apareix passivació i que el potencial de repassivació ($\approx 550\text{eV}$) és molt menor que el E_{oc} . Sota aquests condicions es podria donar un problema de corrosió per picadures a majors temps d'atac. Per a descartar l'aparició d'aquest fenomen, que podria malmetre la funció protectora del recobriments, es varen realitzar altres estudis de corrosió sota solucions salines ^[10].

b.2 Resistència a solucions salines concentrades

L'assaig normalitzat de boira salina va ser una de les proves realitzades en aquest camp. Els resultats es varen estudiar cronològicament mitjançant l'observació superficial. La figura 4.60 mostra l'evolució de la superfície al llarg del temps, i com aquesta s'ha mantingut inalterada durant les 1500 hores d'assaig.

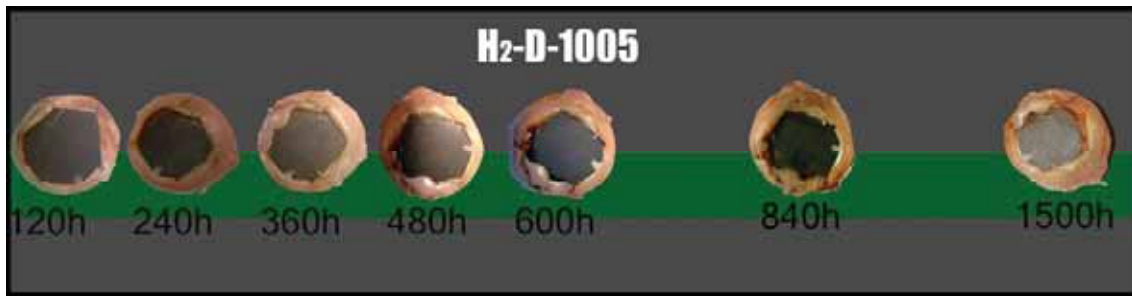


Fig. 4.60. Observació superficial de les mostres de H₂-D-1005 en boira salina.

En la mateixa línia d'assaigs es varen realitzar probes de resistència a la corrosió a temperatura per dissolucions salines concentrades. Els resultats es presenten també en funció del temps. La figura 4.61 mostra les comprovacions de l'aspecte superficial de la mostra al llarg de 600 hores. Mentre que les superfícies d'aquestes mostres han estat estudiades, després de l'assaig, amb lupa binocular i microscopia ESEM.

| H ₂ -D-1005 | Hores | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
|--------------------------|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 5%NaCl | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 5%ZnCl ₂ :KCl | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

Fig. 4.61. Seguiment de l'estat superficial de les mostres de H₂-D-1005 en corrosió sota dissolució salina en calent.

La figura 4.62, mostra la imatge de lupa binocular, representativa de com s'ha avaluat la superfície durant l'assaig de corrosió sota solució salina al 5% NaCl. En les imatges de les figures 4.63 a i 4.63 b s'observen algunes de les estructures formades com a conseqüència del procés de corrosió. Tot i que aparentment les mostres no s'han corroït, s'hi observa la presència d'òxids rics en Níquel així com partícules en superfície de pols de projecció, que s'han mantingut inalterades, mentre al seu voltant el recobriments comença a degradar-se. S'observa aquí també com la cinètica del procés de degradació ve regulada per aquests camins de penetració al voltant de les partícules de pols.



Fig. 4.62. Superfície avaluada per lupa binocular després de l'assaig de corrosió sota solucions salines.

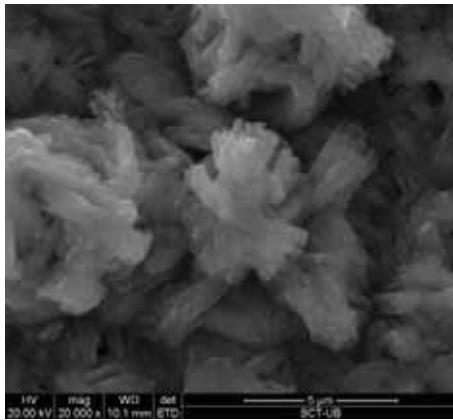


Fig. 4.63 a. Formació d'òxids de Níquel a partir dels clorurs.

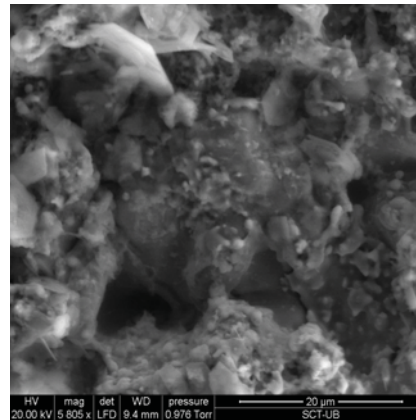


Fig. 4.63 b. Partícula sense fondre de pols en superfície envoltada per productes de corrosió

IV-3.1.3 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Propilè com a gas combustible

A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en recobriments C₃H₆-D-1005

a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua d'espessor

Els valors de resistència a la degradació recollits en els assaigs de corrosió, així com de E-C, pel recobrint C₃H₆-D-1005 han mostrat resultats molt similars als del seu homòleg projectat amb Hidrogen, millorant, gràcies a una estructura més compacte, les propietats d'E-C (Fig. 4.64 i 4.65). Per altra banda, i a la vista de les gràfiques de corrosió, mostra una cinètica de caràcter més asimptòtic pel que fa a la pèrdua d'espessor.

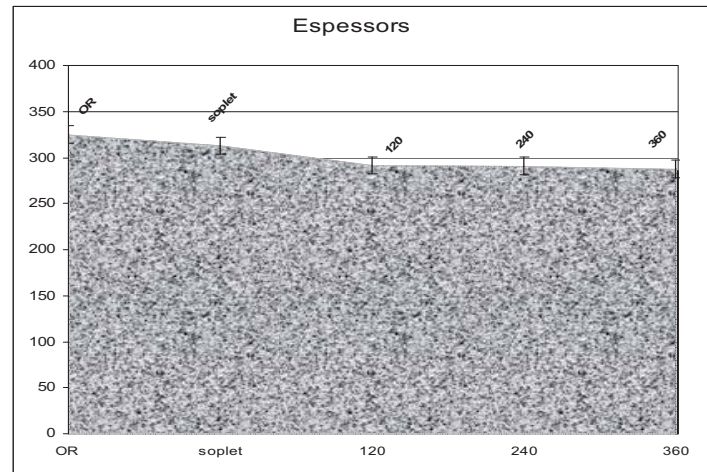


Fig.4.64. Perfil d'espessors en els assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

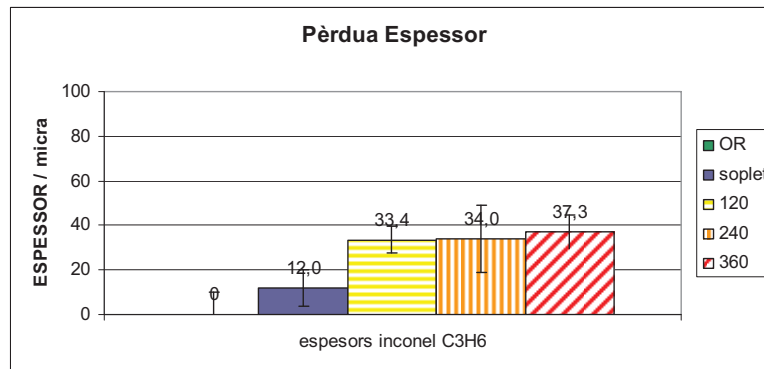


Fig.4.65. Pèrdues d'espessors en els assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

Si s'extrapolen els resultats, obtinguts en les primeres hores d'assaig, de la figura 4.66, es pot assegurar una vida en servei per sobre de les 719 hores, sota condicions extremes d'assaig accelerat (no condicions de caldera). En canvi, si s'extrapolen els resultats a majors temps d'assaig, s'obtenen 2100 hores de resistència. Aquesta extrapolació demostra, que el càlcul d'hores de vida en servei d'aquest recobrint presenta un creixement important al augmentar les hores en servei. Cal destacar que aquest comportament no es repeteix en cap dels altres recobriments assajats.

Les seccions transversals del recobrint, estudiades per SEM (figures 4.66 i 4.67), mostren una estructura molt poc afectada per l'assaig. La presència d'òxids a l'interior del recobrint és inexistent.

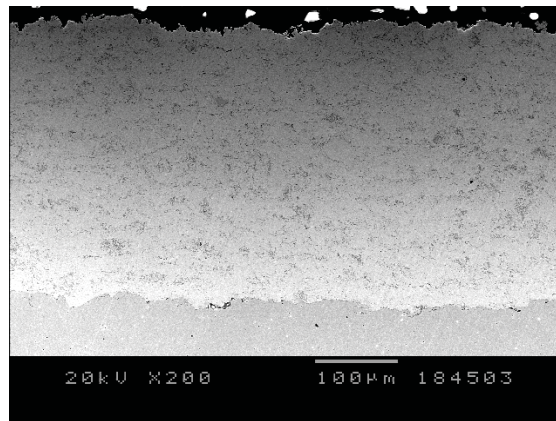


Fig.4.66 Recobriments original C₃H₆-D-1005 després de la projecció

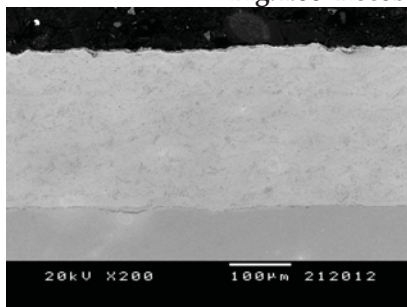


Fig.4.67 a. C₃H₆-D-1005 després de 120h d'assaig corrosiu.

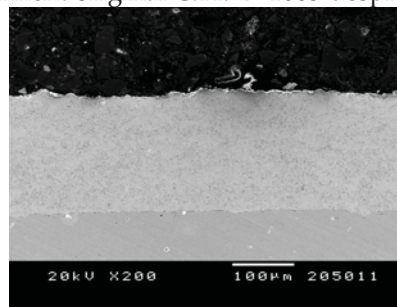


Fig.4.67 b. C₃H₆-D-1005 després de 240h d'assaig corrosiu.

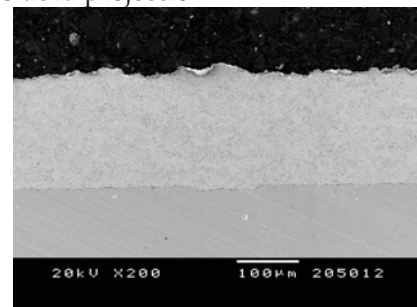


Fig.4.67 c. C₃H₆-D-1005 després de 360h d'assaig corrosiu.

Les micrografies de les seccions transversals, obtingudes després de l'assaig E-C, mostrades en les figures 4.68, reafirmen la resistència del recobriments. Només en zones puntuals com les mostrades en la figura 4.68 b, s'observa l'acumulació i atac de sals foscs. S'identifica una franja superficial d'unes 10 µm atacada, concordant amb els valors obtinguts per a les pèrdues d'espessor.

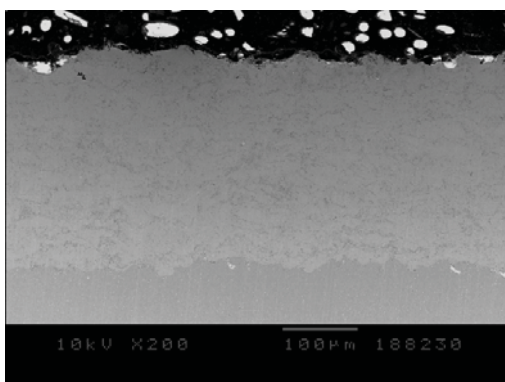


Fig. 4.68 a. Secció transversal del recobriments assajat a E-C.

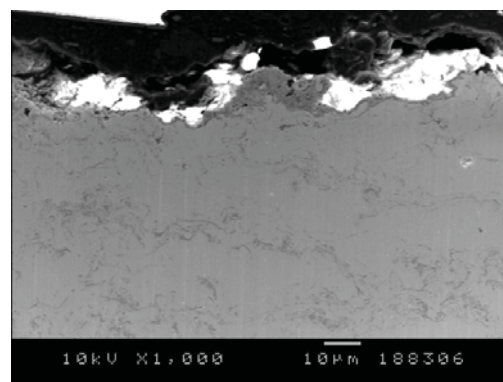


Fig.4.68 b Secció transversal del recobriments assajat a E-C

a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació.

L'anàlisi, tant de superfícies lliures com de seccions transversals, mitjançant SEM-EDS, permet diferenciar els òxids formats en la superfície del recobriment. En les imatges de las figures 4.69 a i 4.69 b, la presència d'oxigen, així com la presència d'un contingut més elevat de Níquel, mostren la formació de fases que posteriorment s'identifiquen mitjançant DRX. Es pot comprovar com, en la secció transversal, es manté la mateixa morfologia vista en la superfície lliure, en la qual, el front d'oxidació va penetrant lentament.

Altres fases detectades són estructures d'òxids rics en Niobi o Molibdè (Fig.4.69 c) així com, estructures d'oxiclorurs metàl·lics (4.69 d).

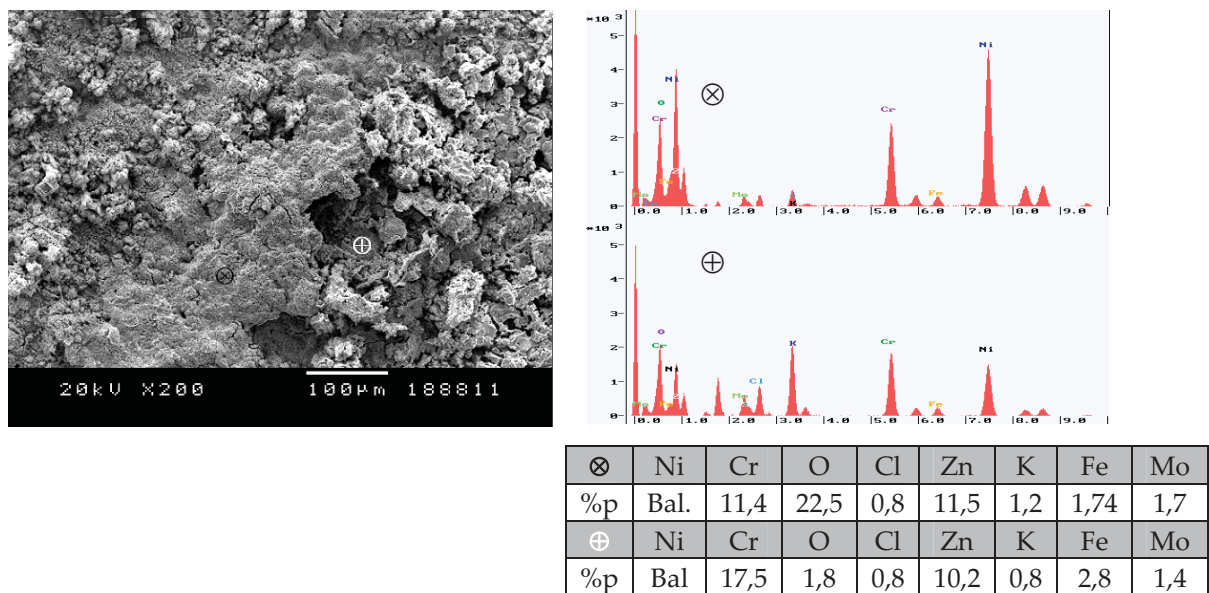


Fig. 4.69 a. Imatge i anàlisi EDS de l'òxid adherit en superfície lliure.

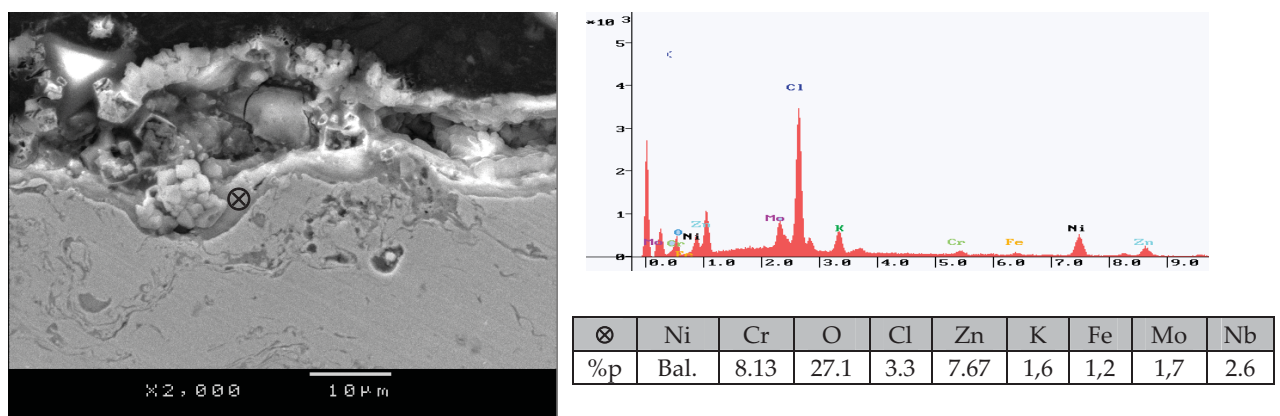


Fig. 4.69 b. Imatge i anàlisi EDS de l'òxid adherit en superfície, secció transversal.

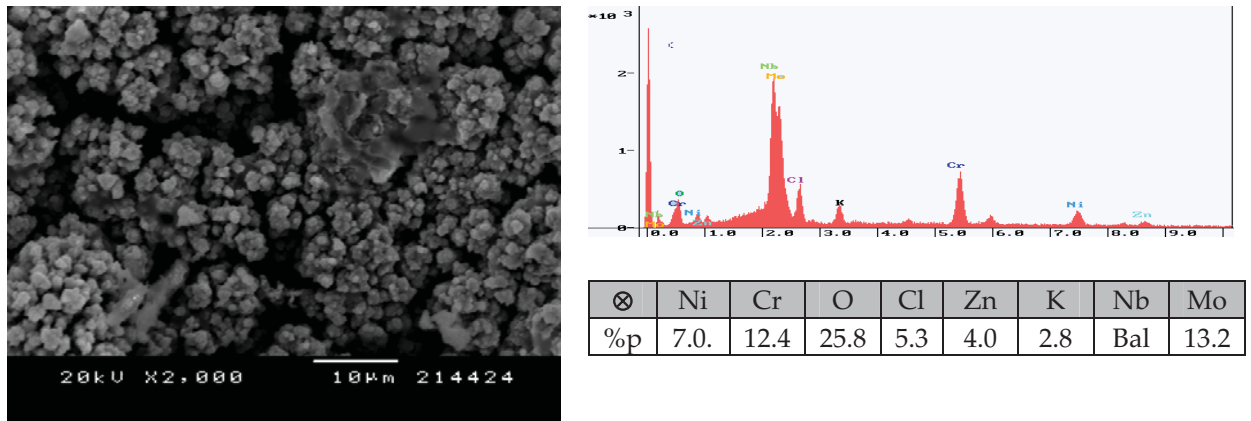


Fig. 4.69 c. Imatge i anàlisi EDS de l'òxid adherit en superfície lliure.

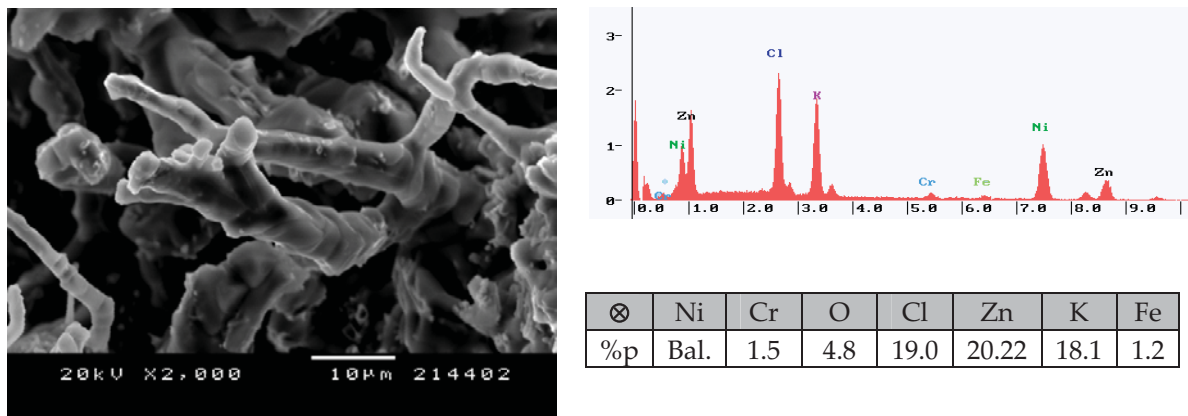


Fig. 4.69 d. Imatge i anàlisi EDS de l'òxid adherit en superfície lliure.

L'anàlisi de les seccions transversals, utilitzant els perfils EDS, demostra que les capes d'òxid són absolutament superficials. La penetració és nul·la i es mantenen constants les relacions de composició dels elements d'aliatge al llarg de tot el recobrint. Són resultats molt escaients, pel que fa l'aplicació final com a protector de la zona del bescanviador de la IRSU.

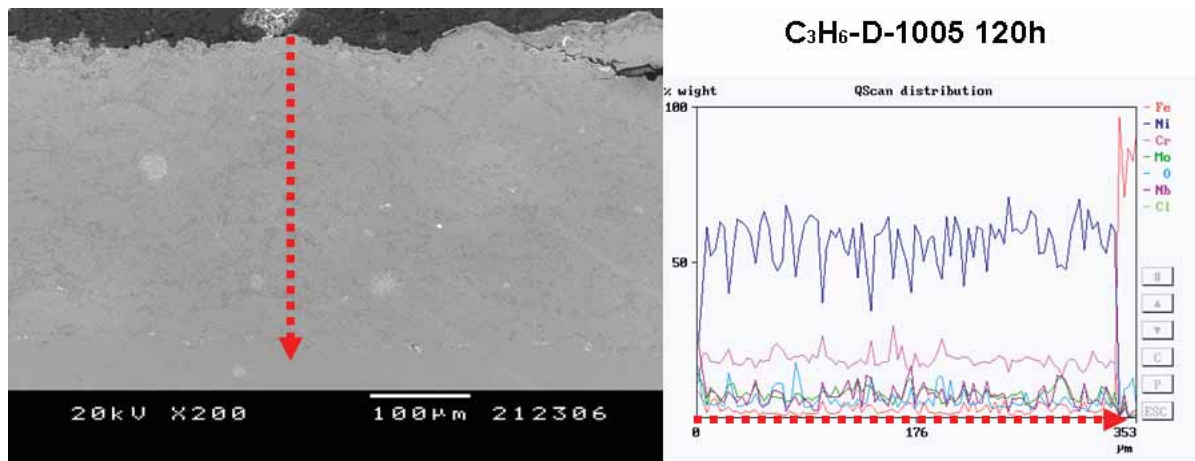


Fig.4.70 a. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1005 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

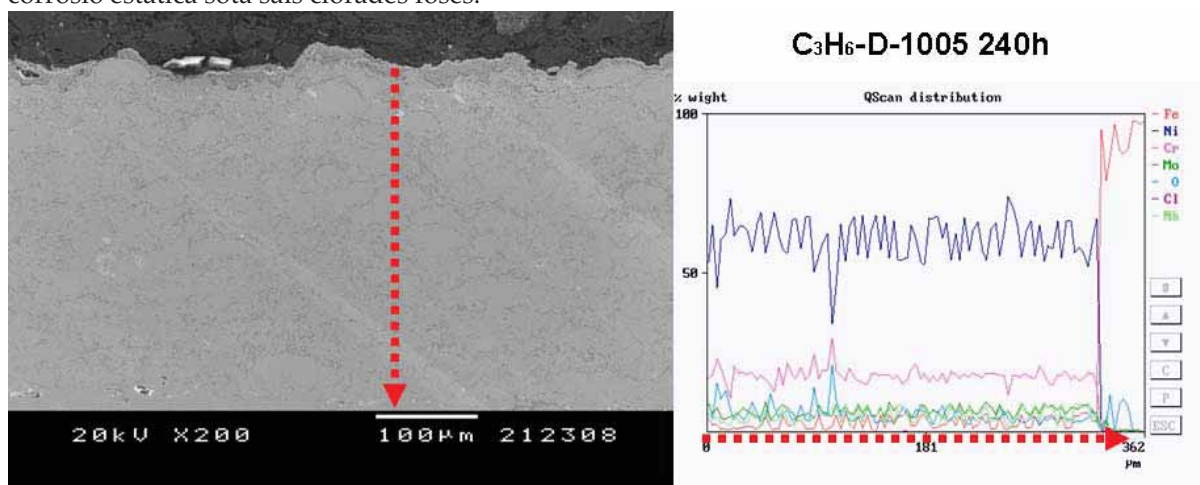


Fig.4.70 b. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1005 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

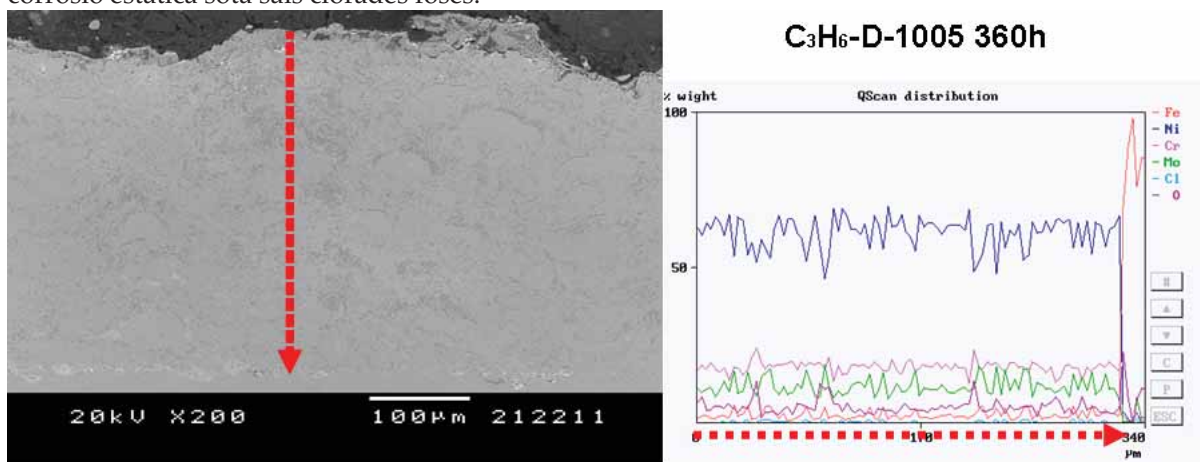


Fig.4.70 c. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1005 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica.

Els mapes de concentració generats per microsonda electrònica segueixen demostrant la bona tendència observada en els altres assaigs. Després de 120 hores d'assaig no s'observa cap canvi en la composició del recobriments i les sals de corrosió queden absolutament retingudes en superfície.

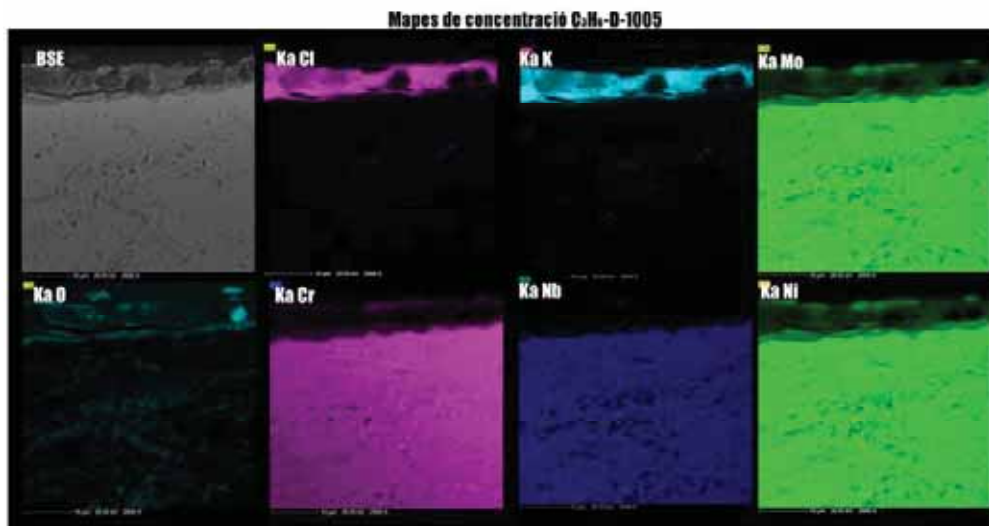


Fig.4.71 a. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1005 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

Després de 240 hores s'observa una capa rica en Crom, oxidada, compacte i adherida. La partícula d'òxid de Ferro pertany a contaminació provinent del substrat pel procés de preparat.

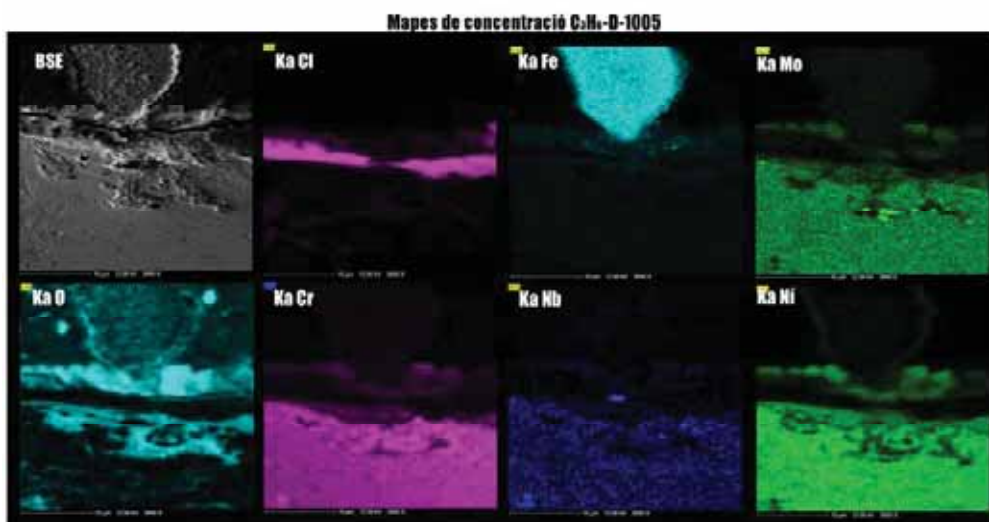


Fig.4.71 b. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1005 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

El mínim avenç que demostra el front de corrosió en aquest recobrint es pot observar en els mapes de composició (x4000) a 360 hores d'assaig. La zona oxidada observada en els mapes de 240 hores es conserva, s'identifica també, en la zona dreta, una capa superior descohesionada més rica en Níquel i Ferro; mentre que la zona esquerra apareix amb un contingut important de clorurs, mescla de les sals i possibles clorurs metàl·lics. L'espessor de les capes afectades per aquests processos són d'unes 5 µm, demostrant una molt bona capacitat de resistència a la corrosió del sistema C₃H₆-D-1005.

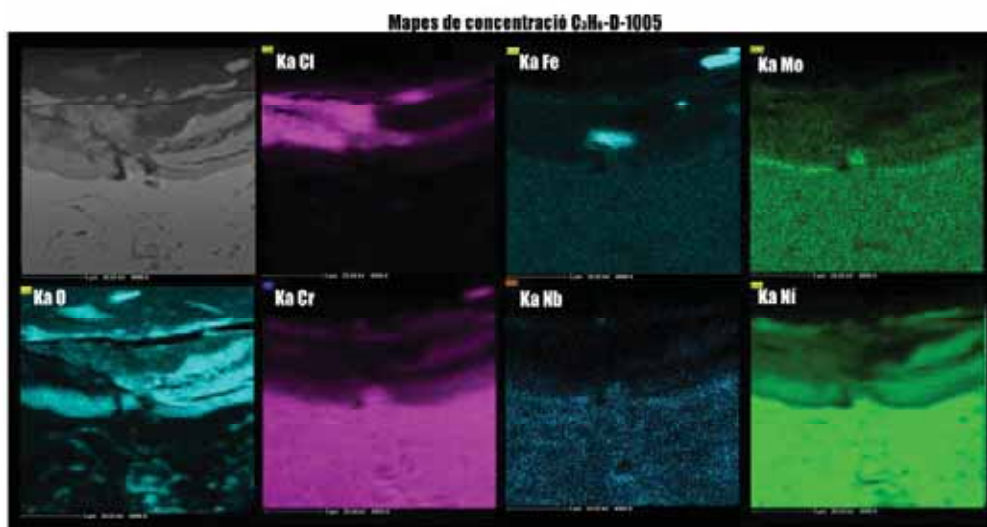


Fig.4.71 c. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1005 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió

L'estudi dels difractogrames Raig-X mostren (Fig 4.72), amb elevades interferències dels ciments i de les sals utilitzades pel muntatge de l'experiment, la presència d'òxid de Níquel com a fase principal. Per altra banda s'identifica també Fe₂O₃ i altres òxids amb substitucions catióniques, com la del Potassi. La resistència del recobrint provoca que la quantitat de productes de corrosió produïts sigui menor, i per tant facilita que les interferències per contaminació obtinguin un pes relatiu molt important en la relació d'intensitat dels pics, dificultant-ne l'assignació.

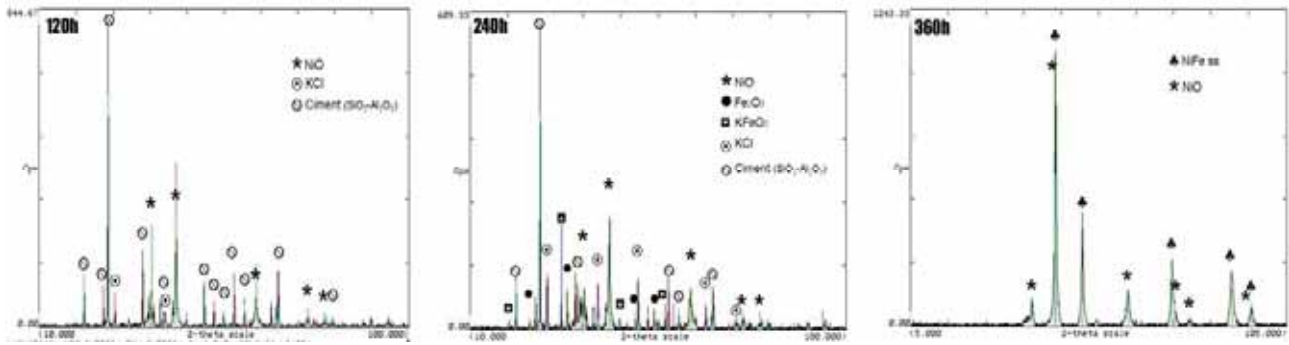


Fig.4.72. Difractogrames R-X de les mostres sotmeses a corrosió sota sals foses.

L'estudi per DRX, així com els assaigs termogravimètrics presentats en els articles internacionals, es complementen amb el DRX de la figura 4.73. En el difractograma es confirmen novament les fases ja identificades. La formació de NiO queda confirmada. Cal destacar la identificació del Fe_2O_3 en la majoria dels difractogrames, tot i el baix contingut en Fe de l'aliatge i també la dificultat per assignar, de forma clara, la presència de Cr_2O_3 , detectat per EDS i que pot estar present en fases de baixa cristal·linitat. Els intents d'assignar-lo són confusos degut al soroll de fons que presenten els difractogrames dels productes de corrosió. Existeixen diverses explicacions per aquest fet. Una d'elles és la major adherència i compacitat enfront els òxids de Níquel i Ferro, provocant que aquests darrers formin la capa de productes de corrosió dipositats en superfície impedint que els Raig-X penetrin en les capes riques en Crom. Per altra banda la formació, a partir del Cr_2O_3 , de diferents formes de cromats, és una altra explicació. Finalment existeix la possibilitat de que les bandes de fons, típiques de les fases no cristal·lines i detectades en alguns dels difractogrames, eclipsin la presència dels pics que es busquen.

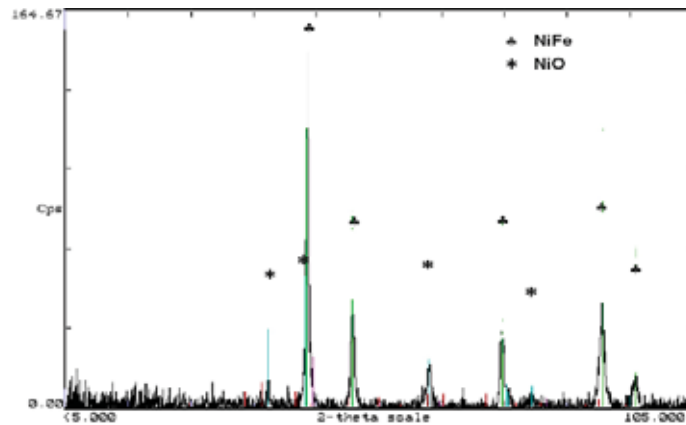


Fig. 4.73 Difractograma de la superfície del recobriments després dels assaigs TGA.

B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en recobriments de C₃H₆-D-1005

b.1 Anàlisis electroquímics.

En aquest cas la voltamperometria cíclica, que completa l'estudi de corrosió electroquímica, es mostra en la corba de la figura 4.74. S'observa que presenta una morfologia equivalent a la del cas projectat amb Hidrogen. En aquest cas però, tot i que el potencial de repassivació segueix essent menor que el E_{oc} , aquest és molt més alt que en el cas del H₂-D-1005. Per tant, l'aparició de problemes de picadura, que no s'han observat en els assaigs de boira salina i corrosió a temperatura sota solucions salines, no s'haurien d'esperar pel C₃H₆-D-1005. Efectivament els resultats, presentats en les figures 4.75 i 4.76, demostren aquesta resistència a la corrosió sota dissolucions clorades.

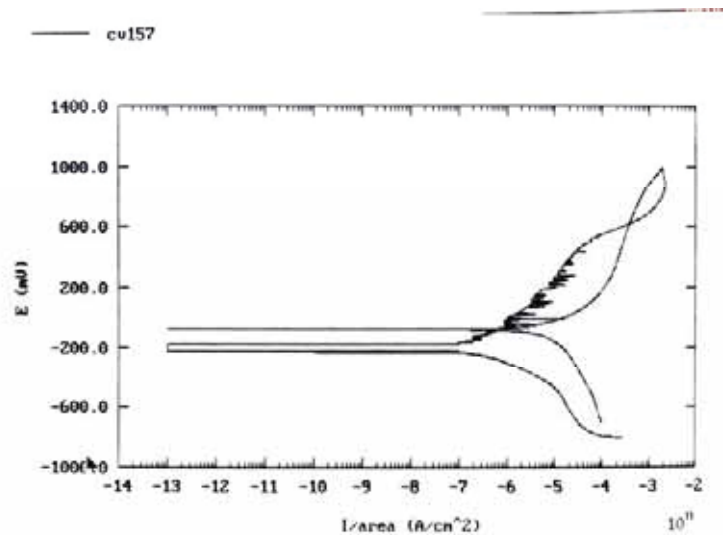


Fig. 4.74. Corba voltamperomètrica per al recobriments C₃H₆-D-1005

b.2 Resistència a solucions salines concentrades.

L'observació de les mostres de boira salina no presenten cap tipus de corrosió en superfície al llarg de les 1500 hores. L'acumulació de sals en superfície fan que, en la última observació, l'aspecte superficial de la mostra, indueixi al dubte i així s'indica situant-la entremig de la zona de resistència i corrosió. Com a resultat final per a les 1500 h, es conclou que no presenta mostres de degradació o picadura en superfície.

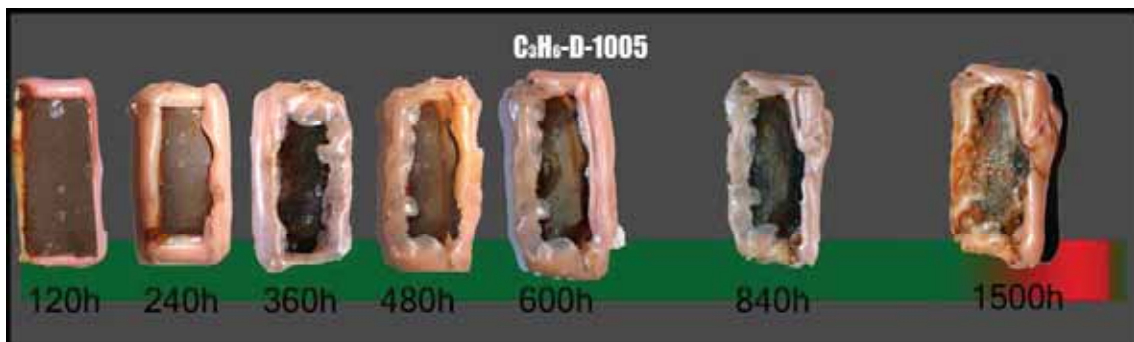


Fig. 4.75. Observació superficial de les mostres de C₃H₆-D-1005 en boira salina.

| C ₃ H ₆ -D-1005 | Hores | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
|---------------------------------------|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 5%NaCl | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 5%ZnCl ₂ :KCl | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

Fig. 4.76. Observació superficial de les mostres de C₃H₆-D-1005 sota solucions salines de corrosió en calent.

Si s'observen les superfícies mitjançant lupa binocular, com en la imatge 4.77 a, s'observa com el recobriment ha resistit perfectament i no hi ha mostres de corrosió en superfície. Però si l'observació es realitza utilitzant ESEM, es poden trobar estructures similars a les del cas del H₂-D-1005. Les micrografies de les figures 4.77 b i 4.77 c mostren presència puntual d'òxids de Níquel al voltant de matriu inalterada.



Fig.4.77 a. Superfície d'atac aparentment inalterada en l'observació amb lupa binocular.

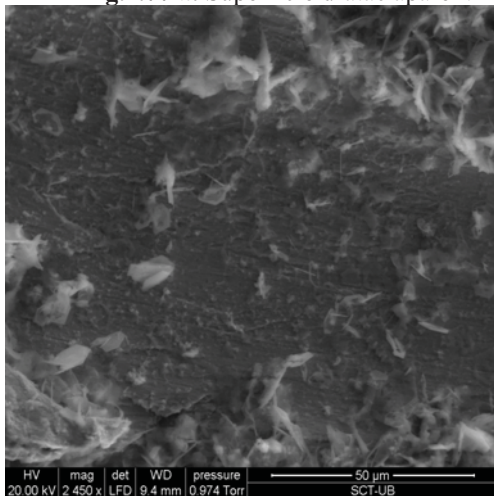


Fig.4.77 b Zona amb òxids rics en Níquel al voltant de matriu inalterada.

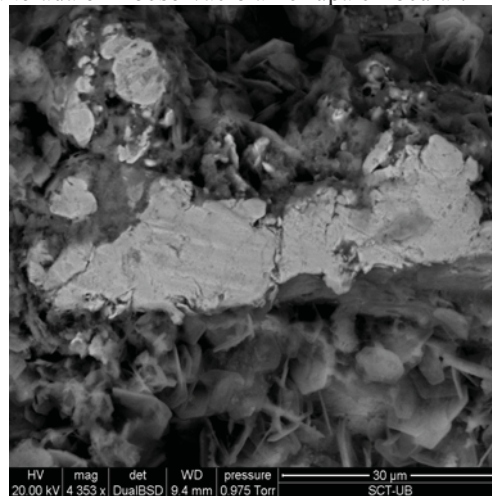


Fig.4.77 c Detall d'una zona oxidada al voltant de matriu inalterada.

C) Determinació de propietats mecàniques dels recobriments de C₃H₆-D-1005

L'aplicació d'aquests recobriments implica una demanda mecànica que s'ha quantificat en alguns d'ells mitjançant diferents mesures com els coeficients de dilatació dels recobriments, les tensions residuals generades pel procés de

projecció així com el mòdul de Young i la seva dependència amb la temperatura.

c.1 Determinació del coeficient de dilatació del recobriments

La dilatació del recobriments D-1005 ha estat determinada en el rang de 50 a 450°C, obtenint un coeficient de dilatació mitjà, pel rang de 250 a 450° de $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, molt proper al coeficient teòric del material massiu, tabulat en $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [11]. El coeficient de dilatació del substrat s'ha determinat al voltant de $1,15 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, per tant es garanteix una bona adaptació entre substrat i recobriments en els processos de dilatació contracció que s'esdevenen amb els canvis de temperatura. La gràfica de la figura 4.78 mostra la dependència de l'espessor del recobriments en front la temperatura.

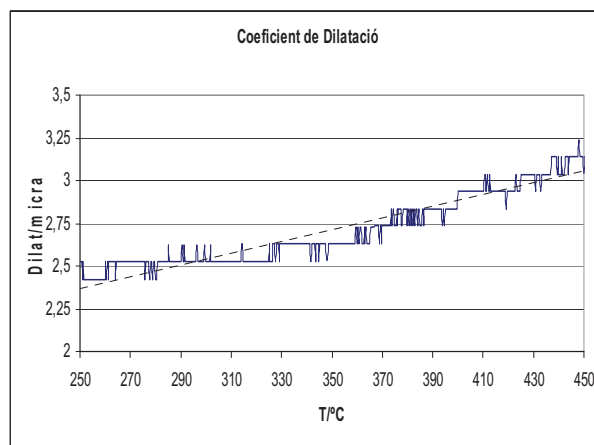


Fig. 4. 78. Determinació de la dilatació del C₃H₆-D-1005 amb la temperatura

c.2 Determinació del Mòdul del Young del recobriments.

L'estudi del Mòdul de Young del recobriments es presenten en la taula 4.XV i han estat determinats mitjançant nanoindentació i microindentació mitjançant un nanoindentador; i tracció mitjançant un equip DMA. Els resultats mostren una davallada del valor del Mòdul de Young per als mètodes més macroscòpics. S'observa com a majors volums d'interacció de l'assaig, la probabilitat de trobar defectes augmenta i per tant el valor del Mòdul de Young

mostra un descens, mentre que el major volum estadístic estudiat, fa disminuir la desviació estàndard del valor obtingut.

Taula 4.XV. Valors del Mòdul de Young del D-1005 amb diferents tècniques de mesura.

| | Nanoindentacio (5gf) | Indentacio (50gf) | DMA (Tracció 16mN) |
|------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| E_{D-1005}/GPa | 204,3 | 176,5 | 98,5 |
| Des std. | 32,4 | 16,7 | 15,8 |

D'aquesta manera es presenten uns recobriments menys rígids que el propi substrat capaços de resistir les deformacions que es produeixin durant la posada en servei i manteniment de la planta.

c.3 Determinació de les tensions residuals del recobriment per MRLM.

En els cas del D-1005 els valors obtinguts per la distribució de les tensions residuals del recobriment aporten poca informació, degut a que es un recobriment molt poc tensionat, en que els valors de la deformació obtinguts al decapar-lo han estat extremadament baixos, com s'observa en la distribució dels mateixos en funció del recobriment decapat de la gràfica 4.79 a. El baix nivell de tensions queda també demostrat per la imatge de la figura 4.79 b, on es mostra com la curvatura o fletxa que mostra el recobriment descohesionat del seu substrat és inexistent, mentre que en els casos d'estructures més tensionades s'observa una fletxa de flexió molt més important.

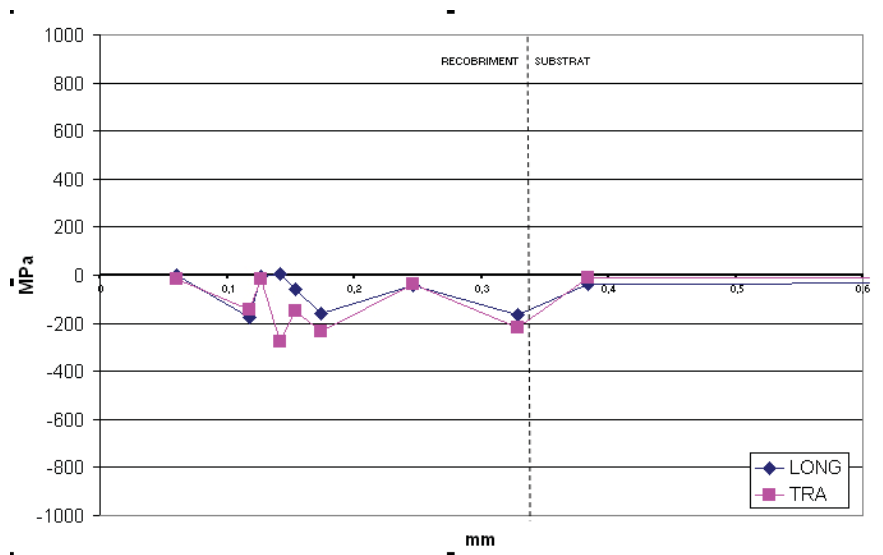


Fig.4.79 a Distribució de tensions en l'espessor del recobriments.



Fig. 79 b Deformació mínima mostrada pel recobriments descohesionat del substrat.

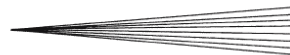
IV-3.1.4 Articles publicats sobre els resultats del capítol

A) Article II: “Study of the HVOF Ni-based coatings corrosion resistance applied onMunicipal Solid Waste Incinerators” J.M.Guilemany, M.Torrell, J.R. Miguel; Journal of Thermal Spray Technology;

L'article, presentat a continuació, mostra una comparativa entre dos recobriments obtinguts a partir de la mateixa composició inicial (D-1005 / Inco-625), però generats mitjançant diferents tècniques de projecció HVOF. Es presenta un recobriment obtingut mitjançant fil com a matèria primera, projectat amb Propilè en una pistola HVT, mentre que de l'altra banda es presenta un recobriment obtingut mitjançant pols de projecció de la mateixa composició, projectada amb una pistola DJ-2600 amb Hidrogen com a gas combustible. Mitjançant aquesta comparativa es presenta la caracterització per SEM i EDS dels recobriments obtinguts i dels productes de corrosió com el Cr₂O₃. Per altra banda, i en base als resultats obtinguts per l'assaig *in-situ*, es mostra com el recobriment obtingut per Propilè genera millors resultats pel que fa a la pèrdua d'espessor. En aquest article es demostra, com a contraposició al presentat en l'apartat IV-2, la importància de l'estructura del recobriment pel que fa la seva resistència a la corrosió en l'aplicació protectora del bescanviador de calor en IRSU.

Article II:

Study of the HVOF Ni-based coatings corrosion resistance applied on
Municipal Solid Waste Incinerators
J.M.Guilemany, M.Torrell, J.R. Miguel
Journal of Thermal Spray Technology



Study of the HVOF Ni-Based Coatings' Corrosion Resistance Applied on Municipal Solid-Waste Incinerators

J.M. Guilemany, M. Torrell, and J.R. Miguel

(Submitted May 11, 2007; in revised form September 6, 2007)

Oxidation of exchanger steel tubes causes important problems in Municipal Solid-Waste Incinerator (MSWI) plants. The present paper shows a possible solution for this problem through High-Velocity Oxygen Fuel (HVOF) thermal spray coatings. A comparative study was carried out between powder and wire Ni-based thermal spray coatings (with the same composition). These optimized coatings were compared based on their microstructure, wear properties (ASTM G99-90, ASTM G65-91), and erosion-corrosion (E-C) resistance. An E-C test designed in the Thermal Spray Centre was performed to reproduce the mechanisms that take place in a boiler. Studying the results of this test, the wire HVT Inconel coating sprayed by propylene appears to be the best alternative. A commercial bulk material with a composition similar to Ni-based coatings was tested to find the products of the oxidation reactions. The protective mechanisms of these materials were assessed after studying the results obtained for HVOF coatings and the bulk material where the presence of nickel and chromium oxides as a corrosion product can be seen. Kinetic evolution of the Ni-based coatings can be studied by thermogravimetric analysis. The protection that Inconel coatings give to the tube through the difference of the gain mass can be seen. Ni-based HVOF coatings by both spray conditions are a promising alternative to MSWI protection against chlorine environments, and their structures have a very important role.

Keywords coating, corrosion, erosion, HVOF, Ni based, oxidation, waste

1. Introduction

Degradation problems in the municipal solid-waste incinerator require technological solutions. Thermal spray coatings can improve the E-C resistance of these plants, and the HVOF coatings of Ni-based alloys are a good solution. HVOF coatings give compact, low porosity, homogeneous, and hard structures with enough thickness to stop the advancing of electrolytes (Ref 1-5).

Temperatures in the exchanger zone are about 760 °C. At these temperatures, some of the most important corrosive agents are chloride salt mixtures. Concretely, KCl:ZnCl₂ eutectic mixtures are very corrosive due to their low melting point (Ref 2, 6-9).

Such mixtures and other compounds, such as NaCl, K₂SO₄, cause damage to tubes (Ref 9). The molten mixture of salts impacts on the tubes' surfaces. After this impact and due to their melted morphology, the mixture remains stuck, thus starting the corrosion process. The present paper compares wire and powder thermal spray

coatings of the same Ni alloy. Wire and powder alloy was sprayed by different guns, in different conditions using different combustion gas, mixtures. The target has been to determine the role of the material composition and coating structure in the MSWI superheaters protection through different sides of the HVOF thermal spray technology. Tribological and microhardness characterization of the coatings was done.

Erosion and corrosion resistance were evaluated through designed laboratory tests using a KCl:ZnCl₂ eutectic mixture as a corrosion agent. The thickness difference after 12 h under testing conditions was used to compare the resistance of both coatings. In situ tests on coatings and laboratory tests on bulk Ni alloys were also made to understand the mechanisms of protection of these Ni alloy coatings. Results of these tests were evaluated by SEM images and EDS analysis as well as XRD.

2. Experimental Method

2.1 Materials Coatings

Tested coatings were obtained using an HVT gun for the wire coating and a DJH 2600 for the powder coating. Material composition is detailed in Table 1. The steel used as a substrate was an AISI C-1055 (UNS G10550).

Substrates were cleaned with acetone in an ultrasound bath before spraying and grit-blasted with corundum at 5.6 bar to have a roughness of $R_a \geq 5 \mu\text{m}$. Spraying conditions of both coatings are detailed in Table 2.

J.M. Guilemany, M. Torrell, and J.R. Miguel, Thermal Spray Centre (CPT), University of Barcelona, Barcelona, Spain. Contact e-mail: mtorrell@ub.edu.

Propylene (C_3H_6) was used as a combustion gas in sprayed wire and hydrogen for the spray used in the powder coatings. The stoichiometry (O_2/H_2) of the flame was 0.48 for the powder coating and 2.7 (O_2/C_3H_6) for the wire coating. Samples were sprayed in a cool environment, minimizing the oxide production. The coating oxidations during the spray process decrease their corrosion resistance under chloride agents. On the other hand, interconnected porosity must be avoided.

Bulk materials with similar composition of coatings were tested by static corrosion test. The composition of bulk material is detailed in Table 3.

Table 1 Composition of the feedstock material

| Feedstock | Ni | Fe | Cr | Mo | Al | Nb | Ti |
|--------------|-----|----|------|-----|-----|-----|------|
| A-625 Wire | Bal | 5 | 21.2 | 8.3 | 0.5 | 1.2 | 0.01 |
| B-625 Powder | | | | | | | |

Table 2 Spraying conditions

| | Fuel, psi | Flame stoichiometry | Distance, mm |
|-------|-----------------|---------------------|--------------|
| A-625 | 75 (C_3H_6) | 2.7 | 125 |
| B-625 | 635 (H_2) | 0.48 | 250 |

Table 3 Composition of bulk material

| | Ni | Cr | Fe | Mo | Nb | Co | Si | Mn | Al | Ti |
|----|-----|-------|----|------|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| B1 | Bal | 20-23 | 5 | 8-10 | 3.5 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.4 |

2.2 Characterization Techniques

Tribological properties of these coatings were characterized by two standardized wear tests, one to evaluate friction wear resistance (Ball-on-Disk ASTM G99-90), the other to evaluate abrasive wear resistance (Rubber-Wheel ASTM G65-91 D).

The Ball-on-Disk test was done at 25 °C with relative moisture below 20%, and using WC-Co balls as counterparts. 0.11 m/s was the lineal sliding speed and 1000 m was the accumulated sliding distance. The applied load was 5 N.

The Rubber-wheel test applied a load of 50 N, a silica flow of 295 ± 2 g/min, and a rubber wheel velocity of 139 rpm.

Vickers microhardnesses were measured using a Matsuzawa MX T- α , and 20 measurements for each coating were done to find their microhardness on cross section (ASTM E 384-99).

The E-C device is a blowpipe of hot air that expels air at 650 °C, and this flow is used to propel onto the substrate a drop of the aqueous solution 0.05 M of a eutectic mixture $KCl:ZnCl_2$ (52:48 wt.%) (Ref 10). The air is hot enough to evaporate the water of the solution, keeping the molten salt on the surface of the sample that is above 450 °C as the reported superheater tube surface (Ref 11). This device simulates the flue gas impacting on the tubes. The test runs for 12 h, spraying 1 L of salt solution. The device scheme is detailed in Fig. 1. The post-test evaluation is done by comparing the loss of thickness of the coatings. The analysis of the possible phases was made using Scanning Electron Microscopy (SEM) JEOL 5310 with a Röntec Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analyzer. Polished cross sections of the samples were dry prepared to avoid the dissolution of the possible phases created by corrosion mechanisms (Ref 12).



Fig. 1 Scheme of the E-C device

The loss of thickness is due to a combination of the erosion process caused by the impact of the hot air and salts and the oxidation of the molten salts. The corrosion processes are more aggressive than the erosion process. Therefore, composition and corrosion resistance of the used materials are more important than coating mechanical properties.

2.3 In Situ Test

Exchanger tubes were coated with the Ni alloy and welded inside the incinerator boiler. These tubes were welded in the first set of the superheaters and left in service for 1 year and then cut and examined. Cross sections were prepared and studied. This test was used to compare the reproducibility of the E-C test designed in the CPT laboratory. Stereoscopic microscopy was also used for a first evaluation of the pipes' surface. The coatings' loss of thickness was evaluated by SEM images. Maps of the concentration of elements were obtained by EDS. Coated and uncoated steel tube samples were tested using a thermogravimetric test by a Scanning Differential Thermogravimetric analyzer SDT 2960 (TA instruments, New Castle, Delaware, USA). After a drying step, the samples were tested for 120 h at 400° covered by a KCl:ZnCl₂ salt mixture.

2.4 Static Corrosion Test on Bulk Material

A static corrosion test was made for the bulk material with a similar composition of a Ni-based alloy previously used for the E-C and in situ tests.

Samples with 2 cm² of surface were covered with an excess of eutectic salt mixture and tested for 360 h at 400 °C. Results were evaluated through XRD and EDS analyses to characterize the produced corrosion phases.

3. Results and Discussion

3.1 Material Structure

X-ray diffraction of the feedstock materials (wire and powder) shows the same Ni-Fe solid solution structure as can be seen in Fig. 2.

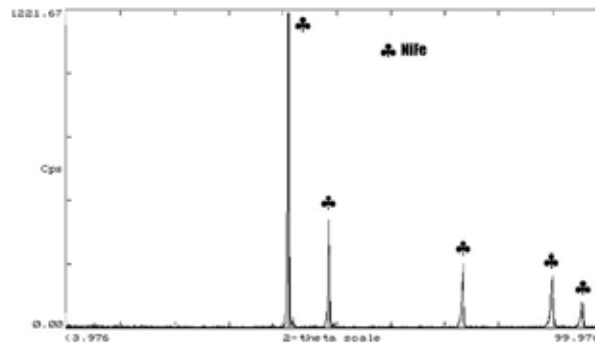


Fig. 2 XRD of feedstock materials



Structures of both coatings as sprayed are shown in Fig. 3(a) and (b), where a homogeneous coat is observed. The wire coating sprayed by HVT (C₃H₆) in Fig. 3(a) shows a compact and thicker structure with more oxidation than powder coating sprayed by DJH (H₂). The spray oxidation product that was found was Cr₂O₃ on the splat

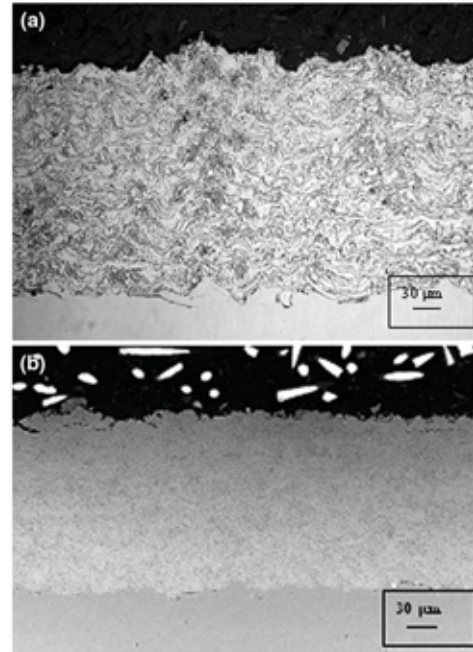


Fig. 3 (a) SEM structure of A-625 and (b) SEM structure of B-625

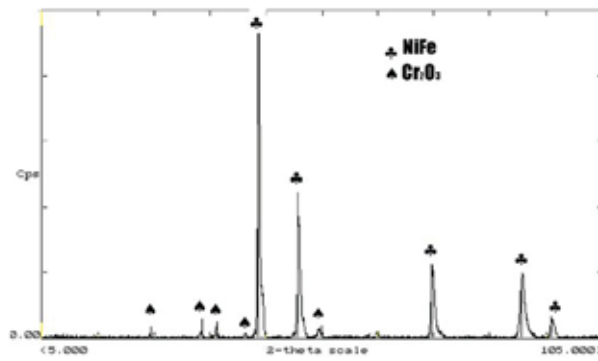


Fig. 4 XRD of A-625 as sprayed

Table 4 Tribological and microhardness results

| | K_{ab} , mm ³ /Nm | μ , 25 °C | HV _{300g} |
|-------|--------------------------------|---------------|--------------------|
| A-625 | 1.02×10^{-4} | 0.682 | 284 ± 32 |
| B-625 | 1.10×10^{-4} | 0.613 | 285 ± 08 |

Table 5 Loss of thickness after E-C test

| | Loss of thickness, μ m |
|-------|----------------------------|
| A-625 | 5.9 |
| B-625 | 35.8 |

boundaries that do not have any protective role under chloride environment (Ref 13). The chromium oxide is attacked by chloride salts in an oxidation atmosphere. This powder coating has a low thickness and shows discontinuities on the upper layers of the coating. However, the structure of the coating is also compact and homogeneous. The coatings are thick to assure a safety range for the tube protection. There are slight differences between the thicknesses of different coatings that are around 300 μ m. The values of E-C and in situ tests are given in μ m of thickness, to avoid these differences of the total coating thickness.

Porosity determined by image analysis is lower than 1.5% in both cases. X-ray diffraction of the sprayed material shows the presence of Cr₂O₃ in both cases, as shown in the spectra of Inconel wire in Fig. 4.

3.2 Results of Coating Characterization

Table 4 shows values of K_{ab} , abrasion coefficient from the Rubber-Wheel test (ASTM G65-91 D) at 50 N and results of μ (25 °C), the friction coefficient, under the Ball-on-Disk wear friction test at 5 N and 25 °C (ASTM G99-90) for HVT Inconel wire and DJH Inconel powder.

As can be seen, the values of the abrasion coefficient are very similar in both coatings. This means that the



Fig. 5 (a) SEM structure of A-625 after E-C test and (b) SEM structure of B-625 after E-C test

different morphologies of the feedstock material had no influence on the abrasion resistance if the appropriate spray conditions were used. HVT Inconel wire shows a

higher friction coefficient, but it is very close to DJH Inconel powder values. Vickers microhardness of both alloys is also shown in Table 4.

It can be seen from all these results that no significant differences were observed in tribological properties. Similar resistance behavior under the erosion mechanisms of these tests can be expected. Tribological properties of these coatings are important due to the erosion processes produced by the flue gas.

The results of the E-C test is summarized in Table 5 as a loss of thickness of both alloys after 12 h. The values are given in μm of thickness, as well in the in situ test, to avoid the differences of the total coatings thickness.

Figure 5(a) and (b) shows structures of both alloys after the E-C test. Studying the micrographics, it can be concluded that E-C processes do not penetrate inside the coatings. Coatings A and B have good E-C resistances. Wire coating shows a better resistance under the E-C test, and this can be explained by the more continuous structure of the wire coating, which gives a higher erosion resistance. This compact structure of HVOF coatings deters the impacts of the hot salt solution that could deplete the coating if it has interconnected porosity (Ref 14).

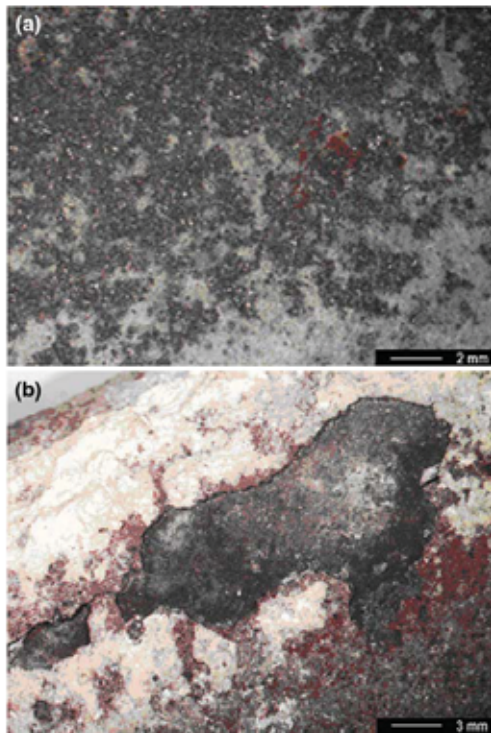


Fig. 6 (a) Image of the tube surface after 1 year in service and (b) image of an Fe-based coating surface after 1 year in service



Loss of thickness takes place through a depletion process that is typical in thermal spray coatings.

Electrolyte penetration through active zones such as interconnected porosity can oxidize internal zones of the coating. Due to the formation of porous phases like iron oxides or chromates, the material expansion initiates the depletion of the coating, producing loss of thickness. On the surface of the coating, the oxide layers were combined with high proportions of Cr and Ni to form Cr_2O_3 and NiO

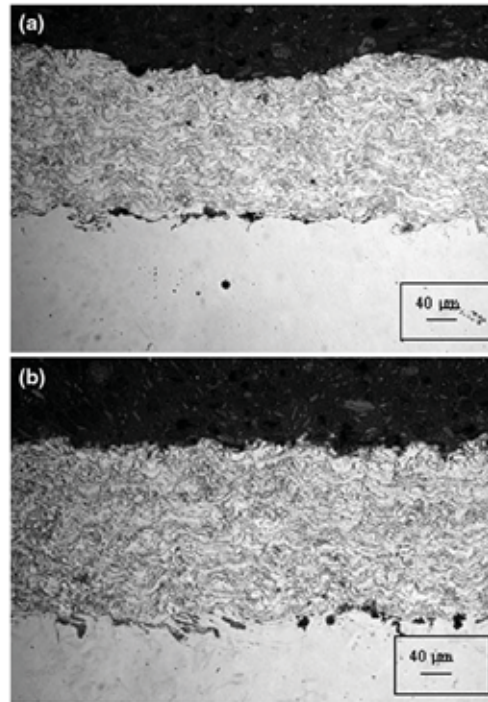


Fig. 7 (a) Frontal cross section of tube and (b) lateral cross section of tube

Table 6 Evaluation of thickness for the in situ test

| | Thickness, μm |
|----------------|--------------------------|
| Original | 164.2 \pm 9.8 |
| Corrosion zone | 147.2 \pm 11.2 |
| E-C zone | 155.2 \pm 7.2 |

Table 7 Results of EDS analysis

| Ni | O | Al | Nb | Mo |
|-------|-------|------|------|------|
| 18.97 | 45.66 | 0.32 | 3.12 | 3.20 |

Peer Reviewed

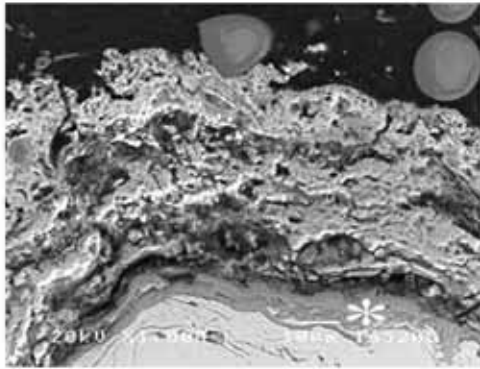


Fig. 8 Detail of coating cross section after 1 year in service and the point of the EDS analysis

(Ref 15, 16). A low amount of Mo and Nb was also detected. The results of this test lead to using the wire coating on the in situ test.

3.3 In Situ Test

Inconel wire, which shows a better behavior on laboratory tests, was tested inside the boiler for 1 year of full service in the incinerator plant. The loss of thickness after this time was also unappreciable. Figure 6(a) shows the surface of the coated pipe after testing, where a continuous surface without corrosion processes can be seen and compared with the surface of the tube coated with an Fe-based alloy shown in Fig. 6(b). Fe-based coating tested under the same conditions shows discontinuities on the surface produced by the corrosion attack.

Figure 7(a) and (b) shows two different zones of the tube after testing. It can be appreciated that the corrosion frontal zone and the erosion lateral zone do not suffer erosion or corrosion attack.

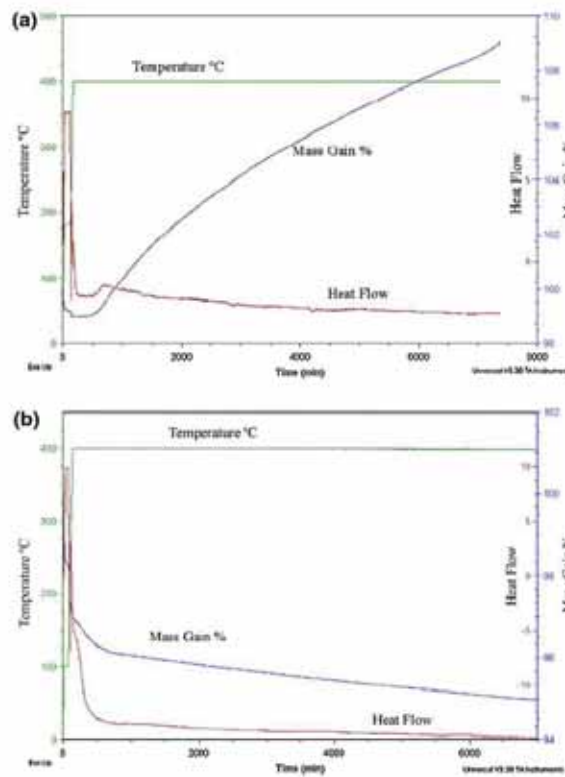


Fig. 9 (a) Profile of mass gain, temperature, and heat flow of uncoated tube steel under TGA test and (b) profile of mass gain, temperature, and heat flow of the Ni-based HVOF coating under TGA test

Results of the loss of thickness after 1 year of service are shown in Table 6. Two different attack zones were differentiated: the corrosion zone, where there is a perpendicular impact of the flue gas; and the E-C zone, which was on the lateral side of the tubes, where the abrasion mechanisms are favored (Ref 17). Mechanical and tribological coating properties are important for the coating resistance on the erosion zone. However, corrosion processes are more aggressive than erosion processes. The in

situ loss of metal was so much lower than the measured one in the E-C tests because the laboratory test is so much aggressive and accelerates due to the salt concentration and continued attack focused on one point of the coating surface. The E-C test had been designed to reproduce the processes that takes place inside the MSWI in an accelerated way.

In the MSWI where the test has been done, the average corrosion loss of thickness of the uncoated steel superheater tubes was around 120 μm a year. On the coated tubes it was only around 17 μm a year.

Table 7 shows the EDS analysis of the compact layer, which is marked on Fig. 8 also, rich in Ni, Cr, Mo, and Nb, with a high amount of oxygen. This phase, characterized as oxides mixture, delays the penetration of chlorides and the oxidation of the internal coating layers. The chromium amount in the corrosion product is higher than that in the as-sprayed coating. The oxidation of chromium is easier than the nickel oxidation, and in the face of chloride attack the chromium oxide is brittle and vulnerable and its production advances to deeper layers.

Figure 8 shows a detail of the compact oxide on the outer surface. A non-protective and porous layer can also be seen above the protection layer. The average partial pressure of Cl_2 inside the boiler is $p[\text{Cl}_2]=10^{-7}$ bar (Ref 18). The presence of Cr_2O_3 and NiO can be expected with this atmosphere containing 5-10% O_2 in volume (Ref 19) Chromium oxide can form a continuous layer but is vulnerable to the chloride attacks; nickel oxide has good resistance but it does not have a passivation role (Ref 20).

Thermogravimetric tests show the difference produced on the oxidation resistance caused by HVOF coating. Figure 9(a) shows the gain of mass of the bare steel (AISI C-1055) pipe not covered. The mass increases 11% due to the formation of Fe_2O_3 (Ref 21, 22). Figure 9(b) shows that the coated sample mass instead of growing, decreases due to the evaporation of the molten chloride salts (Ref 23). This salt mixture is not volatile at this temperature, but

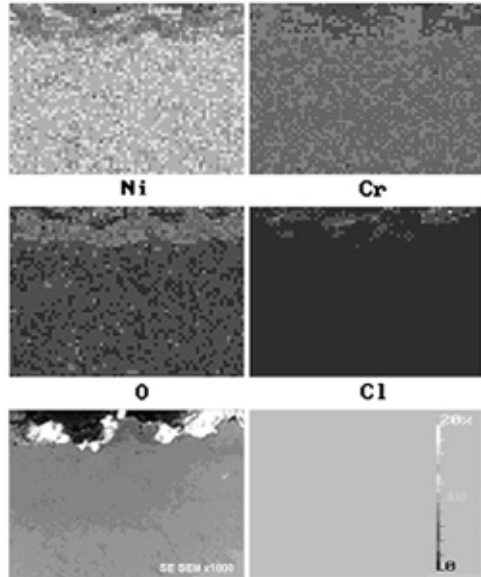


Fig. 10 EDS maps of major element concentration

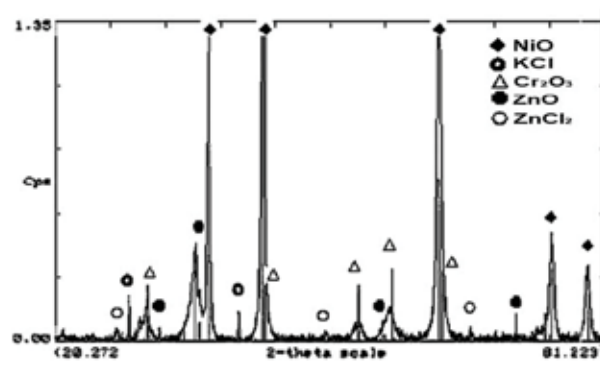


Fig. 11 XRD of the corrosion products for the static corrosion test

there was an air flow that kept the partial pressure of the salts very low. Under these conditions and during the 120 h of testing, there was no volatilization of salt mixture.

It can be seen that the difference between the two samples is very important and the coating improves the resistance under atmospheric oxidation conditions.

The EDS map in Fig. 10 shows the penetration of the oxygen and chloride after this 120 h as well as the nickel and chromium distribution.

3.4 Static Corrosion Test

Static corrosion testing on bulk materials was evaluated through XRD. Figure 11 shows the spectra of the bulk material after 360 h under salt mixture at 400 °C.

After all the tests were completed, the Ni alloy coating is seen to be a good protector of the exchanger tubes. Resistance under corrosion agents is due to the resistance of Ni under the chloride environment at elevated temperatures. The amount of Mo increases the corrosion resistance of the Ni-based alloys, which show a good corrosion resistance under chlorine-oxidizing atmospheres. Ni and Cr oxides are produced and can be detected by XRD. The EDS analyses detect the presence of Ni and Cr on the oxidized surface of the sample as non-protective oxide layers.

4. Conclusions

- Wire and powder HVOF coatings show good properties to protect steel exchanger pipes against the erosion produced by the impact of the ashes in the flue gas.
- No differences in tribological properties were found for Inconel wire coating or Inconel powder coating.
- The composition of the Ni alloy used in this work sprayed during different HVOF conditions shows good resistance against the corrosion process on the in situ tests and in the laboratory E-C test.
- XRD spectra show the presence of Ni and Cr oxides that can delay the attack of the Ni alloy by chlorides, but it does not have a passivation role.
- The better behavior of Inconel wire by HVT in comparison with Inconel powder by DJH on the laboratory E-C test is only justified by the better structure of wire coating that is more compact and avoids the penetration of the chlorides mixture.

Acknowledgments

M. Torrell would like to thank the Thermal Spray Center (University of Barcelona), as well as the *Generalitat de Catalunya* for project 2005 DSGR 00310 and the *Ministerio de Educación y Ciencia* for project MAT2000-0418-P4-03. The authors would especially like to acknowledge T.M. Comas S.A. for the spraying processes

and the incineration plant SIRUSA for their collaboration in this work.

References

1. J.M. Guilemany, J. Nutting, and V. Sobolev, *High Velocity Oxy Fuel Spraying. Theory, Structure-property Relationships and Applications*. Maney Publishing, Leeds, UK, 2004
2. *ASM Handbook V13B Corrosion: Materials*, 2000 (Ohio), Materials Information Society, p 428-441. ISBN 0-87170-707-1
3. W.-M. Zhao, Y. Wang, L.-X. Dong, K.-Y. Wu, and J. Xue, Corrosion Mechanisms of NiCrBSi Coatings Deposited by HVOF, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **190**(2-3), p 293-298
4. T.S. Sidhu, S. Prakash, and R.D. Agrawal, Hot Corrosion of Some Superalloys and Role of High Velocity Oxy Fuel Spray Coatings a Review, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **198**(1-3), p 441-446
5. T.S. Sidhu, S. Prakash, and R.D. Agrawal, Characterisation of HVOF Sprayed NiCrBSi Coatings on NiS and Fe-Based Superalloys and Evaluation of Cyclic Oxidation Behaviour of Some Ni-Based Superalloys in Molten Salt Environment, *Thin Solid Films*, 2006, **515**, p 95-105
6. M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, and T.A. Mäntylä, High Temperature Corrosion of Coatings and Boiler Steel in Oxidizing Chlorine-Containing Atmosphere, *Mater. Sci. Eng. A: Struct.*, 2003, **346**, p 168-177
7. M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, and T.A. Mäntylä, High Temperature Corrosion of Coatings and Boiler Steels Below Chlorine-Containing Salt Deposits, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, p 1311-1331
8. H.P. Nielsen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, and L.L. Baxter, The Implications of Chlorine-Associated Corrosion on the Operation of Biomass-Fired Boilers, *Prog. Energ. Combust.*, 2000, **26**, p 283-298
9. S. Zhao, X. Xie, and G.D. Smith, The Oxidation Behaviour of the New Nickel-Based Superalloy Inconel 740 With and Without Na₂SO₄, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **185**, p 178-183
10. Y.S. Li, Y. Niu, and W.T. Wu, Accelerated Corrosion of Pure Fe, Ni, Cr and Several Fe-Based Alloys Induced by ZnCl₂-KCl at 450 °C in oxidizing environment, *Mater. Sci. Eng. A: Struct.*, 2003, **345**, p 64-71
11. S.H. Lee, N.J. Themelis, and M.J. Castaldi, High Temperature Corrosion in Waste-to-Energy Boilers, *J. Therm. Spray Technol.*, 2007, **V16**(3), p 104-110
12. Y.S. Li and M. Spiegel, Models Describing the Degradation of FeAl and NiAl Alloys Induced by ZnCl₂-KCl Melt at 400-450°, *Corr. Sci.*, 2004, **46**(8), p 2009-2023
13. D. Zhang, S.J. Harris, and D.G. Mc Cartney, Microstructure Formation and Corrosion Behaviour in HVOF-Sprayed Inconel 625 Coating, *Mater. Sci. Eng. A: Struct.*, 2003, **344**, p 45-56
14. N. Kaharaman and B. Gülenç, Abrasive Wear Behaviour of Powder Flame Sprayed Coating on Steel Substrates, *Mater. Des.*, 2002, **23**, p 721-725
15. H.S. Sidhu, B.S. Sidhu, and S. Prakash, Hot Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed Coatings on ASTM SA213-T11 Steel, *J. Therm. Spray Technol.*, 2007, **V16**(3), p 349-354
16. T.S. Sidhu, S. Prakash, and R.D. Agrawal, Hot Corrosion Studies of HVOF Sprayed Cr3C2-NiCr and Ni-20Cr coatings on Nickel-Based Superalloy at 900 °C, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**, p 792-800
17. J.M. Guilemany, M. Torrell, and J.R. Miguel, Comparison of Erosion-Corrosion Properties for Waste Incinerator Protection by HVOF Coatings. *Proceedings of Eurojoin 2006*, V1 (2006) p 173-182. European Federation of Welding. EWF Eurojoin 2006. Santiago de Compostela, Spain, 2006
18. K. Salmenoja, *Field and Laboratory Studies on Chlorine-Induced Corrosion in Boilers Fired with Biofuels*. Academic Dissertation, Abo Akadei, 2000, p 102
19. A. Zhas, M. Spiegel, and H.J. Grabke, Chloridation and Oxidation of Iron, Chromium Nickel and Their Alloys in Chloridizing and Oxidizing Atmospheres at 400-700 °C, *Corr. Sci.*, 2000, **42**, p 1063-1122



20. M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, and T.A. Mäntylä, High Temperature Corrosion of Coatings and Boiler Steel in Reducing Chlorine-Containing Atmosphere, *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **V161**(2-3), p 275-285
21. H.J. Grabke, E. Reese, and M. Spiegel, The Effects of Chlorides, Hydrogen Chloride, and Sulfur Dioxide in the Oxidation of Steels below deposits, *Corr. Sci.*, 1995, **V37**(7), p 1023-1043
22. B.S. Sidhu and S. Parkash., Nickel Chromium Plasma Spray Coatings: A Way to Enhance Degradation Resistance of Boiler Tube Steel in Boiler Environment, *J. Therm. Spray Technol.*, 2006, **V151**(1), p 131-140
23. A. Ruh and M. Spiegel, Thermodynamic and Kinetic Consideration on the Corrosion of Fe, Ni and Cr Beneath a Molten KCl-ZnCl₂ mixture, *Corros. Sci.*, 2006, **48**, p 679-695

Peer Reviewed

B) ARTICLE III: “Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos”.J.M. Guilemany, M.Torrell, S. Dosta, J.R. Miguel; Revista de Metalurgia CENIM.

L'article que es presenta a continuació realitza la comparativa dels recobriments D-1005 obtinguts amb diferents gasos de combustió. Es discuteixen els resultats i obtinguts pels sistemes H₂-D-1005 i el C₃H₆-D-1005. A diferència del que s'ha presentat en la memòria, en aquest treball, es valoren de forma principal les propietats tribològiques i de microduresa dels recobriments obtenint diferències molt lleus entre les seves propietats, tot i que el recobriment C₃H₆-D-1005 mostra una millor resposta a les demandes tribològiques i mecàniques. Per altra banda, es presenten assaigs de resistència a l'erosió, on el recobriment projectat amb Propilè obté una millor resposta.

Els assaigs de corrosió presentats es divideixen en, la corrosió electroquímica, on potencials propers als -140 eV indiquen la bona resposta dels recobriments com a protectors en les condicions de l'assaig. La corrosió estàtica és avaluada en aquest article mitjançant els assaigs termogravimètrics, on es quantifica l'increment de massa que produeix l'oxidació en els recobriments. En aquest darrer assaig el recobriment H₂-D-1005 no presenta oxidació aparent, mentre que el C₃H₆-D-1005 presenta un sensible increment de massa que queda frenat després de 2 hores d'assaig. Per altra banda, també s'inclou, l'assaig d'E-C ja discutit en la memòria.

Article III

Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos.

J.M. Guilemany, M.Torrell, S. Dosta, J.R. Miguel.
Revista de Metalurgia CENIM

Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos.

Resumen

En el presente trabajo se obtienen mediante la proyección térmica de alta velocidad (HVOF) recubrimientos que presentan buenas prestaciones para la protección contra los procesos de erosión y oxidación que ocurren en el interior de las plantas incineradoras de residuos sólidos urbanos (IRSU). El artículo presenta la caracterización de recubrimientos HVOF optimizados para esta aplicación así como un estudio detallado de su comportamiento bajo distintos ensayos de desgaste y corrosión que reproducen estos procesos. A través de la variación del gas combustible y las condiciones de proyección se han obtenido, sobre sustrato de acero al carbono, distintos recubrimientos a partir de un polvo del mismo material base Níquel como materia prima. Se demuestra que con la variación de las relaciones de gas y las condiciones de proyección se obtienen pequeñas diferencias de comportamiento a la oxidación y a la erosión de los recubrimientos. Los recubrimientos obtenidos a través de Propileno como gas combustible muestran, con pequeñas diferencias, mejores resistencias a la erosión, mientras que los proyectados con Hidrógeno presentan mejor resistencia a la corrosión estática. En ambos casos los recubrimientos muestran las condiciones suficientes como para proteger un intercambiador de calor en una planta IRSU.

1 Introducció

La incineració és una de les alternatives més utilitzades per a la gestió dels residus sòlids urbans. L'energia generada per aquest procés de combustió es transforma en energia elèctrica a través d'un sistema de turbina de vapor. Els gasos produïts durant els processos de combustió són aspirats cap a la zona de l'intercanviador de calor on es transmet l'energia del gas de combustió al vapor. Aquests gasos arrosseguen les cendres procedents del procés de combustió. El impacte i adhesió d'aquestes en els tubs de l'intercanviador són els responsables dels processos de degradació produïts com a conseqüència dels processos de corrosió i erosió que desaten [1]. El estudi detallat d'aquestes cendres ha permès demostrar que un dels agents corrosius més importants són les sales clorades que formen mesclades de baix punt de fusió. Una de les mesclades trobades en les cendres de les incineradores i recollides com a un dels agents corrosius més agressius és la mescla eutéctica de sales clorades $KCl:ZnCl_2$ [2, 3]. Els fenòmens de corrosió i erosió que originen aquestes cendres obliguen a les plantes incineradores a controlar periòdicament els espessors dels tubs i canviar aquells que es troben en rangs límits que puguin arribar a ocasionar situacions perilloses i quantioses pèrdues.

Mediante processos de projecció tèrmica de alta velocitat (HVOF) se poden obtenir recubriments amb estructures que presenten baixa porositat, baixa oxidació i elevada adherència, minimitzant així els problemes ocasionats pels processos de degradació que sofreixen els tubs de l'intercanviador [4,5]. La alternativa de la projecció tèrmica permet, combinada amb noves composicions de superaleacions, obtenir elevades resistències a l'erosió i corrosió [6,7]. Per altra banda, la producció de recubriments de poques dècimes de mil·límetre economitza el procés en comparació amb tècniques de recarrega o extrusió de tubs de superaleació o compostos [8].

En aquest treball s'ha seleccionat un material comercial base Níquel que presenta les millors característiques per a aquest tipus d'aplicació. Per avaluar el seu comportament s'ha caracteritzat l'estructura així com el seu comportament a erosió, corrosió i processos combinats com els ocorridos en les IRSU [9]. Aquests assaigs han estat realitzats sobre recubriments projectats a través de condicions optimitzades per a dos combustibles diferents (hidrogen i propileno) partint d'una mateixa composició i morfologia del pols utilitzat com a matèria prima.

2 Mètode Experimental

2.1 Materiales

El equipo de proyección utilizado en la obtención de los recubrimientos base Níquel fue una pistola de polvo DJH 2700 con un montaje Sulzer-Metco que permite utilizar distintos gases combustibles. En este estudio se utilizaron Hidrogeno y Propileno. Se han optimizado las condiciones de proyección para dos sistemas de gases de combustión. El acero utilizado como sustrato ha sido el UNS 1055. La composición del material en polvo utilizado como alimentación se muestra en la tabla I.

Tabla I. *Composición del material de partida.*

| %w | Ni | Fe | Cr | Mo | Nb | Al | Ti |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Bal. | 5 | 21.2 | 8.26 | 1.21 | 0.13 | 0.01 |

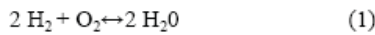
2.2 Condiciones de Proyección

Las condiciones de proyección para ambos casos han sido previamente optimizadas con el objetivo de minimizar la porosidad y la oxidación de los recubrimientos obtenidos. La baja porosidad y mínima oxidación son factores claves en la mejora de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos HVOF. La minimización de estos factores depende de la temperatura de llama de proyección así como de la interacción entre la misma y el polvo utilizado como materia prima. Las condiciones utilizadas se muestran en la tabla II con la relación entre combustible y comburente (R).

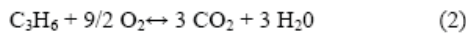
Tabla II Condiciones de proyección de los recubrimientos generados con Propileno y con Hidrogeno.

| Recubrimiento | Gas Combustible (l/min) | R (O ₂ /Gas) | Distancia (mm) |
|---------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| A-1 | 635 | 0,48 | 250 |
| A-2 | 87 | 2,62 | 250 |

La proyección de A-1 con H₂ como gas combustible se rige a través de la reacción (1) que muestra una relación estequiométrica de 0,5. Las condiciones utilizadas se encuentran muy cerca de esta estequiometría pero con un ligero déficit de oxígeno (0,48). Esta reacción generará en la llama una temperatura teórica de unos 3120 K. [10].



La reacción estequiométrica (2) es la que rige el caso de la proyección A-2 con propileno, mostrando una relación de 4,5. La relación utilizada (2,6) presenta un importante déficit de oxígeno comparado con la estequiométrica.



De esta forma se obtiene una temperatura de 3080 K inferior a la del Hidrogeno. Los mayores caudales de gas utilizados en el caso de la proyección por hidrogeno hace que se deban obtener mayores velocidades de partícula y por tanto el tiempo de interacción será menor, haciendo equivalentes los tratamientos térmicos en ambos casos. Las velocidades de partícula obtenidas bajo estas condiciones son de unos 600 m/s en el caso del Hidrogeno pudiendo disminuir hasta un 10% en las condiciones del propileno.

2.3 Ensayos realizados.

a) Ensayo de microdureza Vickers

La determinación de la microdureza de los recubrimientos se ha realizado por microindentación Vickers en un microduremetro MATSUZAWA MXT- α que ofrece cargas variables entre 10 y 1000 g siguiendo la norma UNE-7-423/2. Se han realizado 20 medidas a cargas de 300 g en la sección transversal de cada uno de los recubrimientos.

b) Ensayo de resistencia a la abrasión. Rubber-Wheel

Cada uno de los recubrimientos ha sido ensayado por triplicado bajo el ensayo normalizado de Rubber-Wheel (ASTM G65-91), evaluándose el desgaste que se produce por abrasión mediante la medida de la pérdida de peso o volumen. El ensayo consiste en hacer girar una rueda de caucho de clorobutilo vulcanizado de 22 cm de diámetro a velocidad constante (139 rpm) sobre el recubrimiento. La rueda se va alimentando por gravedad con un flujo de 300g /min de Silica con un tamaño medio de $1\text{mm} \pm 0,2$ como agente abrasivo entre los dos cuerpos. La probeta se ve presionada contra la rueda con una fuerza de 50 N.

c) Ensayo de resistencia a la fricción. Ball-on-Disk

El ensayo Ball on Disk (ASTM G99-90) consiste en una bola de cierto material sometida a una carga que fricciona con un disco del material a ensayar pulido hasta $Ra \leq 0,8$ con papel de desbaste de granulometría 1200, bajo ciertas condiciones atmosféricas. En este caso se ha utilizado una bola de 11 mm de diámetro de WC-6Co a una humedad relativa inferior al 20% y temperatura ambiente. El equipo produce la fricción de la bola contra la superficie pulida del recubrimiento a estudiar y a través de una célula de carga recopila el esfuerzo tangencial del par friccionante. La velocidad de giro de la muestra es de 139 rpm que equivale a una velocidad lineal de 0.11m/s. La longitud recorrida por la bola sobre la superficie del recubrimiento a estudiar debe ser de 1000 metros hasta el final del ensayo. El resultado directo de este ensayo es el coeficiente de fricción del par friccionante y se han estudiado los recubrimientos por triplicado bajo cargas de 5 y 15 N.

d) Ensayo de desgaste Erosivo

Este ensayo ha sido realizado utilizando una pistola de aire a presión alimentada con corindón de grado 24. Se ha fijado la presión de entrada de gases a 2 bar. La pieza proyectada se sitúa a 6 cm de la boquilla de salida y a 45° del flujo del corindón utilizado como agente erosivo. Se recogen valores de pérdida de peso cada 30 segundos. Los resultados se exponen a través de la velocidad de pérdida de volumen del recubrimiento. Con el mismo objetivo se han graficado las rectas de pérdida de peso en función del tiempo.

e) Ensayo electroquímico de corrosión en circuito abierto

Se define como potencial de circuito abierto aquel potencial que alcanza con el tiempo un material frente a la acción de un electrolito. La ecuación de Nernst pone de manifiesto como la magnitud E (potencial) está influenciada por el coeficiente de actividad iónico (γ^{+n}) de un metal y la concentración de éste en la disolución, tal y como muestra la siguiente expresión (3):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\gamma^{+n} [Me^{+n}]) \quad (3)$$

Donde E es el potencial, E_0 es el potencial estándar, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, n es el número de electrones que intervienen en el proceso, F es la constante de Faraday, γ^{+n} es el coeficiente de actividad iónico y $[Me^{+n}]$ es la concentración de la especie metálica en disolución. Los valores de E_{oc} cambian con el tiempo cuando un material se expone a la acción de un electrolito. Dicho electrolito interacciona con los elementos del material y lo transforma. La transformación que tiene lugar puede ser de tipo protectora (como por ejemplo la formación de una capa de pasivación) con lo que el valor de E aumenta con el tiempo, o si tiene lugar un proceso de degradación del material (como por ejemplo la formación de una capa de óxido porosa), el valor de E disminuye con el tiempo.

La medida del potencial de circuito abierto es uno de los principales parámetros de corrosión y permite conocer el potencial en estado estacionario de la muestra bajo circuito abierto. A través del valor del potencial conocemos la capacidad protectora del recubrimiento sobre el sustrato. El equipo utilizado es un potencióstato / galvanostato EG&G PRINCETON RESEARCH 263 conectado a una celda electroquímica. Las probetas recubiertas forman el electrodo de trabajo. El área de trabajo es circular con una superficie de 1 cm². Además del electrodo de trabajo, la celda dispone de otros dos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, KCl saturado y una red de Pt como electrodo auxiliar. Como electrolito se ha utilizado 80 mL de una disolución acuosa de NaCl al 3,4 %, aireada y sin agitar.

f) Ensayo erosivo-corrosivo

El dispositivo diseñado en el CPT consiste en un soplete capaz de expulsar una corriente de aire a 600°C. El flujo de aire dirige una gota de disolución acuosa 0,05 M de la mezcla eutéctica KCl:ZnCl₂ (52:48

wt%) hacia el sustrato. Esta mezcla de sales cloradas ha sido descrita ya en la bibliografía como una de las causantes de corrosión y también ha sido identificada durante este estudio por EDS en las cenizas provenientes de la incineradora donde se han realizado los ensayos [1, 7]. La temperatura de la corriente de aire es suficiente para que las sales lleguen fundidas a la superficie del sustrato perdiendo el agua de disolución. Estas partículas quedan adheridas a causa del impacto en la superficie del sustrato simulando el proceso de impacto de las cenizas a los tubos recubiertos en el interior de la incineradora [1, 7,11].

El proceso descrito combina la erosión durante el impacto de la gota y la corrosión por las sales que quedan adheridas a la superficie. El ensayo se realiza durante 12 h y consume un litro de la disolución salina. El esquema del dispositivo se muestra en la figura 1. La evaluación posterior del ensayo se realiza a través de las pérdidas de espesor del recubrimiento y el análisis de las posibles fases formadas a través de SEM y EDS.

g) Ensayo termogravimétrico de corrosión bajo sales fundidas

Para este ensayo se ha utilizado el equipo de termogravimetría Scanning Differential Thermogravimetric-analyzer SDT 2960 (TA instruments, New Castle, Delaware, EEUU).

El ensayo consiste en cubrir con la mezcla eutéctica de sales cloradas (KCl:ZnCl₂ 52:48 wt%) 20 mm² de recubrimiento previamente separado del sustrato sobre el que había sido proyectado. El perfil de temperaturas mostrado en la figura 2 ha sido diseñado para generar una primera etapa de secado de las muestras y un posterior fundido de las sales seguido de 120 h de ataque a 400° C. Se estudia la variación de peso de las muestras así como el flujo de calor.

3 Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de los recubrimientos

En las figuras 3a y 3d se observan las secciones transversales de los recubrimientos A-1 y A-2 respectivamente. La optimización experimental de las condiciones de proyección genera estructuras con baja porosidad y bajo nivel de oxidación de la matriz. El polvo de partida ha sido fundido para generar un recubrimiento compacto pero sin llegar a un tratamiento térmico excesivo que pudiera provocar un alto grado de oxidación del mismo. Analizando las micrografías de las figuras 3a - 3d, se observa que el recubrimiento A-1 está levemente más oxidado que A-2, posiblemente por la mayor temperatura alcanzada por la llama. Sin embargo, en ambos casos la cantidad de óxido formado en la zona interlamelar como producto del proceso de proyección es relativamente baja. Intentar reducir más la oxidación llevaría a una menor fusión de las partículas y por tanto a una mayor porosidad. Estos óxidos están compuestos mayoritariamente por óxidos de Cromo [12], por lo que no ejercen funciones pasivantes bajo condiciones de temperaturas elevadas y ataque de cloruros. El óxido de cromo es atacado fácilmente por los cloruros así como fragilizado por el vapor de agua.

3.2 Microdurezas Vickers.

Los valores de microdureza Vickers para los dos recubrimientos se presentan en la gráfica de la figura 4. La dureza del recubrimiento no proporciona, al igual que los ensayos tribológicos, información directa de la capacidad de resistencia a la erosión y corrosión de los recubrimientos estudiados, aunque sí información sobre el estado y la homogeneidad del recubrimiento obtenido. La dureza del recubrimiento es un dato de gran importancia para la optimización de condiciones y parámetros de proyección así como para comparativas entre los distintos recubrimientos generados.

3.3 Tribología de los recubrimientos estudiados

En la tabla III se muestran los resultados de los ensayos tribológicos realizados bajo norma, sobre los recubrimientos estudiados. Los valores del coeficiente de fricción obtenido en el ensayo de Ball on Disk caracteriza el comportamiento del material bajo fricción con un par friccionante de elevada dureza. Los resultados obtenidos permiten una comparación cuantitativa entre los recubrimientos obtenidos bajo ensayos normalizados.

Tabla III Resultados de la caracterización tribológica de los recubrimientos. Coeficiente de fricción a cargas de 5N y 15 N y coeficiente de abrasión.

| Recubrimiento | μ_{5N} | μ_{15N} | $K_{ab}(cm^3/N.m)$ |
|---------------|------------|-------------|---------------------|
| A-1 | 0.613 | 0.631 | $1.4 \cdot 10^{-4}$ |
| A-2 | 0.405 | 0.499 | $1.2 \cdot 10^{-4}$ |

Se observa una disminución en el coeficiente de fricción del recubrimiento A-2 directamente relacionado con los mayores valores de dureza del recubrimiento presentados en el apartado anterior. A mayores durezas se obtiene una menor interacción probeta-contraprobeta que lleva a unos coeficientes menores de fricción. Los resultados de abrasión muestran elevadas resistencias para materiales de su naturaleza y las diferencias entre ambos son poco importantes.

3.4 Ensayo de erosión

Los ensayos de erosión sobre ambos recubrimientos muestran las siguientes velocidades de pérdida de volumen para cada uno de ellos. A-1 presenta una pérdida de $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$ mientras que A-2 presenta una pérdida de $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$. Se puede concluir que la muestra proyectada con propileno (A-2) presenta un mejor comportamiento bajo estas condiciones. Las gráficas de la figura 5 muestran la relación de la masa perdida en función del tiempo para uno de los dos ensayos realizados tanto para A-1 como para A-2. Se ha asimilado la pendiente de la gráfica a la velocidad de erosión, siendo ligeramente menor para el recubrimiento A-2.

3.5 Ensayo electroquímico de corrosión en circuito abierto

A través del ensayo de potencial en circuito abierto se puede evaluar la protección que ejerce el recubrimiento bajo corrosión electrolítica. La evaluación de la protección del recubrimiento puede cuantificarse en términos de capacidad de retención del avance de los electrolíticos. El papel de la porosidad interconectada y la formación de óxidos frente al ataque de los cloruros será clave en este aspecto. En la figura 6 se muestra el gráfico de la variación del potencial de saturación en el tiempo para los recubrimientos A-1 y A-2. Tanto en el ensayo realizado sobre A-1 como en el A-2 se observa que pasada una primera etapa de disminución del potencial hay un aumento del mismo producido por la

aparición de capas de óxido de cromo (Cr_2O_3) que pretenden pasivar al material. Justo después de la aparición de este pico se observa una disminución, aunque no muy acusada, debida a que estas capas de óxido no serán capaces de frenar de forma efectiva a los cloruros. Este fenómeno se puede extrapolar a lo que sucederá a temperaturas más elevadas. Los resultados de estos ensayos y la buena resistencia de los recubrimientos que muestran potenciales elevados y estables en los dos casos indican la compacidad, homogeneidad y la inexistencia de porosidad interconectada [13]. A la vista de los resultados, cercanos a los -140 eV en ambos casos, se puede establecer que los dos recubrimientos ejercerán una buena protección al sustrato que muestra bajo las mismas condiciones valores de -650 eV.

3.6 Ensayo erosivo-corrosivo

Los resultados de los ensayos E-C se valoraron a través de la pérdida de espesor absoluta de distintas secciones transversales de las muestras recubiertas sometidas al ensayo durante 12 h. La pérdida de espesor media del recubrimiento A-1 es de $35 \pm 5 \mu\text{m}$. En el caso de A-2 se observan unas pérdidas de espesor de $12 \pm 11 \mu\text{m}$. Esta disminución de espesor es debida a la combinación de los dos efectos comentados con anterioridad. La oxidación de capas internas y externas del recubrimiento hace que este pierda adherencia entre sus capas que son arrastradas por el proceso erosivo producido por el impacto de las partículas, y por otra parte, se decapan por el aumento de volumen que sufren las capas más internas al oxidarse [2, 14]. Se demuestra tras este ensayo que el recubrimiento A-2 ofrece una mayor resistencia al ataque erosivo corrosivo. Esta mayor resistencia puede asociarse a una estructura más compacta, con menor cantidad de óxidos que puedan favorecer el desgaste del recubrimiento a través del ataque de la unión entre lamelas. Considerando la agresividad del ensayo, se puede valorar muy positivamente el resultado de resistencia a los procesos E-C ya que se encuentran muy por debajo de las 130 μm que puede llegar a perder el sustrato sin recubrir.

3.7 Ensayo termogravimétrico de corrosión bajo sales fundidas

Los ensayos realizados por termogravimetría muestran, para todas las muestras de A-1 estudiadas, que tras 120h de ensayo no existe un aumento de peso por oxidación. El descenso observado en el perfil de peso de la muestra se atribuye a la evaporación de los cloruros utilizados como agente corrosivo [15]. Se concluye que el recubrimiento resiste perfectamente las 120 horas de ensayo sin sufrir oxidación apreciable. La figura 7 muestra el perfil de la evolución de la pérdida de peso y el flujo de calor de una de

las muestras de A-1. El flujo de calor no presenta picos significativos, así se puede descartar la hipótesis de una oxidación del material que no se reflejara como un aumento de peso debido a la pérdida de peso por evaporación de las sales. En el caso del recubrimiento A-2, como se muestra en la fig. 8, el perfil de porcentaje de peso sufre un incremento a partir del peso en seco. Aun así la cinética de oxidación queda frenada a partir de las 2 primeras horas de ensayo. A partir de esos instantes iniciales del ensayo el comportamiento es similar al del A-1. En este ensayo se invierte, aunque de forma poco preocupante, la tendencia observada en el resto de ensayos de este trabajo, donde la erosión o el desgaste en general tenían un papel importante. Esta tendencia se explica por un mejor fundido de las últimas capas del material A-1. En la figura 8 se observa este aumento de peso y su correspondiente pico exotérmico en el perfil de flujo de calor. En este caso se puede cuantificar el aumento de peso por superficie del material como $12,15 \pm 2,5 \text{ mg/cm}^2$, un valor muy bajo si se compara con los 130 mg/cm^2 aumentados por el acero de los tubos bajo las mismas condiciones. Si se comparan los resultados entre los dos recubrimientos se observa que A-1 (hidrogeno) tiene un mejor comportamiento cuando se somete a ensayos de oxidación estática. Una vez analizados todos los resultados para los dos casos se deduce que los recubrimientos base Níquel presentan, proyectados bajo condiciones optimizadas con cualquiera de los dos gases utilizados como combustibles, una buena estructura y composición para la resistencia a corrosión en ambientes clorados como ocurre en el interior de las incineradoras de residuos sólidos urbanos. Comparando los dos recubrimientos utilizados se observa en todos los ensayos que A-2 ofrece unas mejores características de resistencia a la erosión, abrasión, fricción, posee una mayor dureza y resiste mejor a todos los ensayos donde la erosión y la resistencia mecánica del recubrimiento tiene un papel importante. En el ensayo termogravimétrico de corrosión estática bajo sales fundidas no se percibe aumento de peso por parte de A-1 y el aumento de A-2 es muy pequeño y ocurre solo en las primeras horas de ensayo. Para la aplicación como protección de los tubos del intercambiador de calor de incineradoras de residuos sólidos urbanos se considera la resistencia a la oxidación como el factor más importante y por tanto clave en la selección del material a utilizar. La evaluación general del comportamiento de los recubrimientos HVOF base Níquel es que ofrecen, en sus condiciones óptimas, una protección segura para los tubos del intercambiador de las plantas IRSU.

4 Conclusiones

- La proyección térmica de alta velocidad genera recubrimientos que presentan propiedades mecánicas y químicas que pueden ser competitivas en protección de zonas sometidas a ataques de agentes clorados, como es el caso de la incineradora de residuos.
- El material de base Níquel proyectado con hidrogeno (A-1) presenta una mejor resistencia a la oxidación frente a las sales cloradas fundidas a 400°C que el proyectado con propileno (A-2), mientras que este último presenta mejores propiedades de resistencia a la erosión y fenómenos tribológicos, así como una mayor dureza.
- El ensayo electroquímico sobre los recubrimientos da como resultado unos potenciales alrededor de -125 eV por lo que se considera que los mismos garantizarán una muy buena protección del sustrato; obteniéndose un resultado sensiblemente mejor para el recubrimiento proyectado con propileno.
- La combinación de elevadas resistencias a la oxidación bajo sales fundidas, corrosión electroquímica con cinéticas lentas, y elevada resistencia al desgaste, hace de ambos recubrimientos buenas opciones para su utilización como protección en incineradoras de residuos sólidos urbanos.

6 Bibliografia

- [1] Bu-Qian Wang. *Wear*, V. 188, 1-2 (1995) 40-48 .
- [2] Y.S. Li., Y. Niu, W.T. Wu. *Mat. Sci. & Eng.. A* 345 (2003) 64-71.
- [3] M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. *Mat. Sci. & Eng. A* 346 (2003) 168-177.
- [4] V.Higuera-Hidalgo,F.J. Blauñce-Varela, J. Riba-Lopez. *Rev. Metal. Madrid*, V. 42-6 (2006) 444
- [5] Wei-Min Zhao, Yong Wang, Li-Xian Dong, Kai-Yuan Wu and Jin Xue. *Surf. and Coat. Tech.* 2-3 (2005) 293-298
- [6] P.Cadenas, M. Rodriguez, M.H. Staia. *Rev. Metal. Madrid*, V 43-1 (2007) 50-62.
- [7] T.S Sidhu, S. Prakash and R.D. Agrawal. *Surf. & Coat. Tech.*, V 198, . 1-3 (2005) 441-446
- [8] A. Agüero. *Rev. Metal. Madrid* V 43-1 (2007) 63-75.
- [9] H.Y. Al-Fadhli, J. Stokes, M.S.J. Hashmi,B.S. Yilbas. *Surf. & Coat. Tech*, V 200 20-21 (2006) 5788.
- [10] JM.Guilemany, J.Nutting, V.Sobolev. *High Velocity Oxy Fuel Spraying. Theory, Structure-pr Relationships and Applications*. Maney Publishing. Leeds UK (2004). ISBN 1 90265 372 6
- [11] Y. Longa Nava, Y.S. Zhang, M Takemoto, R.A. Rapp. *Corr. Sci.* (1996) 680-689
- [12] D. Zhang, S. J. Harris , D. G. McCartney. *Mat. sci. and eng. A*344 (2003) 45-56.
- [13] W.M. Zhao, Y. Wang, T. Han, K. Wu, J. Xue. *Surf. & Coat Techn.*, 183 (2004) 118-125
- [14] Vani Shankar, K Bhanu Sankara Rao, S.L. Mannan. *J. of Nuc. Mat.* 288 (2001) 222-232.
- [15] A. Rhu, M. Spiegel. *Corr.Sci.* 48 (2006) 679-695

Figures

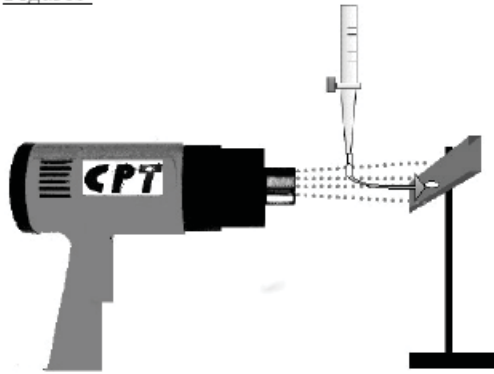


Fig. 1 Esquema del dispositiu erosiu corrosiu.

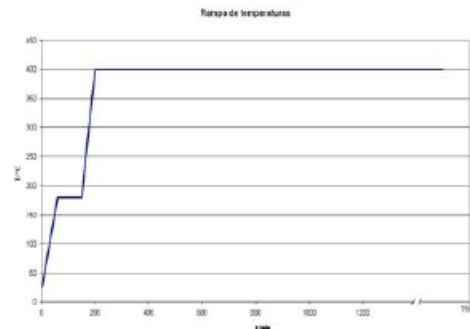


Fig. 2 Perfil de temperatura seguit per el ensay termogravimètric.

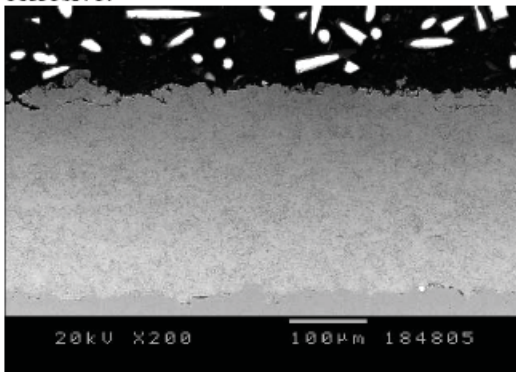


Fig. 3a Micrografia SEM del recubrimiento A-1 projectado utilizando hidrogeno como combustible.

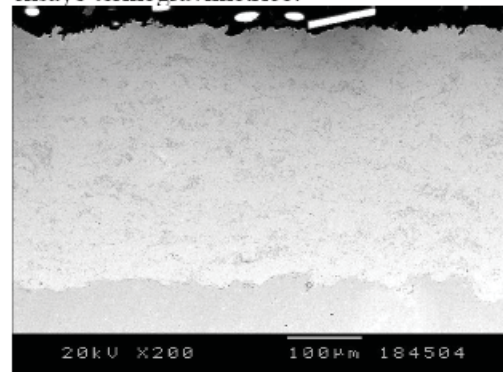


Fig. 3b Micrografia SEM del recubrimiento A-2 projectado con propileno.

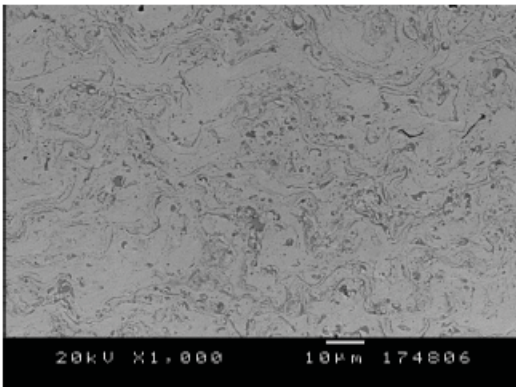


Fig. 3c Detalle de la micrografia SEM del recubrimiento A-1 projectado con combustible hidrogeno.

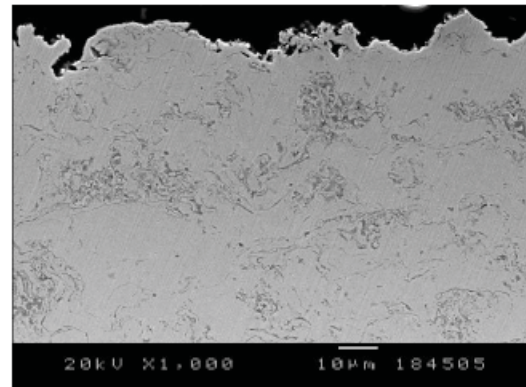


Fig. 3d Detalle de la micrografia SEM del recubrimiento A-2 projectado por propileno.

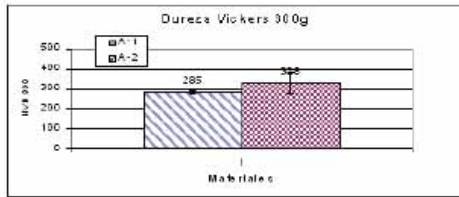


Fig. 4 Valores de dureza Vickers a 300gf y sus desviaciones para los recubrimientos estudiados.

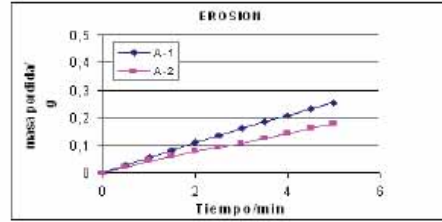


Fig. 5 Pérdida de peso por erosión en función del tiempo de ensayo.

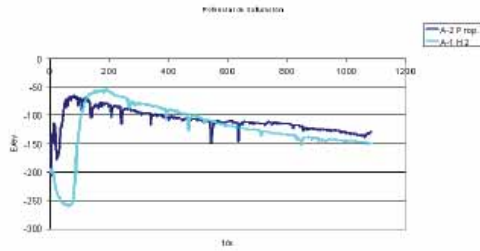


Fig. 6 Ensayo electroquímico de circuito abierto bajo disolución aireada 3.4 % de NaCl.

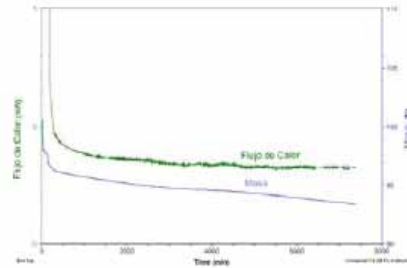


Fig. 7 Evolución del peso y el flujo de calor en el ensayo termogravimétrico para A-1.

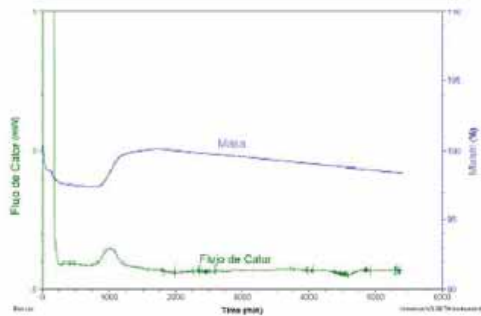


Fig. 8 Evolución del peso y flujo de calor en el ensayo termogravimétrico para A-2

IV.3.1.5 Conclusions Parcial

Les conclusions, a les que s'ha arribat després de l'estudi dels resultats presentats, tant en aquest darrer capítol, com en els articles que el complementen, és resumeixen en els següents punts:

1. El sistema D-1005 ha demostrat presentar bones característiques com a material protector que, aplicat mitjançant HVOF, pot generar recobriments resistents als ambients d'una planta IRSU.
2. El procés d'optimització ha generat, pels dos gasos de combustió, recobriments òptims que mostren estructures compactes amb elevada adherència, baixa porositat i baix contingut en òxids de projecció.
3. Mitjançant aquests recobriments s'aconsegueix aturar l'avenç de la corrosió de forma molt notable en ambdós casos, sense que es presentin camins de penetració per porositats o límits de partícula que permetin l'atac del substrat al que protegeixen.
4. Els assaigs de corrosió en calent sota sals foses mostren diferències molt lleus de resistència entre ambdós recobriments. La formació d'òxid de Níquel, així com d'òxid de Ferro, és comú en ambdós casos.
5. L'assaig de corrosió estàtica demostra que el tub recobert amb D-1005 millora un mínim de 5 vegades la resistència a la degradació. L'assaig termogravimètric indica una resistència a l'oxidació 10 vegades major a la del substrat, en el cas del C₃H₆-D-1005, a la vegada que no s'aprecien símptomes d'oxidació en el cas del H₂-D-1005.
6. Els assaigs electroquímics i atacs per dissolucions salines mostren una immillorable resistència dels dos recobriments de D-1005, tot i que la voltamperometria cíclica indica la possibilitat d'aparició de picadures.

7. La vida en servei, sota els assaigs de boira salina i dissolucions concentrades, augmenta 10 vegades respecte l'acer en ambdós recobriments.
8. De forma general, i considerant lleus diferències que alternen les millors propietats entre els dos sistemes en els assaigs, es pot concloure que el C₃H₆-D-1005 mostra un millor comportament, tant en condicions de sals foses com en dissolució salina. Només sensiblement millorat pel sistema H₂-D-1005 en els assaigs termogravimètrics.
9. En relació a les propietats mecàniques els recobriments D-1005, mostren coeficients de dilatació propers als del substrat i menors valors de Mòdul de Young, assegurant una bona adaptació entre el substrat i el recobriments en els processos de deformació i dilatació, a la vegada que presenta una estructura poc tensionada.

IV-3.2 Estudi comparatiu i detallat del sistema òptim C-6119

El sistema C-6119 s'inclou, per la seva composició, en el grup dels materials base Níquel. A la vista dels resultats presentats anteriorment sobre resistència en caldera, es pot qualificar com el material que presenta millor resistència als fenòmens de degradació després del D-1005. Alguns dels resultats obtinguts pel sistema C-6119, es presenten en els articles internacionals "*Optimisation of HVOF thermal spray coatings for their implementation as MSWI superheater protectors*" J.M.Guilemany, M. Torrell, S. Dosta, J.R. Miguel; *Surface and Coatings Technology* i "*Corrosion protection of Municipal Solid Waste Incinerator superheaters by HVOF thermal spray coatings*" J.M. Guilemany, M. Torrell, S.Dosta, J.R. Miguel; *International Thermal Spray Conference 2008*; presentats en el capítol V. En els següents apartats es recullen els resultats no publicats que complementen, o aporten noves dades a les publicacions ja editades.

IV-3.2.1 Matèries Primeres

El material escollit per a l'obtenció dels recobriments propis a la composició del C-6119 ha estat la pols comercial atomitzada Carpenter 6119. Les particularitats d'aquest material rauen en que la matriu de Níquel, austenítica, conté, a diferència del D-1005, un contingut més elevat en Molibdè que incrementa la seva resistència a l'atac dels clorurs, presència de Tungstè, que millora les seves propietats mecàniques, però també un major contingut en Ferro, que pot generar atac per oxidació activa^[12].

L'estudi granulomètric i morfològic de la pols de partida es presenta en les figures 4.80 i 4.81.

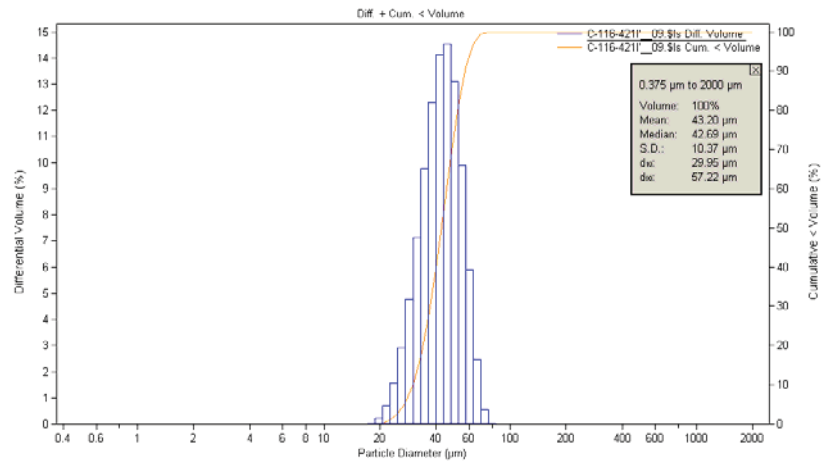


Fig. 4.80. Campana de distribució granulomètrica i taula dels valors obtinguts. Els resultats de difracció laser mostren una campana de gauss amb valors ajustats entre +20-80, amb un valor mitjà al voltant de les 41 µm. Aquests valors permeten, que les condicions de projecció afectin per igual a la majoria de les partícules, ja que aquestes, es troben en un rang ajustat de mides. Es confirma aquesta distribució granulomètrica, així com la morfologia atomitzada, mitjançant les imatges de SEM de les figures 4.81.

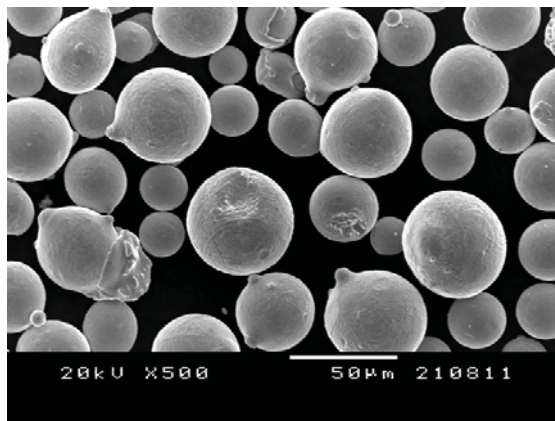


Fig. 4.81 a Superfície lliure de la pols C-6119. Observació general.

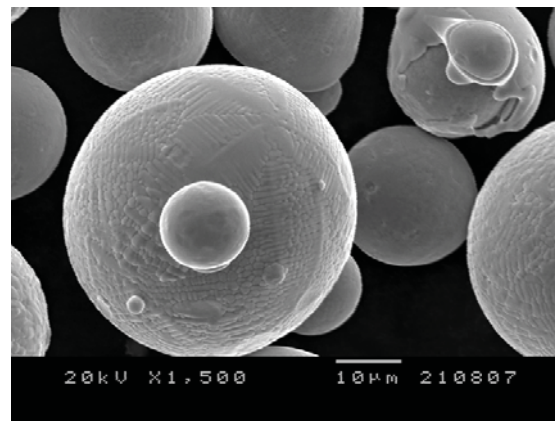


Fig. 4.81 b. Detall d'una partícula atomitzada de C-6119.

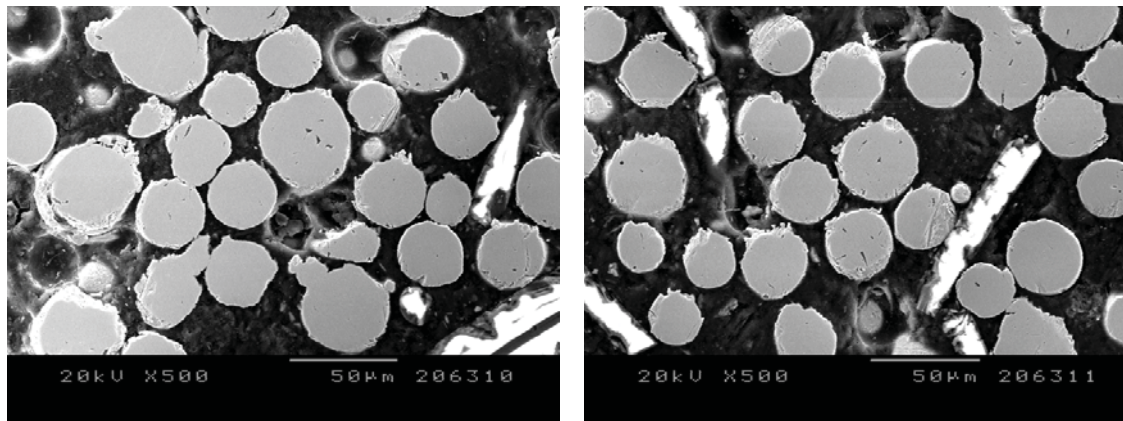


Fig. 4.81 c Secció transversal de la pols C-6119 Fig. 4.81 d Secció de les partícules de C-6119

La morfologia atomitzada, donada pel procés de conformació, i la homogeneïtat de les mides fan d'aquesta pols un material idoni pel procés de projecció.

Pel que fa a la composició, en l'anàlisi DRX de la figura 4.82, s'obté una única fase cristal·lina, la mateixa fase austenítica de Ni assignada a la pols de D-1005. Es tracta de dues pols de materials amb diferents composicions, però degut a que es tracta, en els dos casos, de solucions sòlides base Níquel, presenten una estructura cristal·lina i paràmetres de xarxa, equivalents.

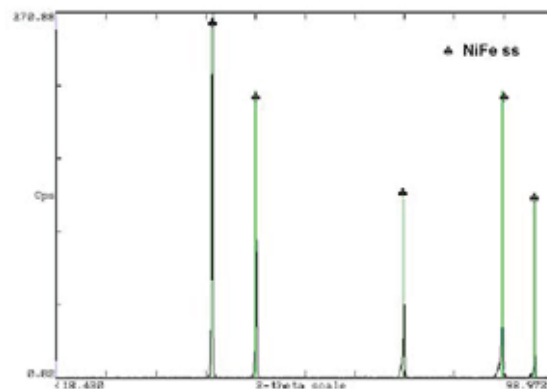


Fig.4.82 Difracció de Raig-X de la pols de partida.

IV-3.2.2 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Hidrogen com a gas combustible.

A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en recobriments H₂-C-6119

a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua d'espessor

Els resultats obtinguts en els assaigs de corrosió estàtica i E-C, pels recobriments H₂-C-6119 optimitzats, es presenten en la gràfica de la figura 4.83.

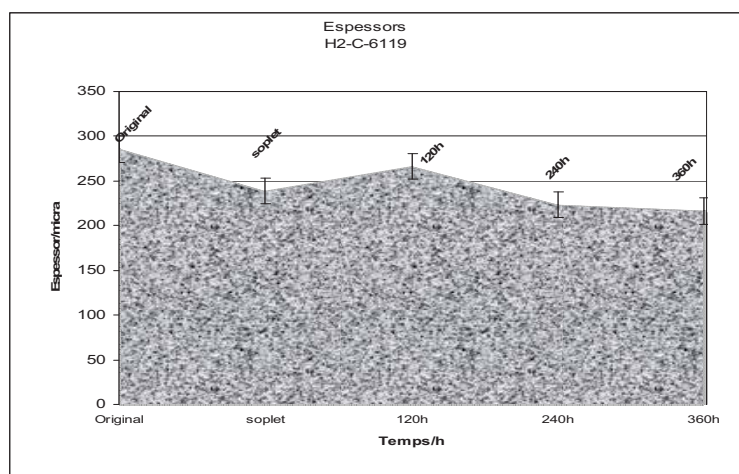


Fig.4.83. Perfil d'espessors pels assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

S'observa l'agressivitat de l'atac en l'assaig E-C, on el recobriments H₂-C-6119 presenta una pèrdua d'espessor important. Pel que fa a l'atac de corrosió estàtica, la pèrdua d'espessor amb el temps mostra una tendència creixent. En la figura 4.84 es quantifiquen aquestes pèrdues. No s'observa una tendència definida, pel que fa a les successives pèrdues als diferents temps

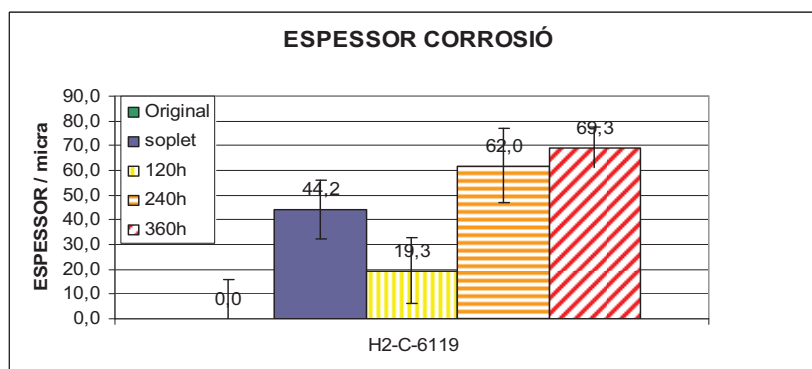


Fig.4.84. Pèrdues d'espessors en els assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

L'estudi de les seccions transversals dels recobriments assajats, imatges de les figures 4.85, mostra com aquests valors recullen perfectament el que ha succeït al llarg dels diferents assaigs, no hi ha una oxidació del recobriment que romangui adherida, sinó que la capa afectada ha estat totalment descohesionada amb la conseqüent pèrdua de material que podria portar a la desprotecció total del substrat amb el pas del temps. S'aprecien també defectes en l'estructura del recobriment, i l'estructura inicial, aparentment compacte, es revela com una estructura poc cohesionada, com s'observa en les zones més superficials del recobriments assajats a 240 i 360 hores.

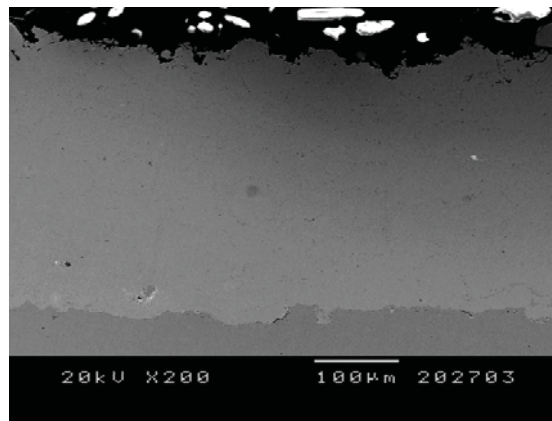


Fig.4.85 a. Recobriment original H₂-C-6119.

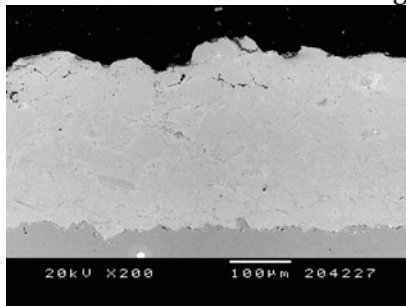


Fig.4.85 b. H₂-C-6119 després de 120h d'assaig

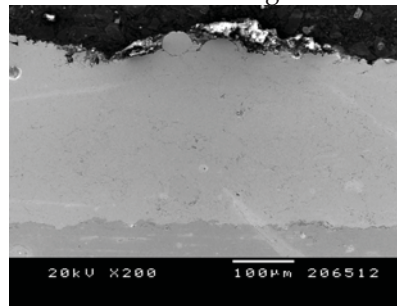


Fig.4.85 c. H₂-C-6119 després de 240h d'assaig

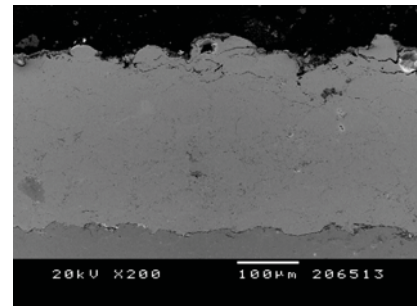


Fig.4.85 d. H₂-C-6119 després de 360h d'assaig

Els fenòmens esdevinguts en l'assaig E-C, mostrats en les figures 4.86, segueixen la mateixa tendència que en l'assaig estàtic. No s'hi observa presència de capes adherides de productes de corrosió, sinó que s'observa una pèrdua d'espessor per descohesió del material. No es poden minimitzar els valors obtinguts a simples pèrdues de la capa més superficial afectada per la rugositat, sinó que hi ha una pèrdua de material en zones profundes del recobriment.

El procés de degradació és clarament equivalent als descrits en els recobriments NiCrMoFeW, de composició equivalent al C-6119, mostrats en l'apartat IV-2.4.3.

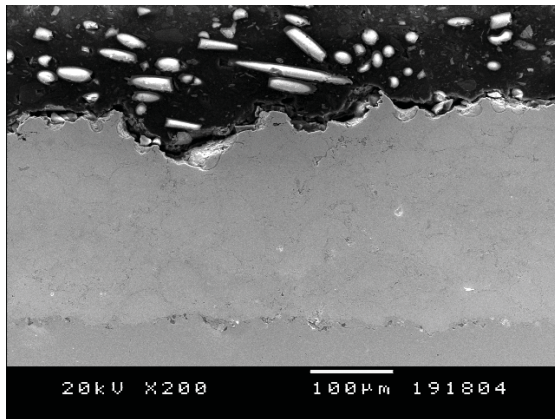


Fig. 4.86 a. Secció transversal del recobriments assajat a E-C

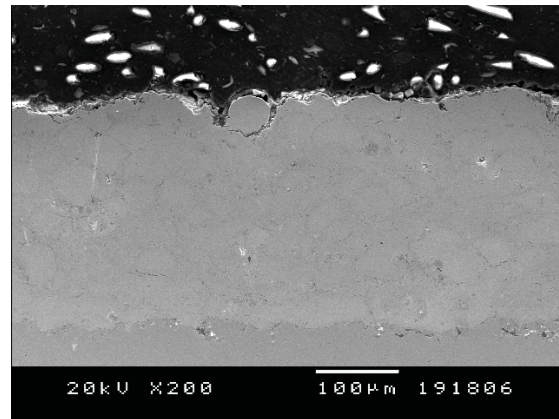
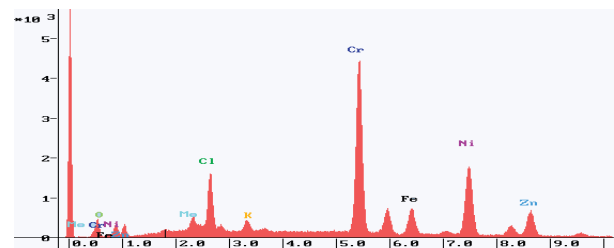
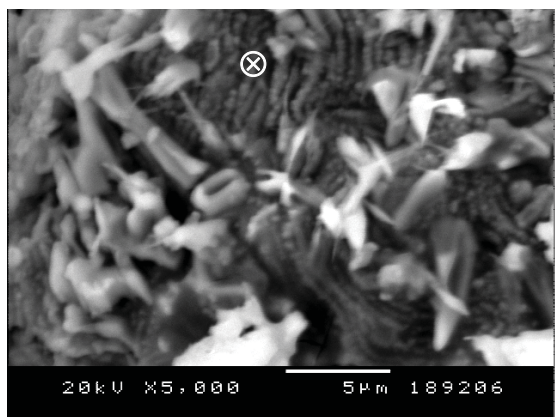


Fig.4.86 b Secció transversal del recobriments assajat a E-C

a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació.

En l'estudi per SEM-EDS de superfícies lliures dels assaigs de corrosió s'observa el deteriorament de la superfície, així com el creixement de diferents fases oxidades. En la imatge 4.87, a part de la zona oxidada que ha estat puntualment analitzada per EDS, també s'hi identifica estructures en forma de plaquetes pertanyents a òxids de Níquel identificades de forma més clara en la DRX. L'anàlisi EDS indica un percentatge similar de Níquel i Crom, indicant que aquest darrer pateix la reacció amb la mescla de sals, també presents en l'anàlisi. La formació de clorurs i/o òxids de Crom adherits en superfície no han pogut ser identificats per l'anàlisi de DRX.



| ⊗ | Ni | Cr | O | Cl | Zn | K | Fe | Mo |
|----|-----|------|------|-----|------|------|-----|-----|
| %p | Bal | 26,1 | 11,9 | 5,9 | 15,1 | 1,01 | 7,0 | 3,5 |

Fig. 4.87 a. Imatge i anàlisi EDS de productes de corrosió adherits en superfície.

En zones com la que es mostra en la figura 4.87 b, es troben fases oxidades riques en Níquel, les quals concorden amb els anàlisis de DRX presentats seguidament. Per altra banda, en la figura 4.87 c, s’observen diferents clorurs o oxiclорurs, probablement amorfs, que presenten diferents morfologies a causa de les variacions de la composició relativa entre el metall i el Clor present.

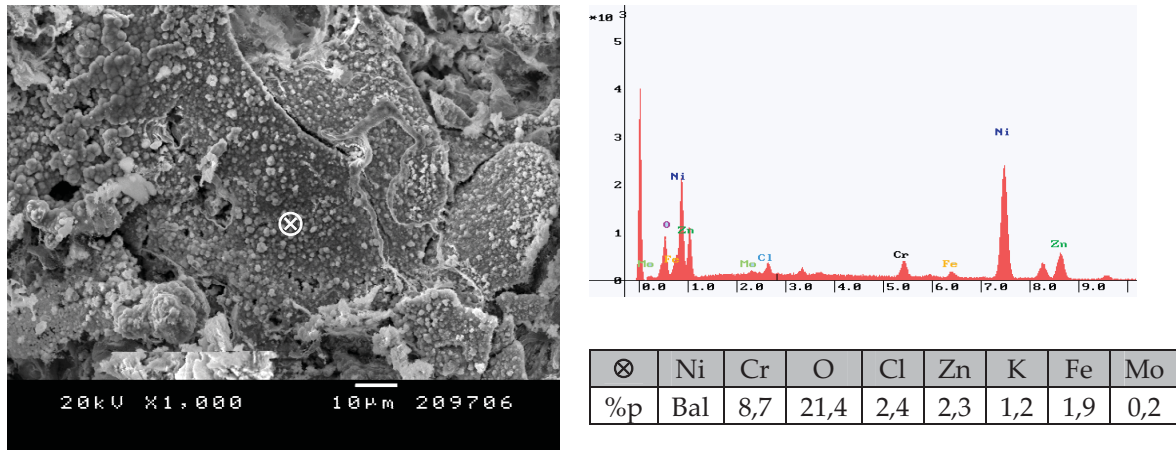


Fig. 4.87 b. Superfície lliure, presència majoritària d’òxids de Níquel i anàlisi EDS.

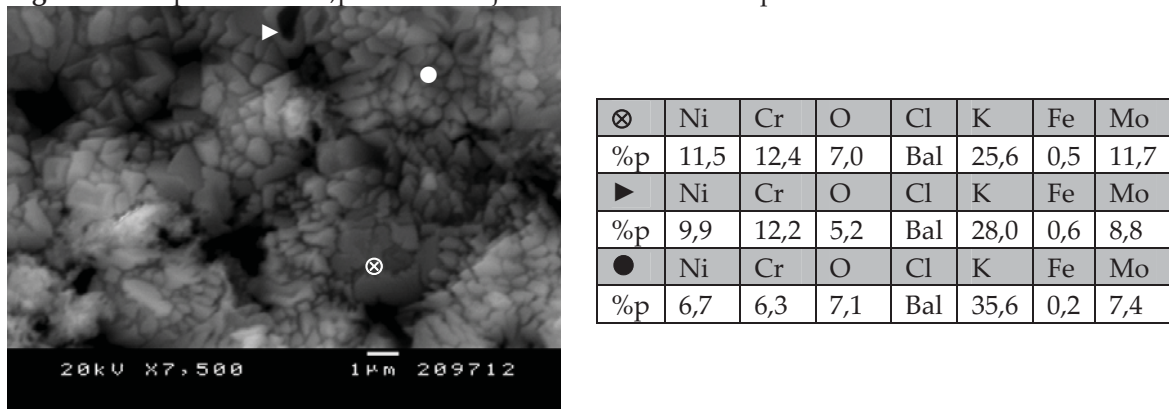


Fig. 4.87 c. Presència de diferents clorurs en la superfície del recobriments i anàlisi EDS.

Els perfils de concentració per EDS indiquen aquestes mateixes tendències, la degradació d’aquest material és mitjançant un procés de descohesió del material en superfície, tot i que hi hagi una mínima corrosió superficial com s’observa en la figura 4.88 a. El cas de la figura 4.88 b, corresponent a les 240 hores d’assaig, mostra certa oxidació del Crom de la matriu en les zones superficials, però també s’hi observa penetració de la corrosió fins al substrat. Aquesta falta total d’aïllament del recobriments a 240 hores queda desmentida per la imatge 4.88 c, corresponent a 360 hores, on es mostra que, no hi ha

penetració pel recobrint, per tant el problema a 240 hores prové d'un mala protecció de la zona lateral del recobrint per on hi ha hagut penetració de les sals foses. Cal remarcar la degradació que s'observa, tant en les imatges de SEM com en els perfils de concentració, a unes 20 µm de la superfície. Analitzant les imatges de SEM s'observa de forma clara com la part superficial del recobrint va degradant-se i les partícules que formen el recobrint es van descohesionant. Aquest comportament indica que el recobrint de H₂-C-6119, tot i no presentar una degradació severa amb el temps, no ofereix una garantia de protecció.

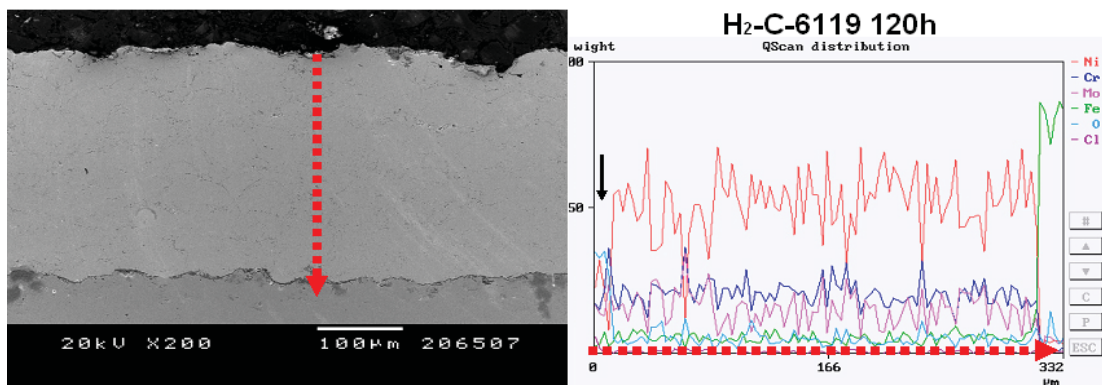


Fig.4.88 a. Perfil de concentracions del la secció transversal de H₂-C-6119 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

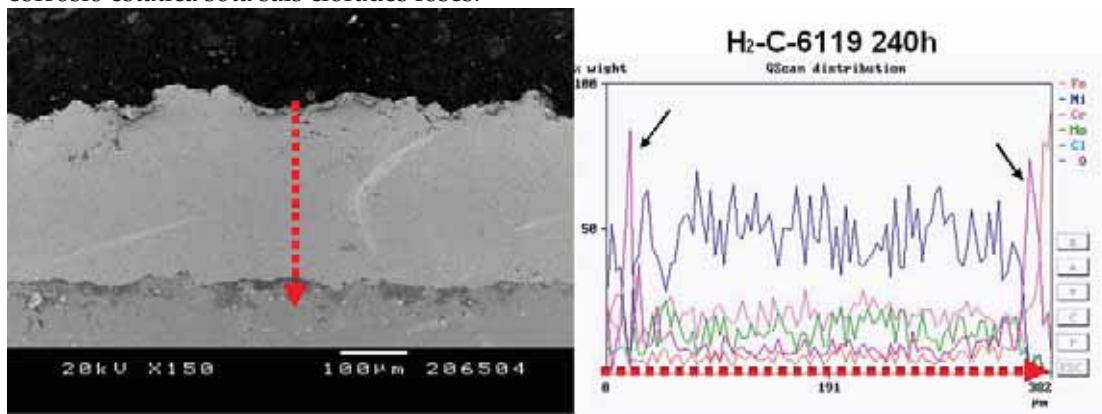


Fig.4.88 b. Perfil de concentracions del la secció transversal de H₂-C-6119 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

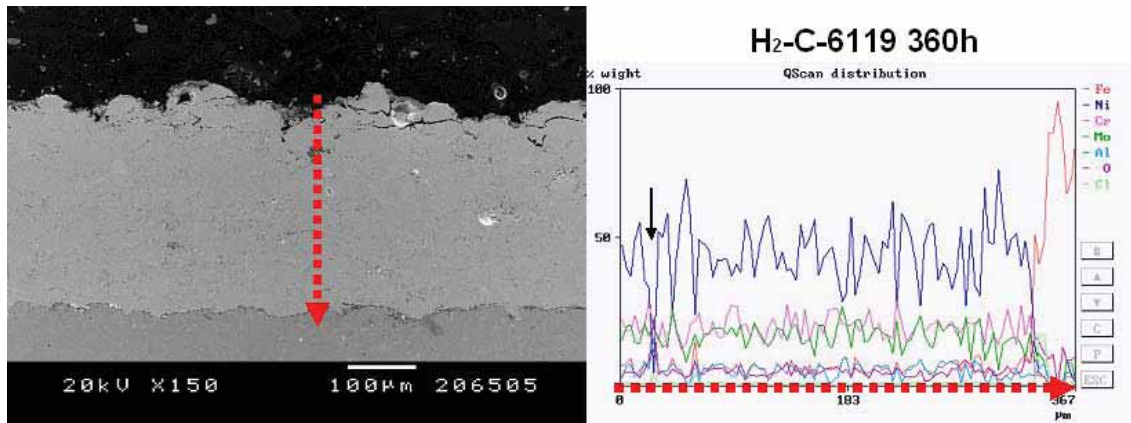


Fig.4.88 c. Perfil de concentracions del la secció transversal de H₂-C-6119 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica.

En els mapes de concentració obtinguts per microsonda electrònica després de 120 hores d'assaig (Figura 4.89 a), s'observa una franja d'unes 4 µm de productes de corrosió en superfície. És interessant observar com la capa superficial rica en Clor es troba per sota de la capa superficial rica en Oxigen. Per altra banda, s'observa com existeix una certa concentració de Crom i Níquel en tota aquesta franja. Aquestes distribucions confirmen que hi ha reacció del Clor amb els elements metàl·lics del aliatge, i també com el front de degradació, com es descriu en el procés d'oxidació activa, va penetrant deixant enrere les capes d'òxids porosos o descohesionats. Destaca també la presència de cert percentatge de Clor en zones internes del recobriments, indicatiu dels problemes que presenta el recobriments com a barrera segellant.

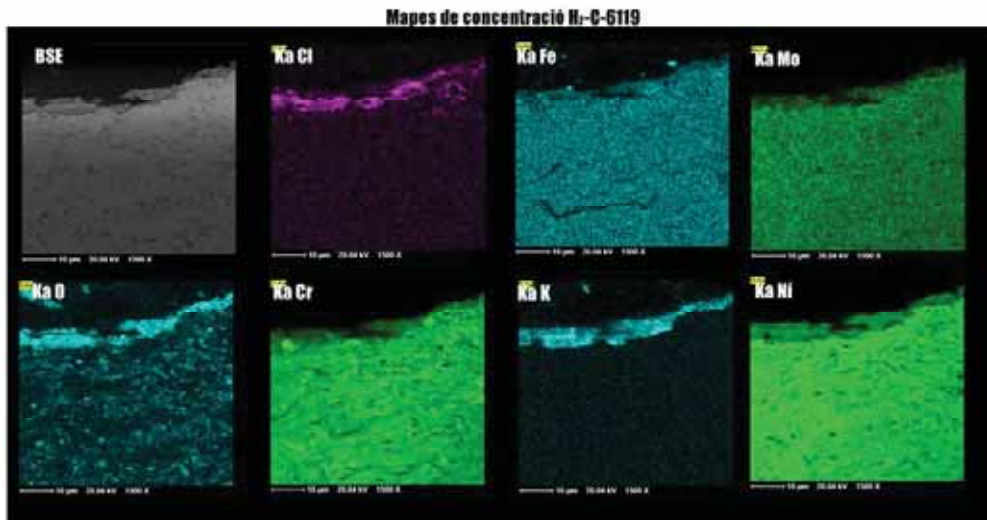


Fig.4.89 a. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-C-6119 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

En les imatges de la figura 4.89 b, es va aconseguir retenir, en la preparació de mostra, una part important dels òxids mixtes adherits en superfície. Es detecta que estan compostos majoritàriament de Ferro i poc adherits en la superfície del recobriment. S'identifica l'oxidació d'algunes zones internes del recobriment, així com la penetració del Clor. Aquests processos han tingut lloc mitjançant la penetració dels agents corrosius pels camins de baixa compacitat, situats en els límits de les partícules de projecció; típics fenòmens de degradació en recobriments HVOF [5,13-16].

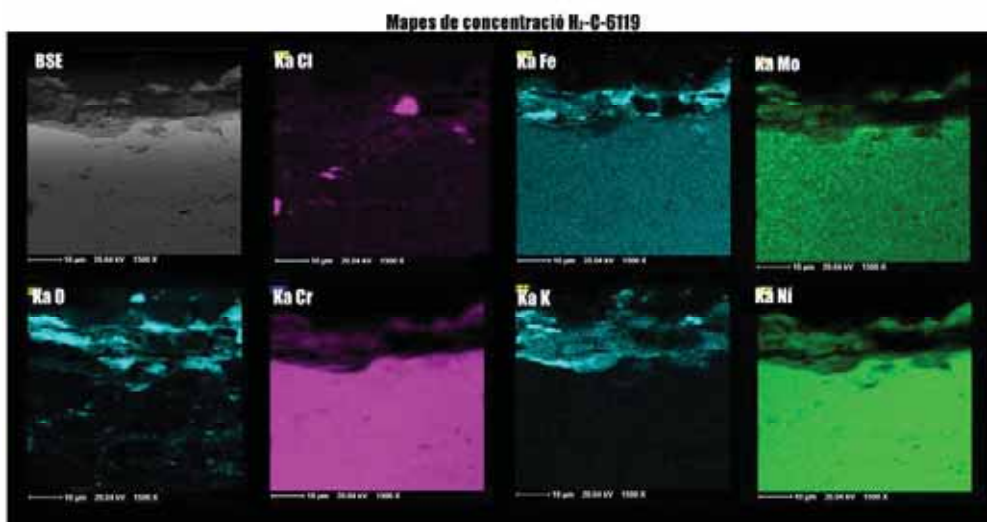


Fig.4.89 b. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-C-6119 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

Els mapes a 360 hores, mostrats en la figura 4.89 c, confirmen els processos descrits fins el moment, la capa de productes de corrosió segueix creixent en contra de la capa de recobriment però amb una cinètica molt lenta, mentre que la pèrdua d'espessor és responsabilitat dels processos de penetració i decapat [3, 17]. Aquesta capa d'òxid permet veure, al igual que en els mapes a 240 hores, com algunes zones assignades a òxids de Ferro inclouen altres cations, com el Potassi o la formació d'espineles amb òxids mixtes de Crom i Zinc, identificats en els pics de fons d'alguns dels DRX [18-20]. L'elevat percentatge de Potassi, en les capes d'òxid de Ferro, on no es troba acompanyat del Clor, s'explica per la formació d'aquest tipus de compostos. La zona més rica en Oxigen, sense que s'observi cap altre element, s'atribueix a la presència d'òxid de Zinc.

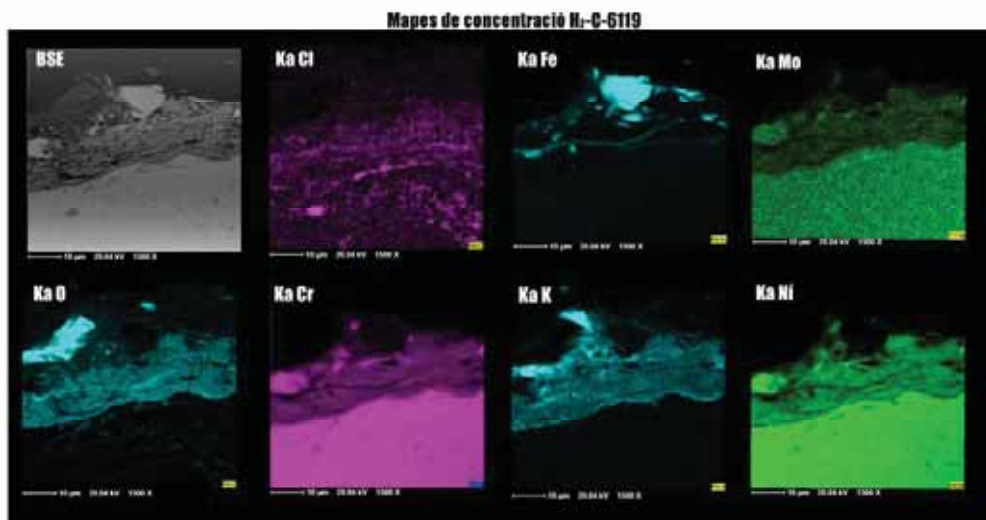


Fig.4.89 c. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-C-6119 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió

Els anàlisis de DRX, presentats en la figura 4.90, permeten confirmar la presència de bunsenita (NiO). També s'identifica, en el DRX a 240 hores, la presència d'estructures assignades a la magnetita (Fe₃O₄), que probablement englobi, sota aquesta mateixa estructura, diferents òxids de Ferro o Crom, tipus Franklinita, amb altres elements, com el Zinc o el Potassi. S'han assignat els pics

més representatius de les fases majoritàries, mentre que diferents composicions d'òxids mixtes i variants de composició de les estructures principals han estat identificades en els pics de fons.

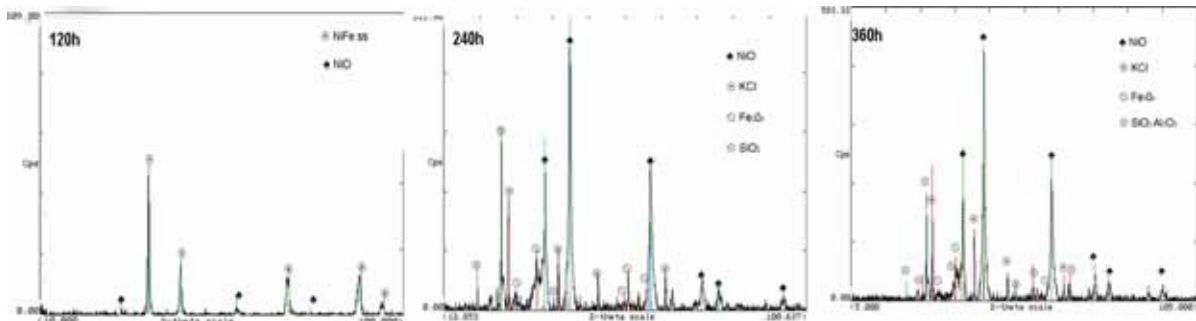


Fig.4.90. Difractogrames de DRX dels productes de corrosió obtinguts després de l'assaig de corrosió estàtica.

Els resultats dels assaigs termogravimètrics (apartat IV-3.4), presenten augment de la massa, atribuït a la oxidació del recobriment. Aquests resultats es complementen mitjançant l'estudi DRX presentat en la figura 4.91. Es confirma que, en el sistema H₂-C-6119, la formació del NiO, s'esdevé en les primeres hores d'assaig. El difractograma a 120 hores en l'assaig estàtic i l'assaig termogravimètric coincideixen totalment.

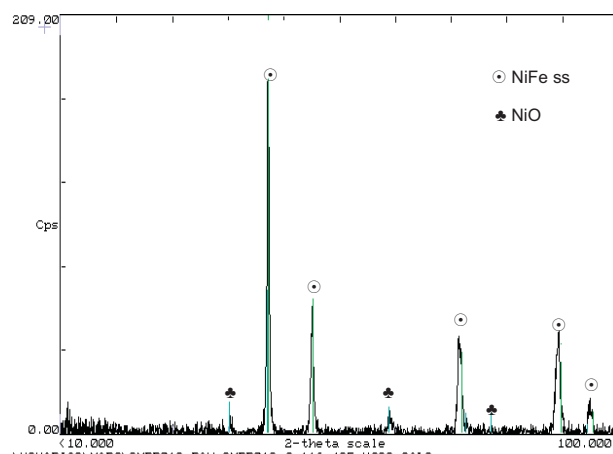


Fig.4.91. Difractograma de R-X de la mostra sotmesa a l'assaig termogravimètric.

B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en recobriments H₂-C-6119

b.1 Anàlisis electroquímics.

Els resultats dels estudis electroquímics, publicats en els articles internacionals de l'apartat IV-3.4, es complementen amb la següent discussió. La corba voltamperomètrica, mostrada en la figura 4.92, descriu una histeresis negativa, on el potencial de repassivació és major que el potencial d'equilibri, per tant no s'esperen problemes per picadura. Els potencials observats fan pensar, en que hi ha una certa oxidació que podria ser passivant o be continuar la corrosió al llarg de tot el recobriments. La realització d'altres assaigs en aquest camp, mostren seguidament, com la passivació del recobriments no s'esdevé o aquesta no és suficientment efectiva, ja que a llargs temps d'assaig el recobriments presenta corrosió.

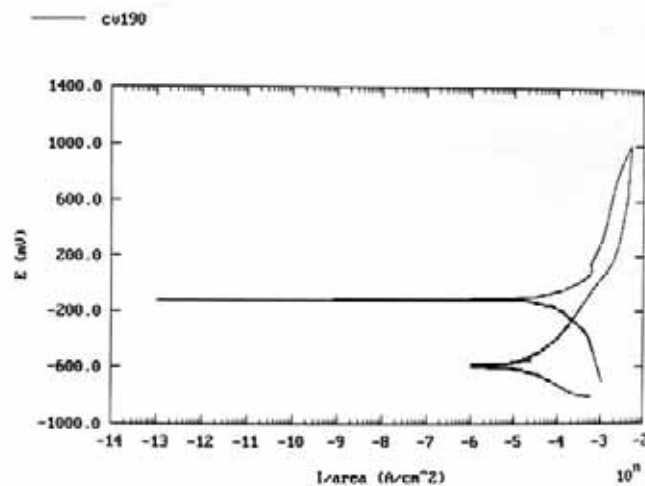


Fig.4.92. Dependència del potencial de corrosió en funció de la intensitat.

Les imatges 4.93 mostren en detall la secció transversal d'una de les mostres sotmesa a l'assaig electroquímics; s'observa com realment hi ha hagut una certa oxidació de la matriu en les zones on aquesta presenta una major fusió pel procés de projecció. S'observa com l'oxidació es localitza al voltant de les partícules que no han fos. Els defectes presents en l'estructura del recobriments faciliten aquesta penetració de la corrosió, produint òxids rics en Ferro i Crom.

No hi ha hagut penetració fins al substrat durant l'assaig, però tampoc ha generat una passivació eficient.

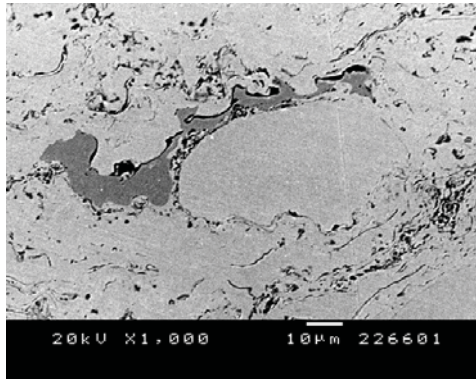


Fig.4.93 a. Secció transversal de la mostra sotmesa a l'assaig electroquímic

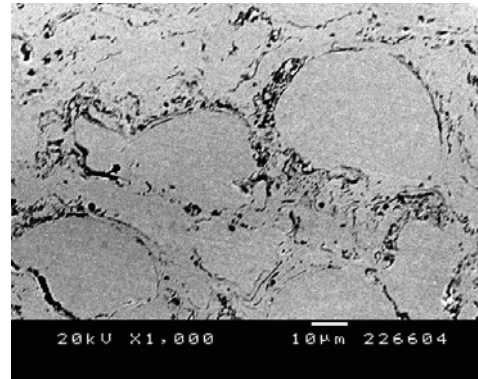


Fig.4.93 b. Secció transversal de la mostra sotmesa a l'assaig electroquímic

b.2 Resistència a solucions salines concentrades

L'assaig normalitzat de boira salina mostra, en les imatges de la figura 4.94, un retràs important en l'aparició de la corrosió, però no arriba a superar les 1500 hores com en el cas dels recobriments D-1005. En aquest cas, al voltant de les 800 hores, apareixen zones lleugerament degradades. Els punts de discontinuïtat, que s'observen des de les primeres hores d'assaig, són provocades per adhesió de cera i sals del propi sistema d'assaig, però no per corrosió.

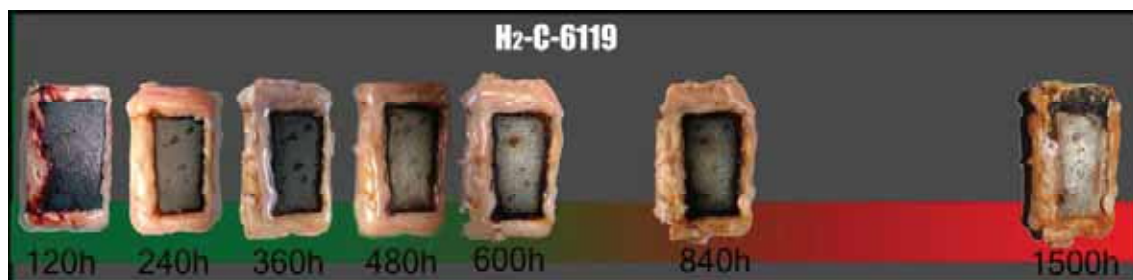


Fig. 4.94. Observació superficial de les mostres de H₂-C-6119 en boira salina.

En el cas dels assaigs de corrosió a temperatura sota solucions salines, mostrats en la figura 4.95, s'observa com la resistència del recobriments H₂-C-6119 es troba sobre les 150-200 hores. La major concentració de clorurs en la dissolució de ZnCl₂ és la responsable de la diferència observada. A la vista de tots els resultats recollits, s'observa que el H₂-C-6119 mostra certa resistència a la corrosió sota solucions salines, fins i tot en calent. Els resultats no són, ni molt

menys, tant esperançadors com en el cas del D-1005. L'obtenció d'una estructura menys compacte, tot i l'optimització els paràmetres, així com una matriu més rica en Ferro són els factors clau en aquest comportament.

| H ₂ -C-6119 | Hores | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
|--------------------------|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 5%NaCl | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ |
| 5%ZnCl ₂ :KCl | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ |

Fig. 4.95. Observació superficial de les mostres de H₂-C-6119 sota solucions salines de corrosió en calent.

La imatge 4.96 a, mostra l'aspecte superficial del recobriment després de 200 hores d'assaig sota solució de 5%-NaCl. S'observa una corrosió superficial generalitzada en la zona de contacte. La imatge 4.96 b mostra la degradació d'una de les partícules que formen el recobriment mitjançant sals dipositades en superfície. La imatge 4-96 c obtinguda amb electrons retrodispersats permet l'avaluació de tres zones diferenciades, una zona en contrast més clar que pertany al recobriment original, mentre que la part clara amb morfologia més porosa és una zona ja oxidada per la presència de la mescla de KCl-ZnCl₂, en contrast més fosc.



Fig. 4.96 a. Imatge superficial de lupa de les mostres de H₂-C-6119 sota solucions salines de corrosió en calent.

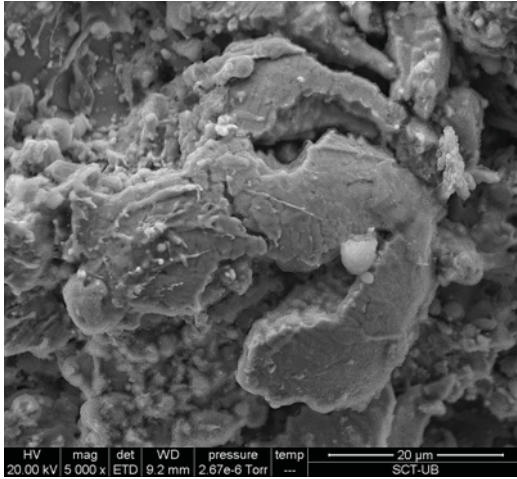


Fig. 4.96 b. Imatge ESEM de les superfícies lliures de H₂-C-6119 sota solucions salines de corrosió en calent.

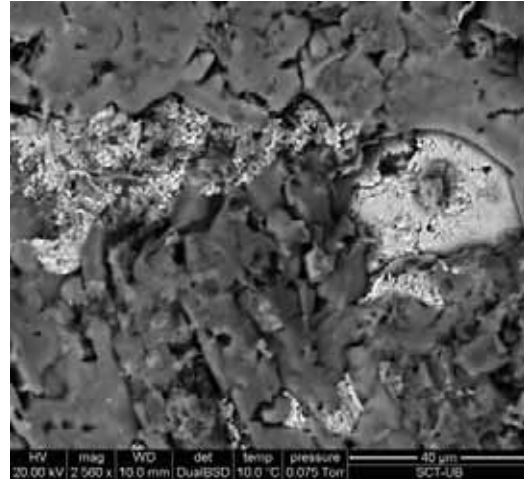


Fig. 4.96 c. Imatge ESEM de les superfícies lliures de H₂-C-6119 sota solucions salines de corrosió en calent..

IV-3.2.3 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Propilè com a gas combustible.

A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en recobriments C₃H₆-C-6119

a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua d'espessor

El cas del C₃H₆-C-6119 presenta, en certs aspectes, algunes millores enfront el seu homòleg H₂-C-6119. Es confirma doncs que alguns dels problemes presentats per H₂-C-6119 són deguts a qüestions d'estructura del recobriment i no a la seva composició. Les gràfiques de les figures 4.97 mostren pèrdues d'espessor, tant en l'assaig de corrosió en calent com en l'assaig d'E-C, però es mostra un increment de la resistència a la degradació respecte el seu homòleg projectat per Hidrogen. Cal considerar que la cinètica seguida per les pèrdues d'espessor, tot i ser pèrdues molt lleus, segueixen essent creixents, i per tant no s'observa una passivació del recobriment. Amb pèrdues d'espessors tant baixes, cal considerar que les primeres 15 μm dels recobriments sempre es mostren menys resistents a causa de la rugositat superficial.

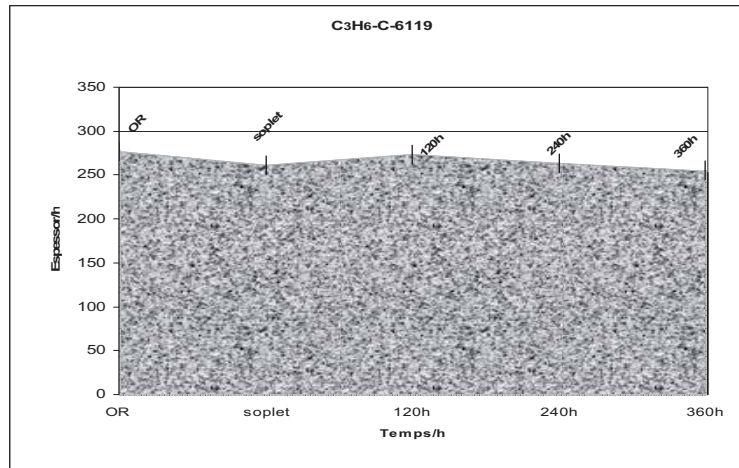


Fig.4.97 a. Perfil d'espessor en l'assaig de corrosió estàtica i soplet sota sals foses.

L'extrapolació a 240 hores dona una vida útil del recobrint d'unes 4600 hores, sota les condicions d'assaig accelerat. En valor absolut d'espessor és el millor dels resultats de resistència a la corrosió estàtica registrats (comparativa basada en el pitjor dels tres valors obtinguts en cada cas).

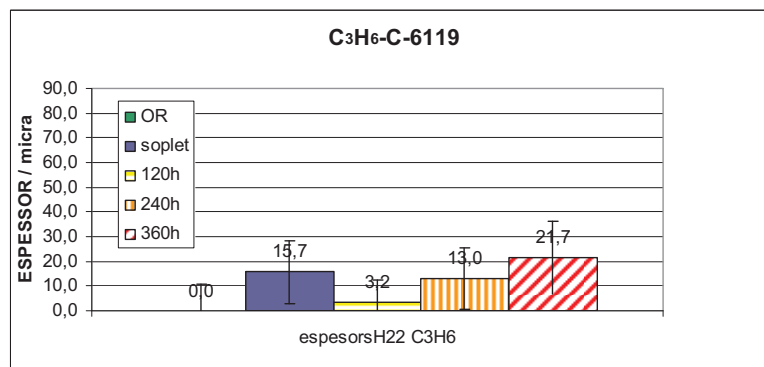


Fig.4.97 b. Pèrdues d'espessor en l'assaig de corrosió estàtica i soplet sota sals foses.

Aquesta pèrdua d'espessor s'observa clarament en les imatges de SEM recollides en les figures 4.98. L'augment de la rugositat superficial del recobrint indica que, encara que de forma molt menys severa, segueixen esdevenint-se els mateixos fenòmens descrits per H₂-C-6119

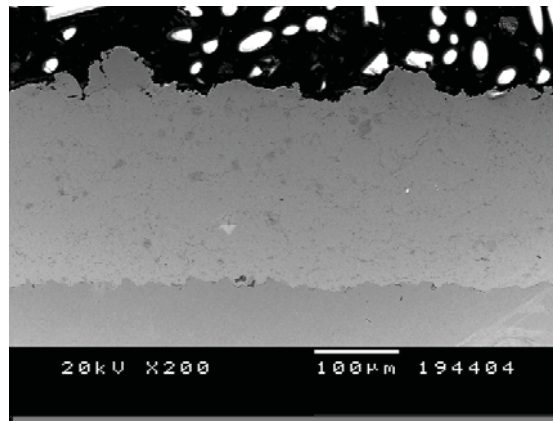


Fig.4.98 a. Recobriment original C₃H₆-C-6119

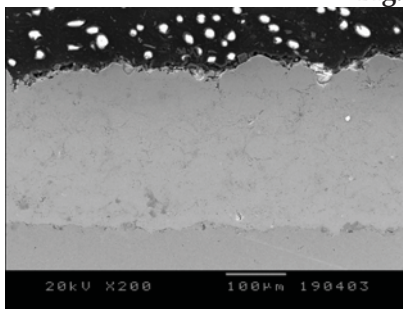


Fig.4.98 b. C₃H₆-C-6119 després de 120h d'assaig

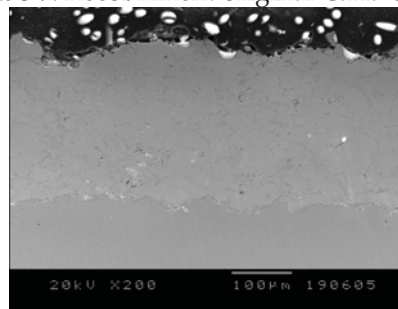


Fig.4.98 c. C₃H₆-C-6119 després de 240h d'assaig

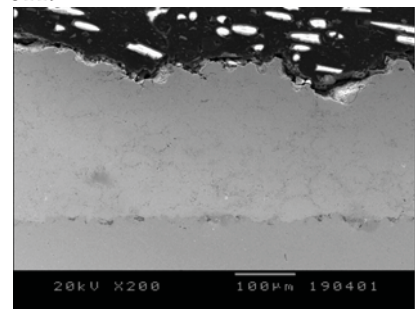


Fig.4.98 d. C₃H₆-C-6119 després de 360h d'assaig

A la vista dels resultats i de les imatges de SEM, s'identifica el problema del sistema C-6119, com a una resistència poc eficient provocada per deficiències en l'estructura. Aquests fenòmens demostren la importància dels paràmetres de projecció, que determinen la morfologia de l'estructura. Sense un procés d'optimització de l'estructura, els processos de degradació serien molt més accelerats [21,22]. En la figura 4.98 d a 360 hores, s'aprecia com, tot i les evidents pèrdues d'espessor del recobriment, no hi ha un atac corrosiu generalitzat de la matriu.

Si s'analitza en detall la secció transversal d'un dels punts de corrosió durant les primeres etapes d'atac (Figures 4.99), es pot veure el procés seguit per a la degradació del recobriment. En 4.99 a es mostra com, el fenomen de corrosió es veu alentit per la composició de la matriu, però al mateix temps, en la figura 4.99 b s'observa com la mateixa partícula, que aconsegueix aquest retard en el fenomen de corrosió, és a punt de ser descohesionada del recobriment mitjançant processos de corrosió que s'han esdevingut en zones inferiors, més

sensibles a l'atac. Per tant, progressivament, la zona vista en detall en la figura 4.99 a, acabarà tenint el mateix aspecte que la zona dreta de la figura 4.99 b; on part del recobriments ja ha estat descohesionat. S'observa també com, en superfície, el fenomen torna a iniciar-se en les zones de contrast més clar. Aquest front penetrarà molt lentament fins que trobi un altre camí d'oxidació o porositat interconnectada que li permeti avançar de forma més accelerada. S'han indicat les etapes del procés mitjançant la numeració en la imatge:

- I- Atac corrosiu lent de la matriu.
- II- Atac corrosiu accelerat de zones poroses.
- III- Partícula molt descohesionada.
- IV- Pèrdua d'espessor.

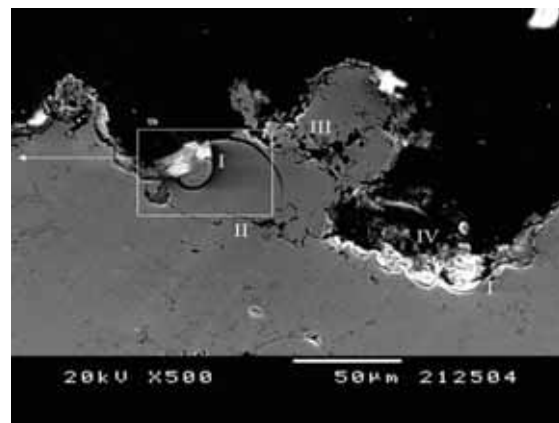
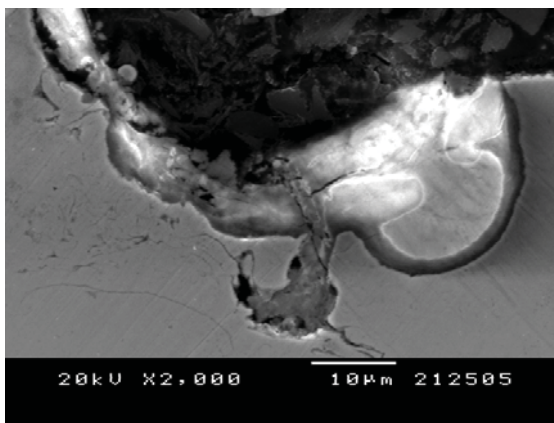


Fig.4.99 a. Detall de la superfície C₃H₆-C-6119 durant l'assaig corrosiu.

Fig.4.99 b. Imatge representativa de les 4 etapes diferenciades del procés de degradació succeït en C-6119

En les imatges extrems de les mostres sotmeses a l'assaig d'E-C, s'esdevé el mateix fenomen, afavorint la descohesió per l'impacte de les sals en la superfície. Les imatges 4.100 a i 4.100 b mostren l'aspecte superficial d'aquestes mostres que presenten pèrdues d'espessor, després de 12 hores d'assaig, sensiblement superiors a les de 240 hores en l'assaig de corrosió estàtica.

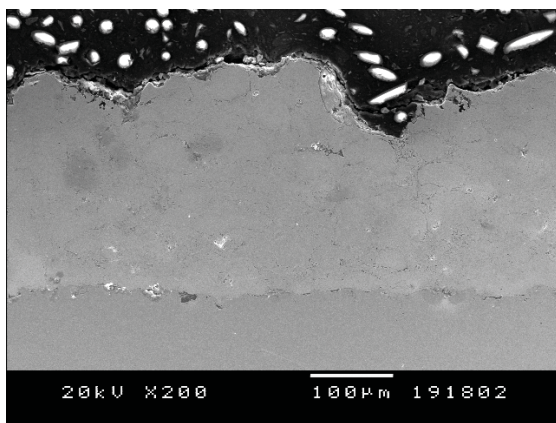


Fig.4.100 a. Secció transversal C₃H₆-C-6119 durant l'assaig E-C.

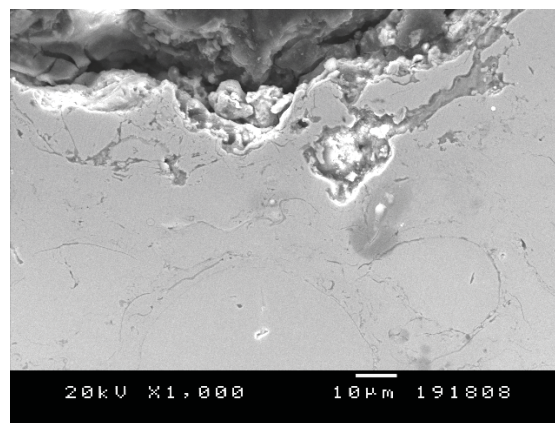


Fig.4.100 b. Detall superficial de la secció transversal C₃H₆-C-6119 durant l'assaig E-C.

a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació.

Els perfils de concentració, obtinguts per SEM-EDS, es mostren poc aclaridors degut a la naturalesa del fenomen de degradació esdevingut. La heterogeneïtat, de zones compactes i defectes de l'estructura en els recobriments C₃H₆-C-6119 provoca que no hi hagi una clara relació entre el temps d'assaig i la profunditat de les zones de corrosió detectades. En l'assaig a 120 hores, mostrat en la figura 4.101 a, s'observa una capa superficial d'òxid de Níquel, poc adherida, seguida d'una d'òxid de Crom adherida al recobriment. A la vegada que la matriu forma lentament aquestes capes poc poroses que retarden la penetració, es detecta a una profunditat d'unes 40 µm, una zona porosa, aparentment aïllada, però que, per interconnexió amb zones més superficials, mostra presència d'elevats nivells d'Oxigen acompanyats de Crom, Ferro i Molibdè.

El cas del perfil a 240 hores, de la figura 4.101 b, mostra una mínima descohesió superficial, sense que s'hi detectin fenòmens de corrosió. Finalment, en la figura 4.101 c, el perfil a 360 hores d'assaig segueix mostrant una penetració molt superficial dels agents corrosius. Es pot concloure per tant que, la degradació d'aquest recobriment és baixa, la seva composició mostra una bona resistència a la corrosió, però la naturalesa dels fenòmens, que s'hi esdevenen, fan que sigui un recobriment poc fiable degut als defectes que presenta la seva estructura

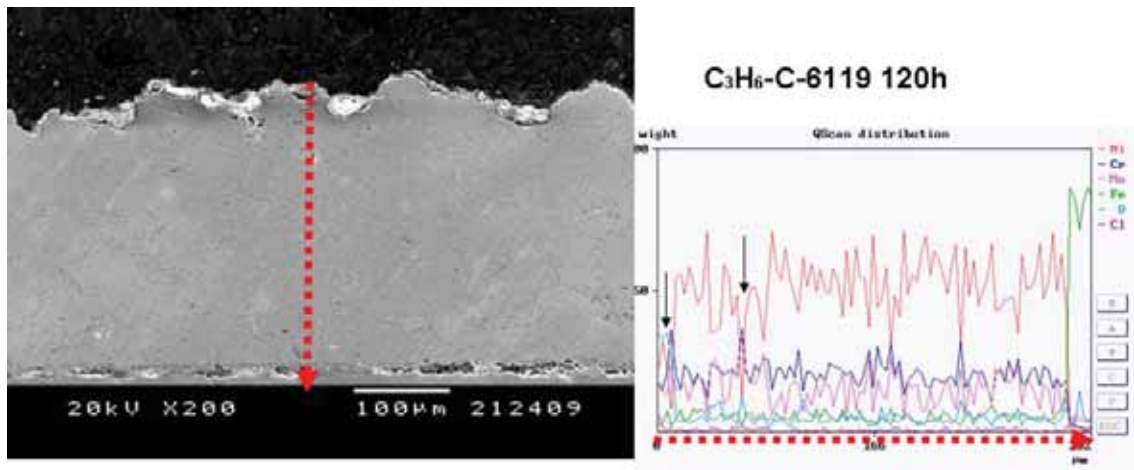


Fig.4.101 a. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-C-6119 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

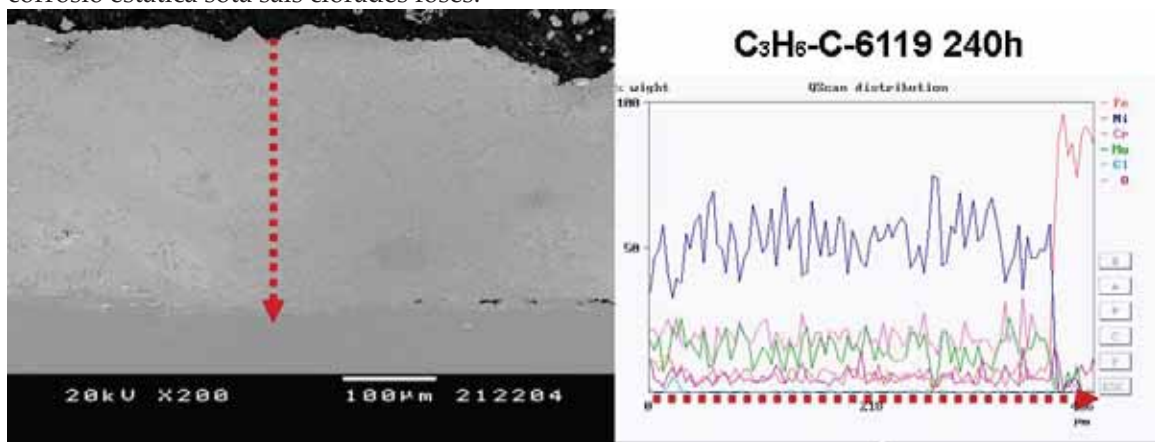


Fig.4.101 b. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-C-6119 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

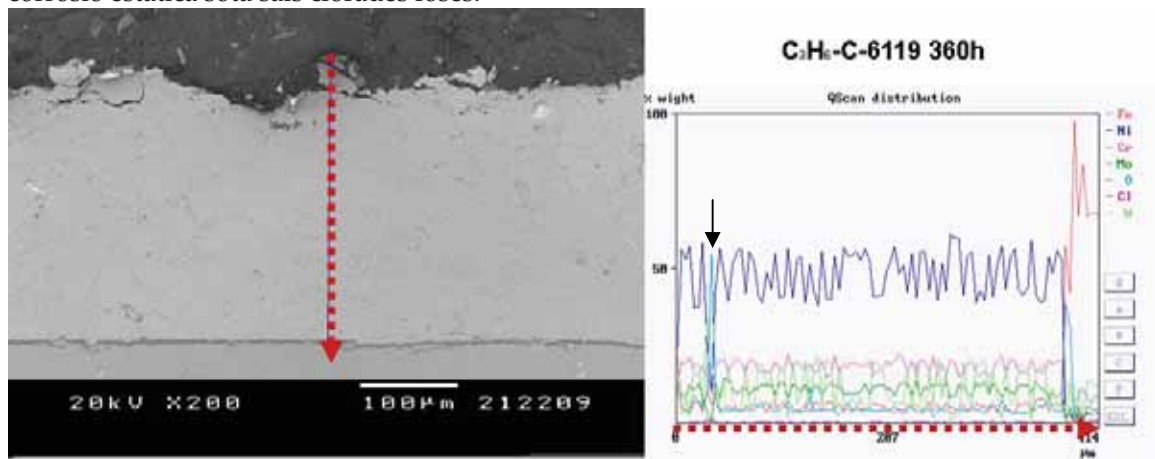
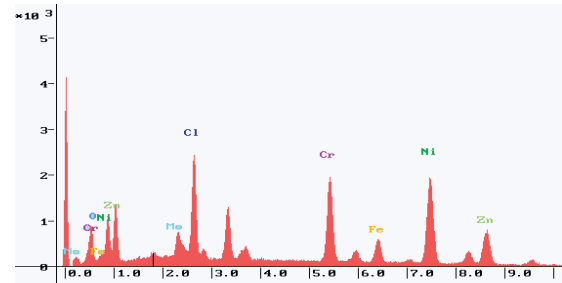
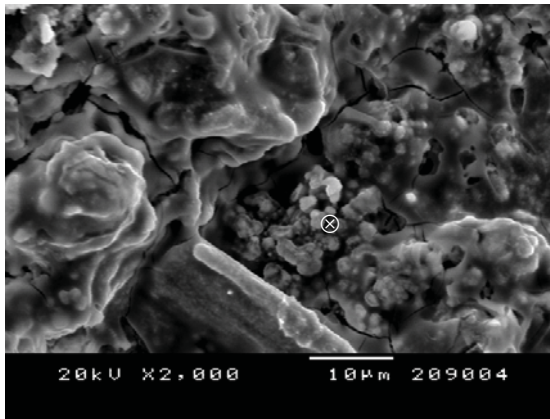


Fig.4.101 c. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-C-6119 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

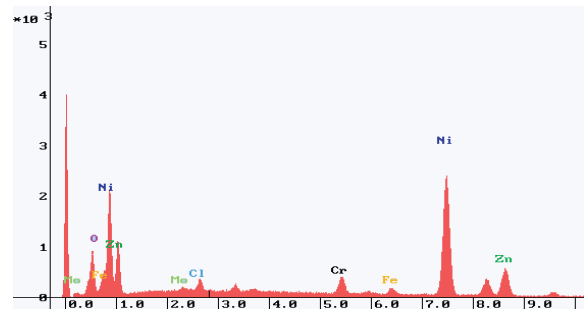
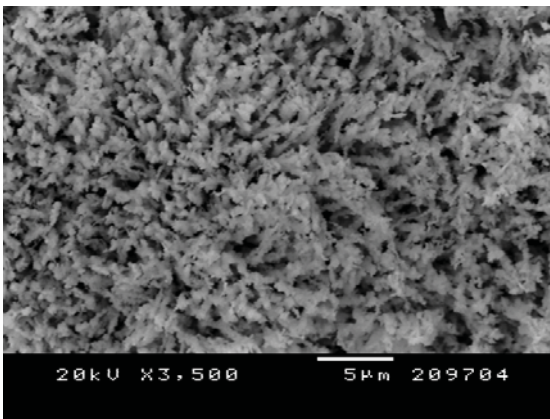
La identificació de productes de corrosió mitjançant l'anàlisi de superfície de mostres assajades sota corrosió estàtica per sals foses es mostra en les figures 4.102. En la figura 4.102 a s'identifiquen zones a la vegada riques en òxids i

clorurs metàl·lics. Mentre que, en las figures 4.102 b i 4.102 c, s'evidencia la presència d'òxid de Níquel en superfície acompanyat de les sals de corrosió.



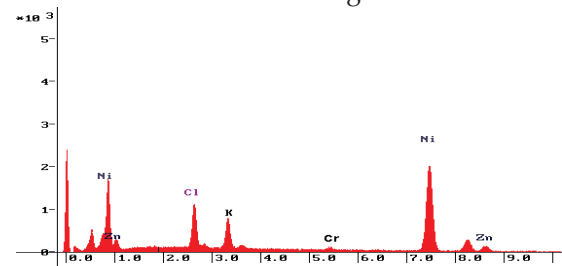
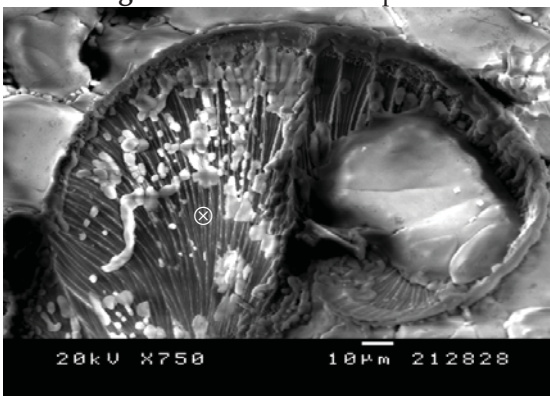
| ⊗ | Ni | Cr | O | Cl | Zn | K | Fe | Mo |
|----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| %p | Bal | 17,3 | 15,1 | 19,5 | 8,4 | 4,3 | 3,4 | 3,2 |

Fig. 4.102 a. Clorurs i òxids en superfície lliure del sistema C₃H₆-C-6119 sota assaig de corrosió.



| ⊗ | Ni | Cr | O | Cl | Zn | Fe | Mo |
|----|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|
| %p | Bal | 3,2 | 17,3 | 0,9 | 24,6 | 1,2 | 0,2 |

Fig. 4.102 b. Òxids en superfície lliure del sistema C₃H₆-C-6119 sota assaig de corrosió.



| ⊗ | Ni | Cr | O | Cl | Zn | K |
|----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| %p | Bal | 1,1 | 11,2 | 8,4 | 7,3 | 6,3 |

Fig. 4.102 c. Òxids i sals de corrosió en superfície lliure del sistema C₃H₆-C-6119.

a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica.

Els mapes de concentració, adquirits mitjançant microsonda electrònica, s'inclouen en les figures 4.103. Després de 120 hores d'assaig ja s'evidencia, en la figura 4.103 a, zones puntuals riques en Clor, mentre que al voltant d'algunes zones poroses de l'interior del recobriment s'hi identifica òxid de Crom, que lluny d'actuar com a passivant, la seva formació provoca una dilatació que ajuda a la descohesió de zones superiors. La penetració del Clor per camins de baixa compacitat i zones oxidades és fa evident en aquests mapes de composició obtinguts a 120 hores d'assaig. Per altra banda, en superfície s'hi troben òxids rics en Ferro i Níquel.

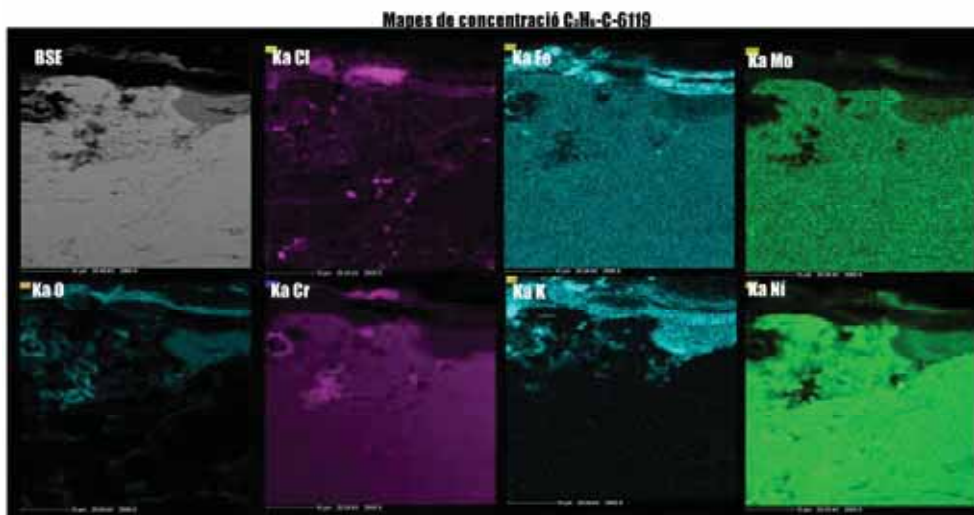


Fig.4.103 a. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-C-6119 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

En la figura 4.103 b, s'observa el procés de corrosió en superfície, a la vegada que la falta d'efectivitat passivant dels òxids formats permetent a les capes riques en clorur situar-se per sota d'aquests òxids.

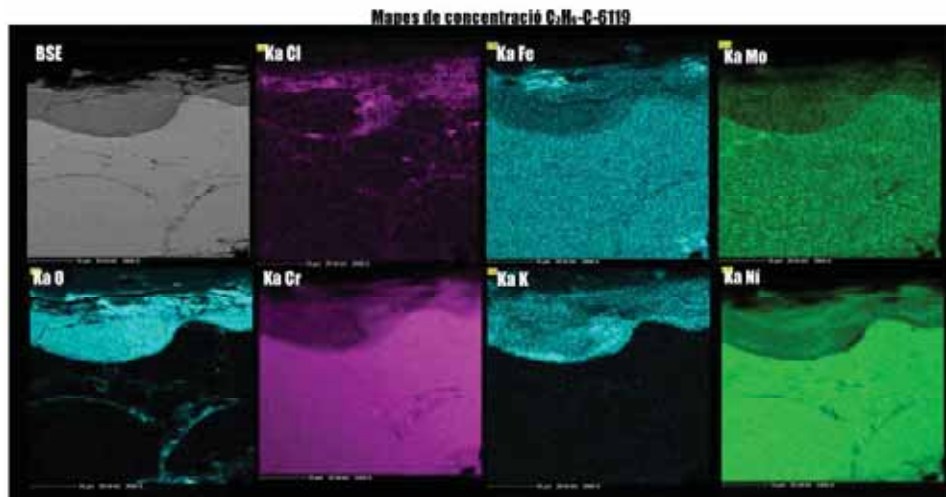


Fig.4.103 b. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-C-6119 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

Després de 360 hores d'assaig, els mapes de concentració obtinguts mostrats en la figura 4.103 c, demostren l'existència de dos camins d'actuació per la corrosió del recobriment. Per una banda, el front que avança lentament en superfície, formant productes de corrosió d'elevat contingut en Oxigen, Potassi, Crom, Ferro i Níquel. Per altra banda, la penetració accelerada del Clor, que aconsegueix formar clorurs metàl·lics, majoritàriament de Ferro, en les zones més profundes. Alguns d'aquests clorurs formaran òxids si arriben a zones amb suficient pressió parcial d'Oxigen, ja sigui per la seva evaporació o bé per la penetració de l'Oxigen en zones internes [2, 3, 13, 18,19].

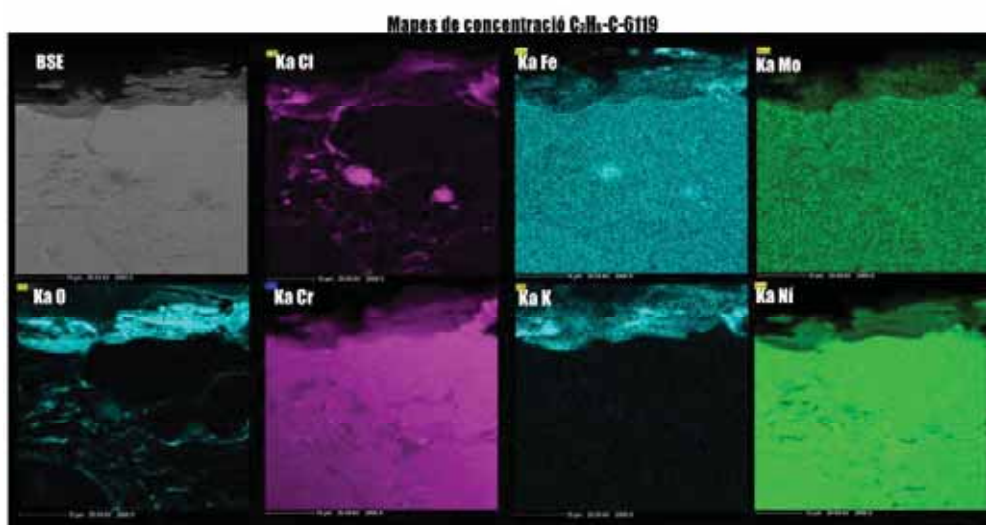


Fig.4.103 c. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-C-6119 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió

L'estudi de DRX del sistema C₃H₆-C-6119, mostrat en la figura 4.104, ha estat un dels que ha permès detectar una major quantitat de fases cristal·lines, generades mitjançant la corrosió del recobriments. A part dels òxids de Níquel i Ferro, també s'ha identificat l'òxid de Zinc, que explica la formació de Clor_(g) a partir del clorur de Zinc (4.09). A 120 hores d'assaig s'ha identificat pics d'intensitat molt baixa, que podrien pertànyer al Cr₂O₃.

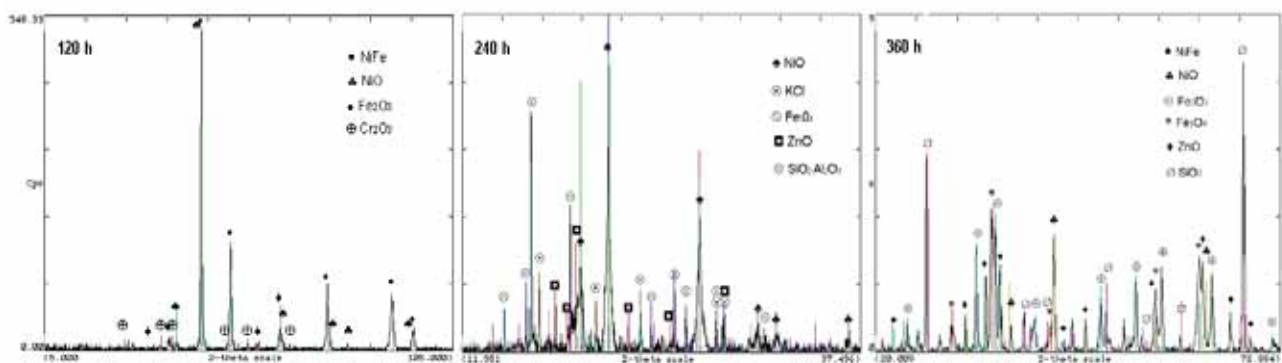


Fig.4.104. DRX dels assaig de corrosió a diferents temps

El difractograma de Raig-X, que complementa en aquest cas els assaigs termogravimètrics (apartat IV-3.4), es mostra en la figura 4.105 on, amb pics de molt baixa intensitat s'identifiquen, dipositats en la superfície de la matriu austenítica del recobriments, l'òxid de Níquel i la Hematites.

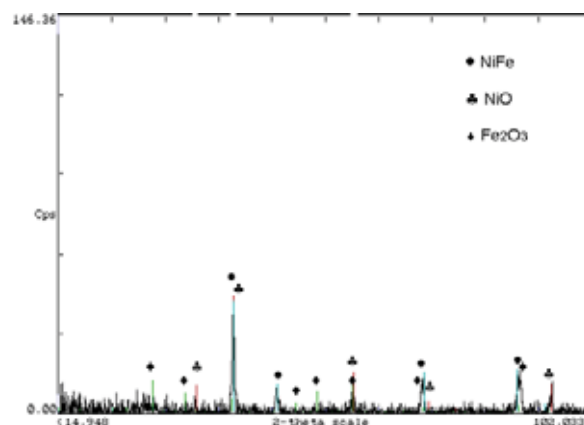


Fig.4.105. DRX assaig de termogravimètric després de 120h.

B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en recobriments C₃H₆-C-6119

b.1 Anàlisi electroquímics.

En el cas del C₃H₆-C-6119, al igual que en la resta dels recobriments, s'ha estudiat el comportament electroquímic. Els resultats de potencial en circuit obert publicats, amb valors que indiquen certa protecció del substrat per part del sistema C-6119, han estat completats per l'estudi de la corba voltamperomètrica i assaigs de resistència a la corrosió per dissolucions salines. Totes les corbes voltamperomètriques realitzades sobre el recobriment C₃H₆-C-6119 mostren el comportament recollit en la figura 4.106 . La tendència es la mateixa que l'enregistrada pel recobriment projectat amb Hidrogen. Hi ha una histeresi negativa del cicle de potencial, així com un potencial de repassivació major que el d'equilibri. Aquest comportament descarta l'aparició de picadures, però no la corrosió uniforme del recobriment, ja que la primera corba de polarització mostra una morfologia pseudo-passiva.

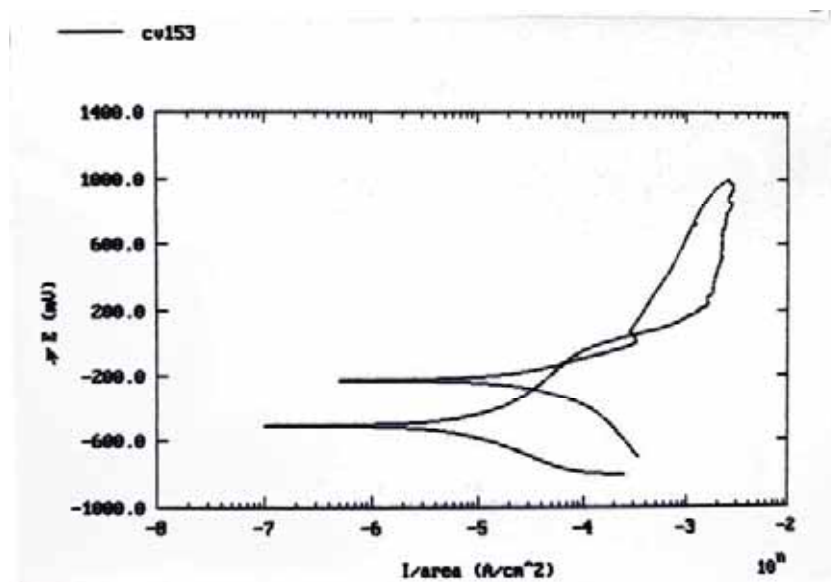


Fig.4.106. Dependència del potencial de corrosió en funció de la intensitat.

Les imatges 4.107 mostren la secció transversal d'una de les mostres sotmesa a l'assaig electroquímic. S'observa com realment hi ha hagut una certa oxidació de la matriu seguint exactament els mateixos processos descrits per la mostra projectada amb Hidrogen.

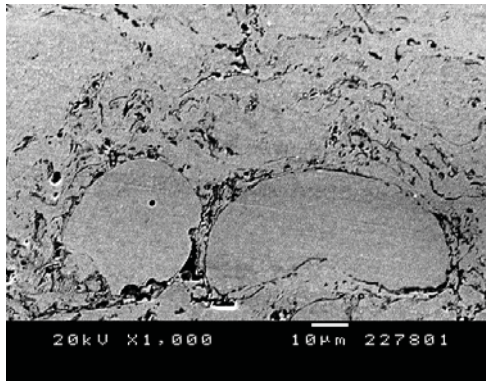


Fig.4.107 a. Secció transversal de la mostra sotmesa a l'assaig electroquímic

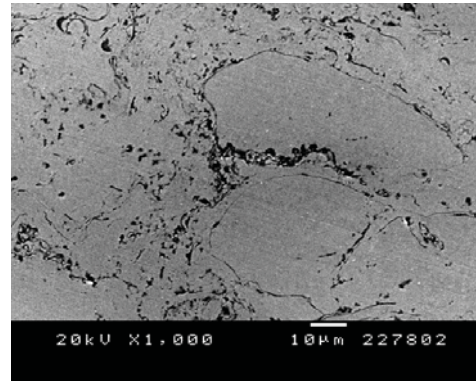


Fig.4.107 b. Secció transversal de la mostra sotmesa a l'assaig electroquímic

b.2 Resistència a solucions salines concentrades.

La corrosió generalitzada, que es preveu mitjançant l'assaig electroquímic, no es mostra en l'assaig normalitzat de corrosió sota boira salina. L'evolució cronològica de la superfície del recobriments es mostra en la figura 4.108. Es demostra com el recobriments es manté inalterat al llarg de les 1500 hores d'assaig.



Fig. 4.108. Observació superficial de les mostres de C₃H₆-C-6119 en boira salina.

Tot i la resistència a boira salina, existeix certa degradació superficial al cap de 200 hores, sota la mateixa solució concentrada en calent, així com al voltant de les 150 hores, sota solució de mescla de KCl:ZnCl₂. Aquest comportament es resumeix en la taula de la figura 4.109.

| C ₃ H ₆ -C-6119 | Hores | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | |
|---------------------------------------|--------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| | 5%NaCl | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| | 5%ZnCl ₂ :KCl | ✓ | ✓ | ✓ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |

Fig. 4.109. Observació superficial de les mostres de C₃H₆-C-6119 sota solucions salines en l'assaig de corrosió en calent.

Les imatges 4.110 mostren, mitjançant l'anàlisi per lupa binocular i ESEM, la corrosió de la superfície lliure després dels assaigs de corrosió sota dissolucions salines en calent. La imatge 4.110 a exemplifica l'aspecte superficial de les mostres corroïdes en l'assaig sota solucions en calent. Les imatges de les figures 4.110 b i 4.110 c pertanyen a l'atac per solució 5% NaCl i mostren la formació d'òxids de Fe₂O₃ en forma de plaquetes i Clorurs metàl·lics respectivament. Les imatges 4.110 d i 4.110 e mostren superfícies sotmeses a la dissolució de la mescla eutèctica. S'aprecia la morfologia dendrítica, en que es disposen les sals en la superfície de la mostra, on no es reconeix l'estructura ni del KCl ni del ZnCl₂ degut a la mescla eutèctica. També s'identifiquen les zones oxidades de la matriu, per la seva morfologia porosa, que s'entreveuen entre les branques de sal dipositada.



Fig.4.110 a. Superfície de l'assaig de corrosió sota 5%NaCl per C₃H₆-C-6119

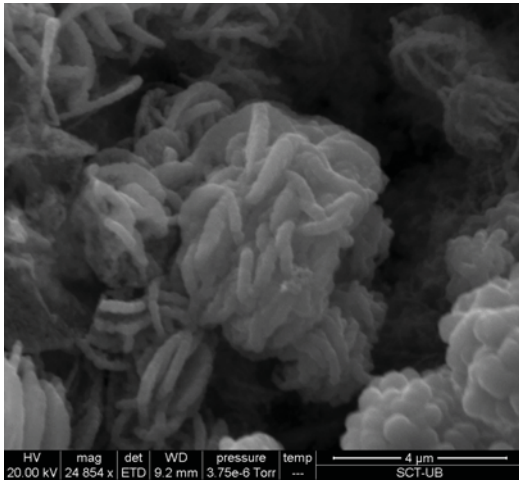


Fig.4.110 b. Superfície de l'assaig de corrosió sota 5%NaCl per C₃H₆-C-6119.ESEM

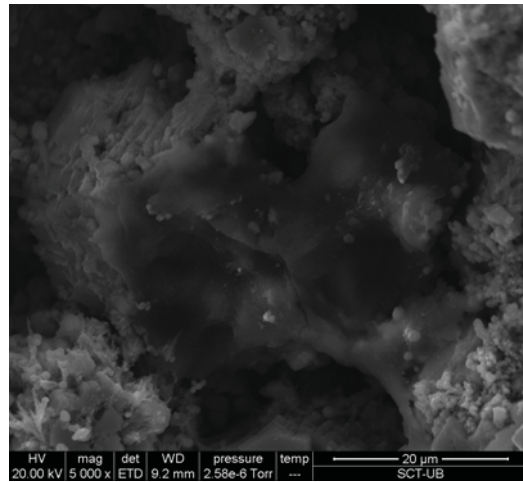


Fig.4.110 c. Superfície de l'assaig de corrosió sota 5%NaCl per C₃H₆-C-6119. ESEM

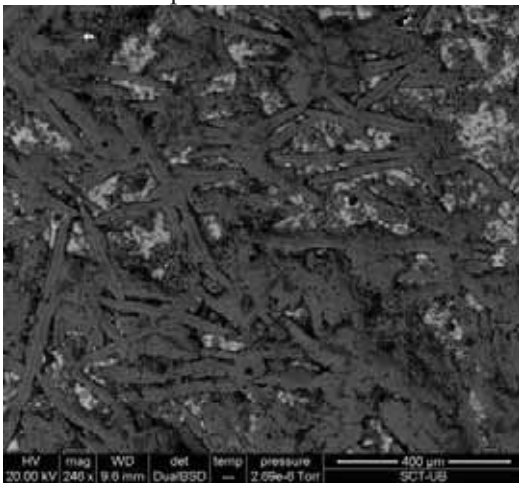


Fig.4.110 d. Disposició de les sals de KCl:ZnCl₂ en superfície del C₃H₆-C-6119. ESEM

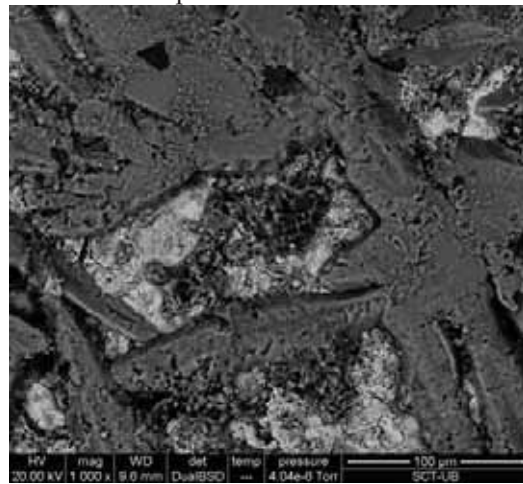


Fig.4.110 e. Zones de matriu oxidades entre les sals de corrosió.

C) Determinació de propietats mecàniques dels recobriments de C₃H₆-C-6119

c.1 Determinació del coeficient de dilatació del recobriments

La dilatació del recobriments C-6119 mostra, un comportament creixent però poc lineal i amb valors molt baixos al límit de la detecció de l'equip. El valor obtingut de l'ajust lineal en el rang de temperatures amb millors adquisició de dades és de $1,45 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La gràfica de la figura 4.111 mostra la dependència de l'espessor del recobriments en front la temperatura.

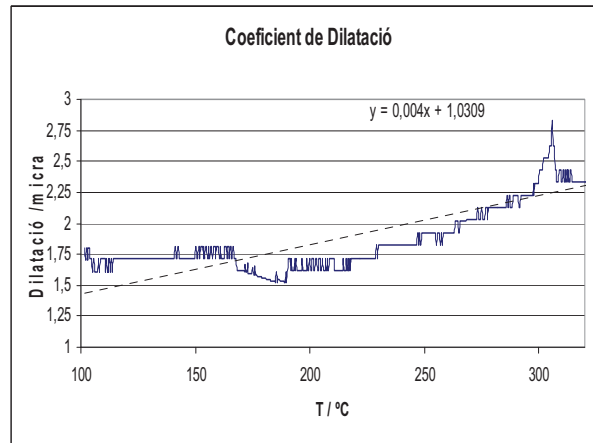


Fig. 4. 111. Dilatació del C₃H₆-C-6119 amb la temperatura

c.2 Determinació del Mòdul del Young del recobriment.

Els moduls de Young del recobriment, determinats per les tres tècniques, es presenten en la taula 4.XVII. Els resultats són equivalents als mostrats pel D-1005, mostrant també una davallada del valor del Mòdul de Young i de la desviació.

Taula 4.XVI. Valors del Mòdul de Young del D-1005 amb diferents tècniques de mesura.

| | Nanoindentacio (5gf) | Indentacio (50gf) | DMA |
|--------------------------|-------------------------|----------------------|------|
| E _{D-1005} /GPa | 179,9 | 171,5 | 83,2 |
| Des std. | 42,6 | 25,5 | 18,5 |

c.3 Determinació de les tensions residuals del recobriment per MRLM.

Els valors obtinguts pel cas del C-6119 en l'estudi de les tensions residuals del recobriment mostren certa tracció en superfície, que es recupera ràpidament, arribant a tenir algun punt de compressió en la zona interior del recobriment. S'observa com la component tangencial segueix la mateixa tendència però de forma molt més abrupte. També s'observa, com la zona del substrat pròpia de la interfase recobriment-substrat mostra tensions de compressió, degut al procés de granallat del mateix.. La imatge de la figura 4.112 mostra, la curvatura o fletxa que genera el recobriment, pròpia d'un recobriment tensionat.

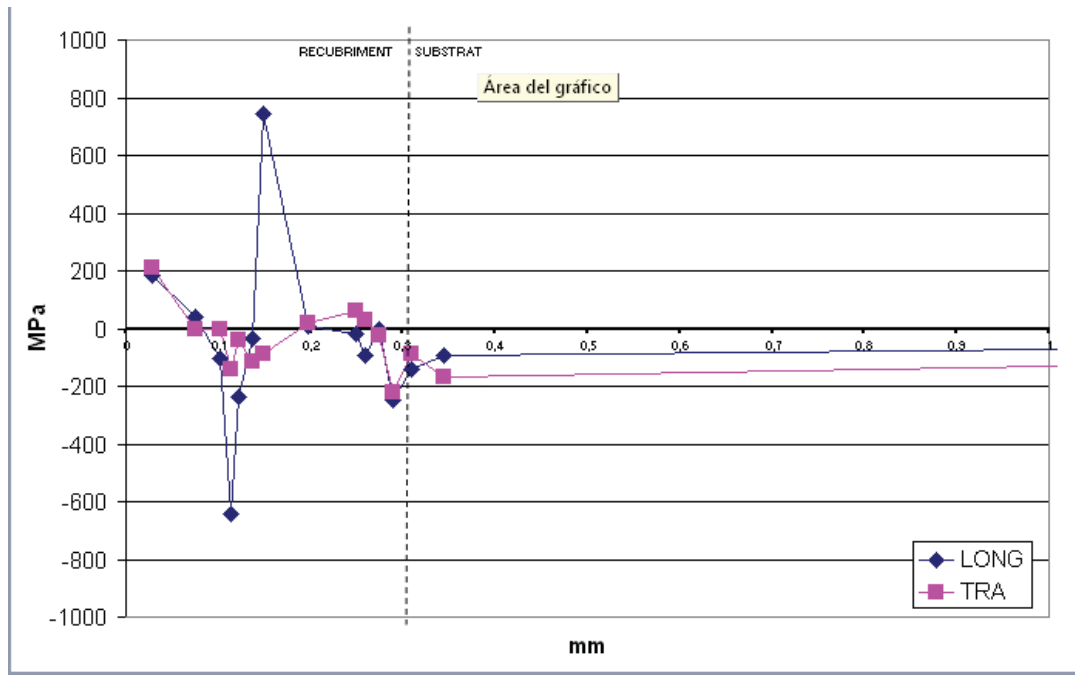


Fig.4.112 a Distribució de tensions en l'espessor del recobriments.



Fig.112 b Fletxa de deformació mostrada pel recobriments descohesionat del substrat.

IV-3.2.4 Conclusions Parcial

Les conclusions que s'han extret després de l'anàlisi dels resultats obtinguts pel sistema C-6119, és resumeixen en els següents punts:

1. El sistema C-6119 demostra tenir una composició altament resistent a la corrosió que genera l'atmosfera d'una planta IRSU. Al mateix temps, la seva aplicació mitjançant les tècniques de HVOF genera, especialment en la projecció amb Hidrogen, estructures poc compactes que permeten la degradació del recobriments.
2. L'obtenció d'aquestes estructures es deu a la presència d'una composició amb elevats punts de fusió i materials fàcilment oxidables. El compromís d'aconseguir, durant el procés d'optimització, estructures compactes poc poroses porta a la generació d'estructures amb presències puntuals de defectes.
3. Els problemes d'estructura són més evidents en el cas dels recobriments generats amb Hidrogen com a gas combustible (H_2 -C-6119), provocant una menor resistència a tots els assaigs i una major davallada del mòdul de Young amb el volum estudiat.
4. En el cas dels recobriments projectats amb Propilè (C_3H_6 -C-6119) és indiscutible la seva capacitat de retenció del front de corrosió i la seva protecció del substrat, encara que els problemes estructurals poden portar a atacs molt puntuals.
5. L'assaig de corrosió estàtica demostra que el tub recobert amb el revestiment HVOF duplica la resistència del tub d'acer pel cas del H_2 -C-6119, i augmenta gairebé 10 vegades la seva vida en servei pel C_3H_6 -C-6119.
6. L'assaig termogravimètric indica un augment de massa per oxidació 10 vegades menor a la de l'acer en el cas del recobriments H_2 -C-6119, mentre que C_3H_6 -C-6119 no presenta indicis d'oxidació.

7. La combinació dels microanàlisis amb la difracció de Raig-X fan possible la identificació d'òxid de Níquel, així com d'òxids de Ferro i Crom. Tots ells productes de corrosió sense cap capacitat de passivació del recobriments enfront l'ambient clorat.
8. Els assaigs electroquímics preveuen una certa vulnerabilitat de la matriu del recobriments que es demostra en els assaigs de boira salina i solucions salines a temperatura on els recobriments H₂-C-6119 presenten resistències menors a les del C₃H₆-C-6119.
9. Les millores de resistència en l'assaig de boira salina respecte l'acer del substrat són equivalents a les del D-1005 pel sistema C₃H₆-C-6119 (1500 h), mentre que el H₂-C-6119 presenta una resistència al voltant de 800 hores. Les mateixes tendències s'observen per l'assaig d'atac per dissolucions salines concentrades a temperatura.
10. Els recobriments C-6119 mostren coeficients de dilatació de l'ordre de l'acer utilitzat com a substrat, mentre que el valor del Mòdul de Young és menor en tots els casos. S'observa una distribució de tensions residuals indicativa d'una estructura tensionada en superfície

IV-3.3 Estudi comparatiu i detallat del sistema òptim D-1003

La utilització del sistema D-1003 com a un dels candidats a l'aplicació final, respon a les proves realitzades, a l'interior de la IRSU, amb recobriments de composició 316-L. Els resultats obtinguts, descrits en l'apartat IV-2, indicaven els greus problemes de resistència dels recobriments base Ferro. Els recobriments de 316-L són, dins dels aliatges base Ferro assajats, els que obtenien millors resultats. D'aquesta manera, i amb l'objectiu de tenir una contraposició a les matrius base Níquel, s'ha inclòs el sistema D-1003 en la investigació final.

L'objectiu principal, en l'estudi del sistema D-1003, és l'optimització de paràmetres de projecció i per tant de l'estructura, per tal de minimitzar els problemes de degradació, aconseguint així, una bona protecció pels tubs del bescanviador, mitjançant un material més econòmic. Tot i l'optimització de les estructures de D-1003, s'ha demostrat que, el paper de la composició en aquest tipus d'aplicació és decisiu en les possibilitats de cada un dels sistemes. Així doncs, la composició base Ferro del recobriment D-1003 ha liderat el fracàs en l'intent d'aconseguir un bon protector del bescanviador en els ambients propis de les IRSU. Els resultats que es presenten a continuació, i alguns dels inclosos en l'article "*Optimisation of HVOF thermal spray coatings for their implementation as MSWI superheater protectors*". J.M.Guilemany, M. Torrell, S. Dosta, J.R. Miguel; *Surface and Coatings Technology* del capítol V, tot i no garantir la protecció, són interessants per mostrar els processos de corrosió que es generen en els aliatges de Ferro. Aquests processos són similars als que es generen en el propi tub i permeten comprovar l'agressivitat de l'ambient i dels assaigs de laboratori, i per comparació, la resistència de la resta de sistemes estudiats.

IV-3.3.1 Matèries Primeres

Els recobriments produïts i estudiats en el CPT sota el nom de D-1003, han estat generats mitjançant una pols comercial amb una distribució teòrica de +11-45. Aquesta pols, que mantén la composició de l'acer inoxidable austenític 316-L, mostra una distribució granulomètrica força ajustada, com ho mostra l'amplada de la campana de gauss mostrada en la figura 4.113. El desplaçament de la campana a mides sensiblement superiors a les teòriques pot estar justificat per la formació de petites poblacions d'aglomerats durant l'anàlisi.

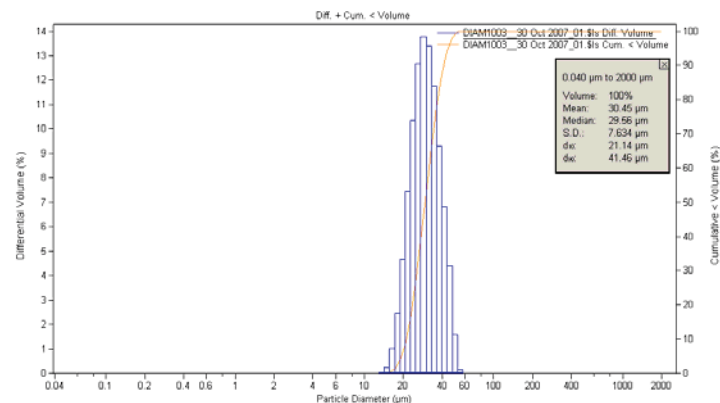


Fig. 4.113. Campana de distribució granulomètrica i taula dels valors obtinguts

Les imatges de SEM de les figures 4.114 mostren la seva morfologia atomitzada i la distribució de mides tant en superfície lliure com en superfície transversal.

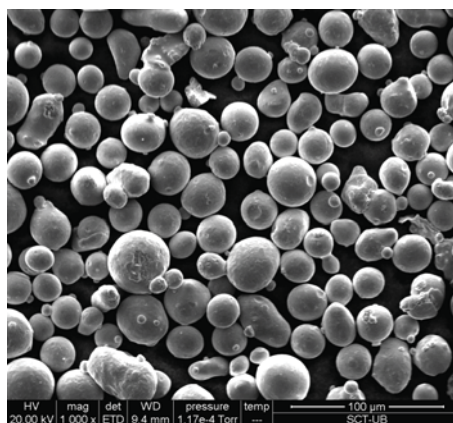


Fig. 4.114 a Superfície lliure de la pols D-1003. Observació general.

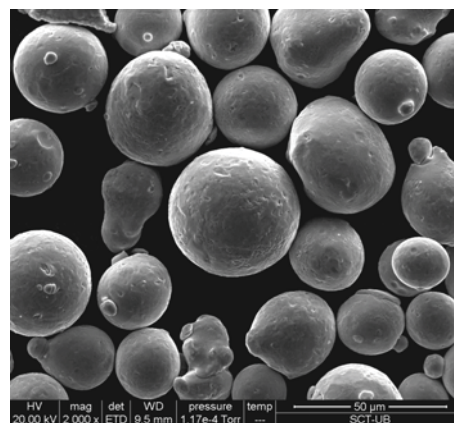


Fig. 4.114 b. Detall d'una partícula atomitzada de D-1003.

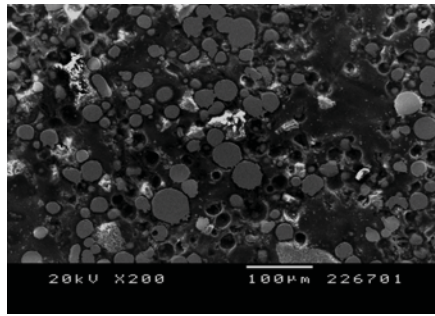


Fig. 4.114 c Secció transversal de la pols D-1003.

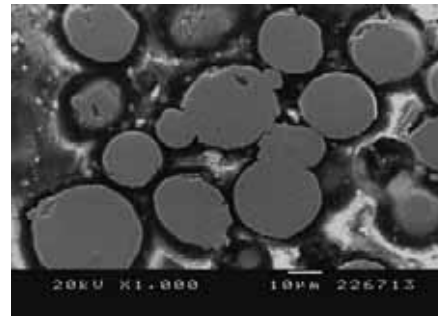


Fig. 4.114 d Detall de la secció transversal de les partícules de D-1003.

Mitjançant l'anàlisi DRX del material (figura 4.115), s'identifica la fase austenítica pròpia d'aquest tipus d'acers inoxidable basats en les solucions sòlides de Níquel en Ferro, a la vegada que es detecten pics de baixa intensitat que poden ser assignats com a propis de l'estructura centrada en el cos del α -Ferro .

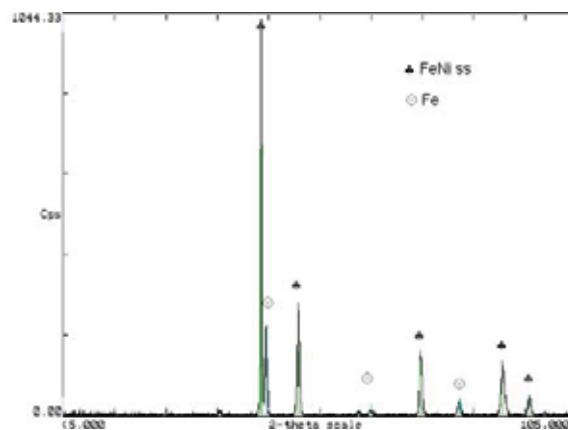


Fig.4.115 Difracció de Raig-x de la pols de partida.

IV-3.3.2 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Hidrogen com a gas combustible.

A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en recobriments H₂-D-1003

a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua d'espessor

A la vista de les gràfiques de seguiment, obtingudes pels assaigs de corrosió sota sals foses i E-C pel recobriments H₂-D-1003, no es pot afirmar la seva baixa resistència als ambients clorats de les IRSU. Són valors que indicarien una bona resistència, i que tenen la seva explicació en la dilatació interna del recobriments,

generada pel mateix procés d'oxidació. La dilatació que experimenta el material al patir l'oxidació, precedida en molts casos per la formació del clorur, genera un increment de l'espessor del recobriments, debilitant la cohesió i la compacitat del mateix, fins que aquestes capes, i les immediatament superiors, es diferencien de la resta del recobriments inalterat, descohesionant-se a temps llargs. Aquest fenomen explica els resultats que es recullen en la figura 4.116, on a 120 hores d'assaig, la pèrdua d'espessor aparenta ser mínima, mentre que a 240 hores s'aprecia clarament una dilatació del recobriments. Els resultats a 360 hores ja presenten pèrdues d'espessor degut a la descohesió d'algunes de les capes però, els valors, no són quantitativament fiables degut a que la capa de material afectat per processos de degradació és molt major. Aquesta degradació del recobriments, sense que s'hi esdevingui una descohesió de la capa afectada, com es trobava en els casos dels recobriments base Níquel, pot ser deguda a que el NiO mostra una adherència molt baixa, mentre que la dels òxids de Ferro, és sensiblement major. El Cr_2O_3 és l'òxid que presenta, de forma diferenciada, una major adherència.

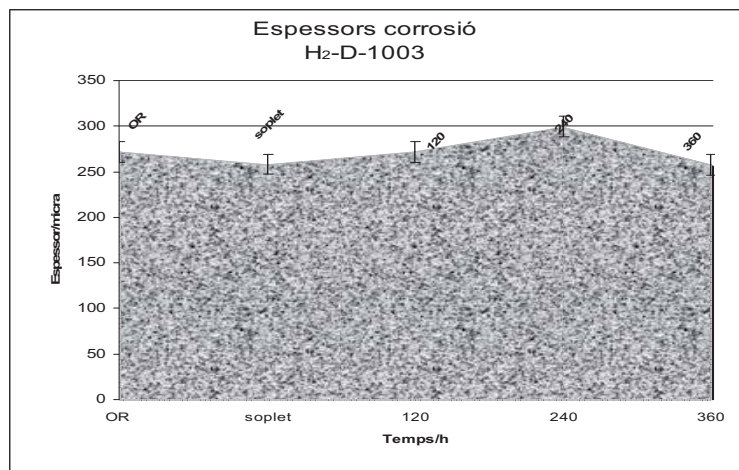


Fig.4.116. Perfil d'espessors pels assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

En la gràfica 4.117, que mostra les diferències entre les mesures a diferents temps, s'arriba a apreciar un increment de capa. El procés que dona explicació als resultats observats és el que es descriu i discuteix a continuació. En una

primera etapa hi ha un equilibri entre la dilatació dels òxids formats i la pèrdua de la capa rugosa superficial poc cohesionada amb el recobriment, a 240 hores la dilatació per oxidació és molt més important ja que es dona en les zones més internes. A 360 hores les capes d'òxid comencen a desprendre's, mentre es segueixen oxidant capes més profundes. Els valors dels assaigs E-C mostren pèrdues d'espessor que podrien ser molt majors si no existís aquesta dilatació interna de capa.

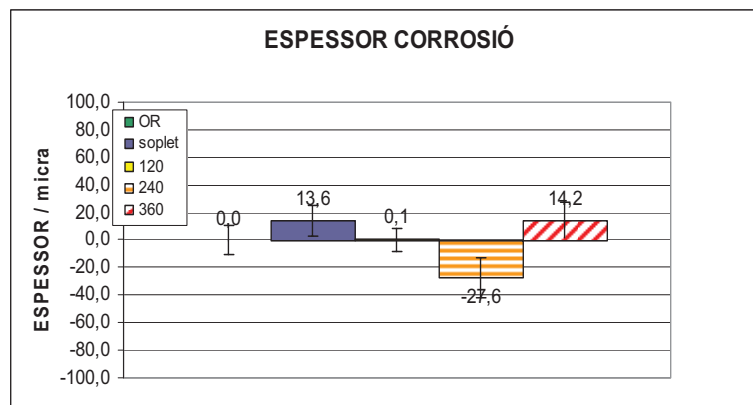


Fig.4.117. Pèrdues d'espessors en els assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

La interpretació final d'aquests resultats, ha estat possible per l'estudi detallat de les microestructures que es presenten seguidament en les imatges de les figures 4.118. Cal remarcar que en cap cas es va considerar l'espessor de la capa d'òxid en les mesures d'espessor del recobriment.

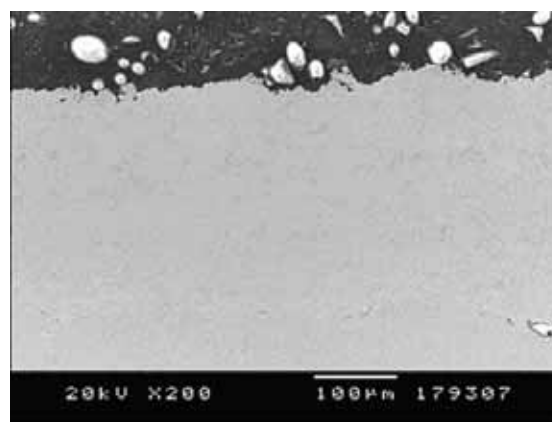


Fig.4.118 a. Recobriment original H₂-D-1003

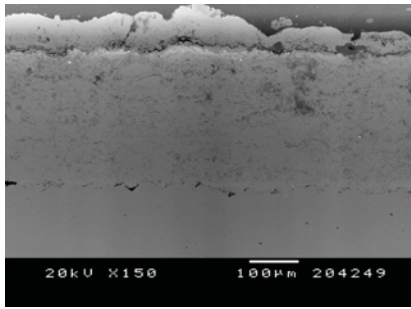


Fig.4.118 b. H₂-D-1003 després de 120h d'assaig

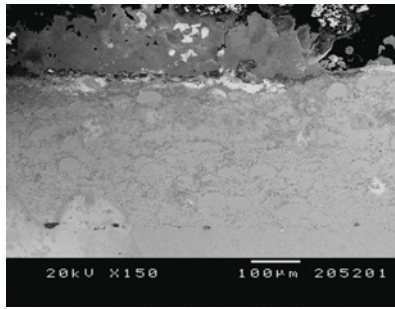


Fig.4.118 c. H₂-D-1003 després de 240h d'assaig

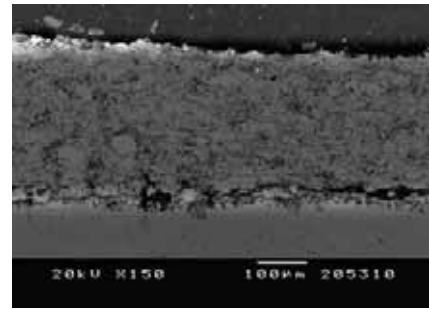


Fig.4.118 d. H₂-D-1003 després de 360h d'assaig

S'observen capes de productes de corrosió d'espessors majors a 120 µm. Estudiant les imatges a majors magnificacions, com les mostrades en les figures 4.119, s'observa l'oxidació de les zones interiors del recobriment responsables de la tendència obtinguda en l'anàlisi de pèrdua d'espessor.

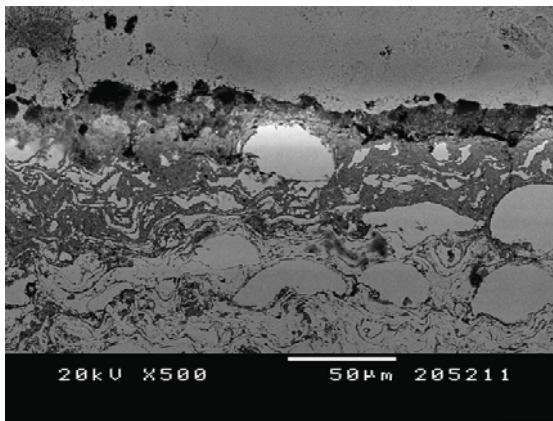


Fig.4.119 a. Dilatació de la matriu de H₂-D-1003 després del assaig corrosiu.

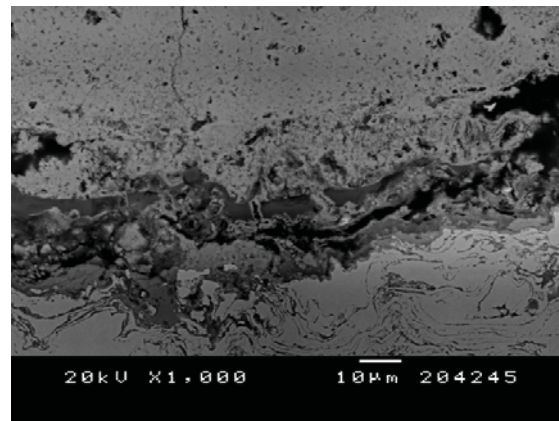


Fig.4.119 b. Detall de la superfície de H₂-D-1003 després del assaig corrosiu.

Les morfologies obtingudes en els assaig E-C, com s'observa en les imatges 4.120, no difereixen de les observades en els assaigs de corrosió estàtica. La degradació, provocada per la combinació E-C, ha arribat a afectar, no només zones interiors del recobriment, sinó també al substrat.

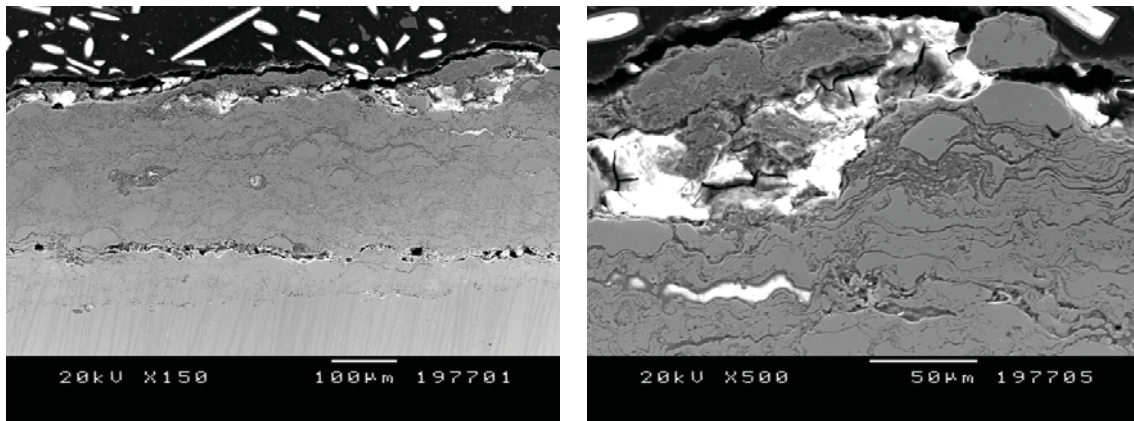


Fig. 4.120 a. Secció transversal del recobrint assajat a E-C

Fig.4.120 b Detall de la secció transversal del recobrint assajat a E-C

Es demostra que, els recobriments H₂-D-1003 pateixen, d'una forma més lenta que els tubs descoberts, un procés d'oxidació activa [2, 3,17]. Aquest procés descrit anteriorment, provoca una avanç del front de corrosió catalitzat pel Clor. L'estructura característica del revestiments HVOF genera aquest decapatge per làmines, típic en recobriments de projecció tèrmica, degut a la dilatació de capes més internes.

a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació.

A la vista d'aquest comportament, i la confirmació de la penetració de la corrosió en el recobrint, els anàlisis de perfils de concentració per EDS, mostrats en les figures 4.121, varen dirigir-se a l'estudi de les disposicions de les capes de corrosió formades. Aquesta distribució queda descrita per la formació, en la zona superior, de capes poroses d'òxids, majoritàriament rics en Ferro, però amb diferents composicions (Hematites, Magnetita i espineles d'òxids mixtes)^[16, 18, 19, 23]. Seguidament es troba una capa d'òxid de Crom adherida a la zona menys degradada. A partir d'aquest punt, els percentatges d'Oxigen són menors, però sense que això indiqui una passivació, sinó que en el seu lloc, el que es detecta és un avanç lent del front de corrosió, localitzat per la capa rica en Crom, que no evita les penetracions puntuals. El cas a 120 hores (figura 4.121 a) analitza de forma completa, la capa d'oxidació i la capa de recobrint semi oxidat. El perfil a 240 hores (figura 4.121 b) es centra en l'anàlisi de la zona interfacial entre la capa de productes de corrosió i el recobrint oxidat.

Finalment a 360 hores (figura 4.121 c) s'ha analitzat la zona en procés d'oxidació sense dipòsit de corrosió, però mostra la corrosió mitjançant penetracions puntuals.

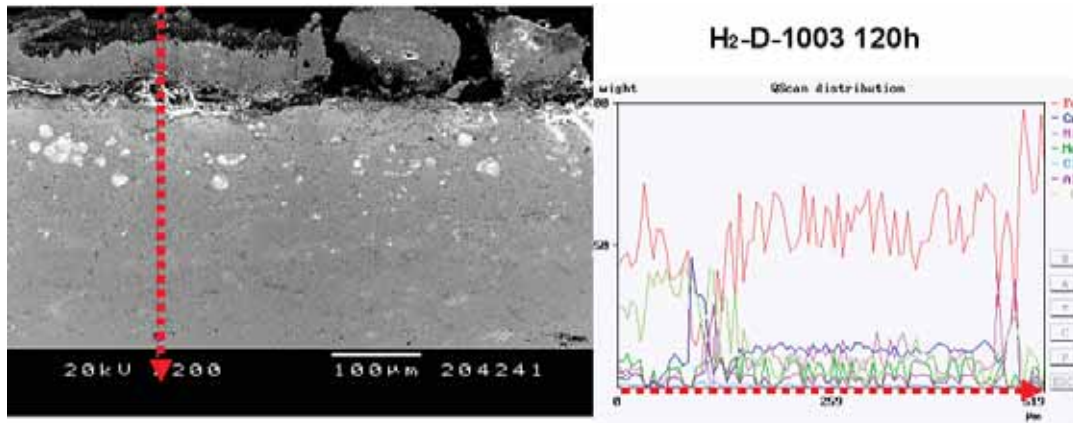


Fig.4.121 a. Perfil de concentracions del la secció transversal de H2-D-1003 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

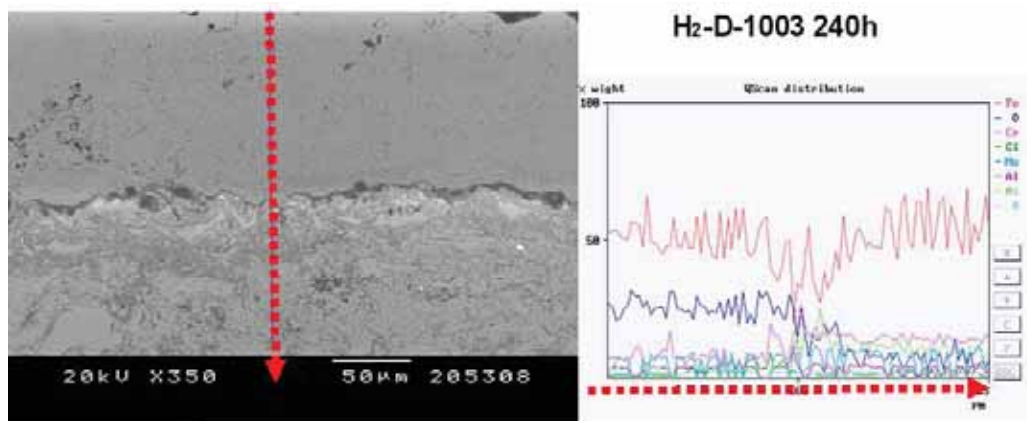


Fig.4.121 b. Perfil de concentracions del la secció transversal de H2-D-1003 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

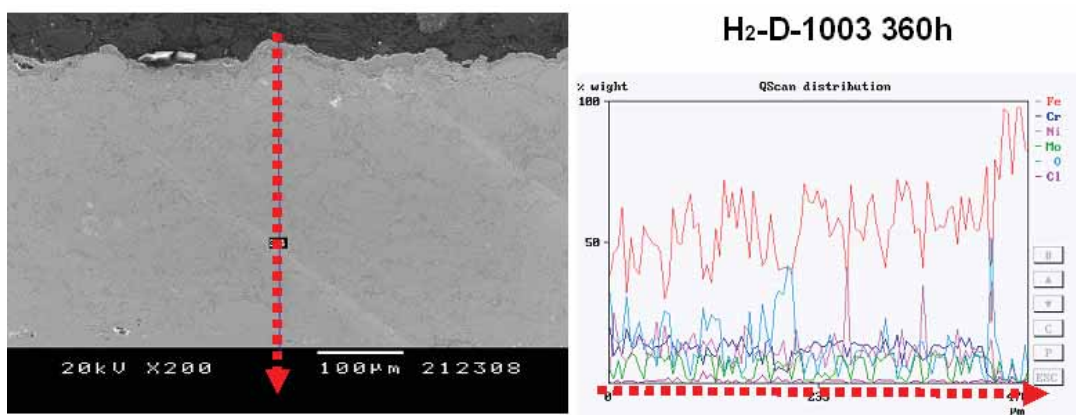


Fig.4.121 c. Perfil de concentracions del la secció transversal de H2-D-1003 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

Les imatges en superfície lliure obtingudes per SEM després de l'atac corrosiu, de les figures 4.122, mostren la presència d'estructures columnars poroses, riques en Ferro en la zona interior, mentre que les sals clorades queden al perímetre.

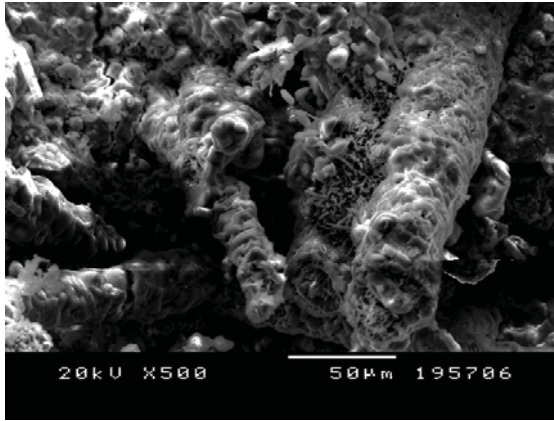


Fig. 122 a. Estructures columnars en superfície del H₂-D-1003

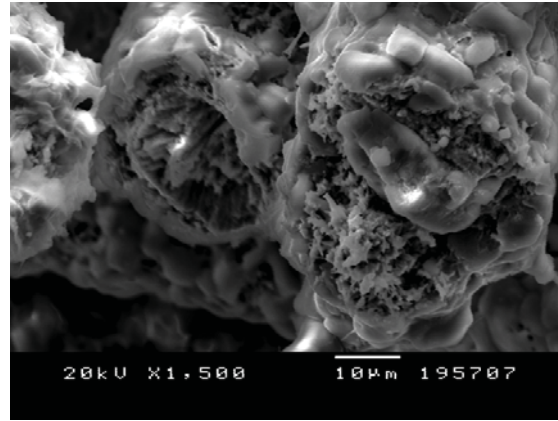
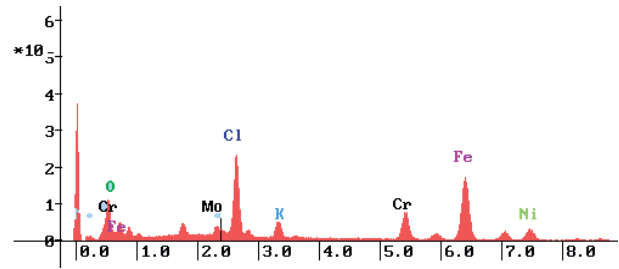
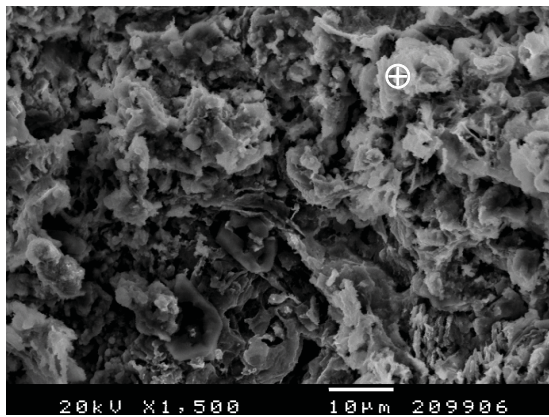


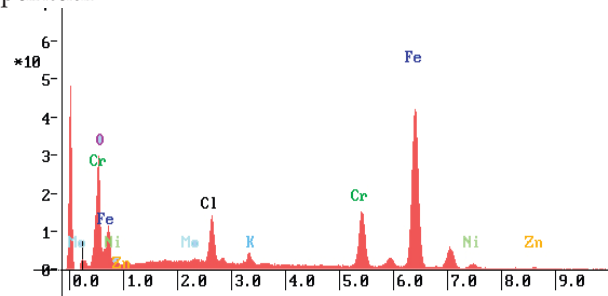
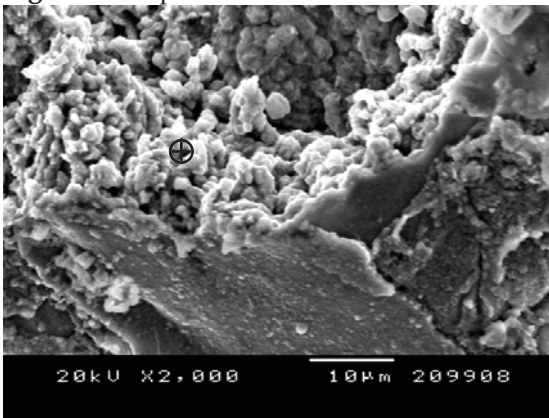
Fig. 122 b. Detall de les estructures columnars poroses en superfície del H₂-D-1003

L'anàlisi EDS d'algunes d'aquestes estructures aporten informació sobre la formació d'òxids rics en Ferro en superfície, així com de clorurs de difícil assignació. Els anàlisis realitzats es mostren en les figures 4.123.



| ⊕ | Fe | O | Cl | Cr | K | Mo | Ni |
|----|------|-----|------|------|-----|------|-----|
| %p | 30,8 | Bal | 13,0 | 8,13 | 3,1 | 3,84 | 8,0 |

Fig. 123 a. Superfície del H₂-D-1003 i anàlisi EDS puntual



| ⊕ | Fe | O | Cl | Cr | K | Mo | Ni | Zn |
|----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| %p | Bal | 39,8 | 3,7 | 8,6 | 0,7 | 0,2 | 1,6 | 0,8 |

Fig. 123 b. Superfície del H₂-D-1003 i anàlisi EDS puntual.

a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica.

L'estudi per microanàlisi químic, s'ha completat mitjançant mapes de concentració per microsonda de les zones superficials (Figures 4.124). Seguint la tendència mostrada fins al moment pel H₂-D-1003, els mapes mostren com hi ha processos severos de corrosió. Aquests generen amples capes d'òxid de Ferro que donada la seva morfologia porosa, permeten l'avanç del procés.

Els mapes de concentració es limiten a la zona superior (50 µm), on el recobriments entra en contacte amb les sals de corrosió. Per tant, degut a que en aquest cas la degradació és més severa, no es pot observar l'evolució de la penetració total del front de corrosió.

L'estudi de la distribució d'elements principals mostra, de forma especialment clara en els mapes a 120 hores, la formació d'òxids de Ferro i Níquel poc compactes i poc adherits a la superfície. Per altra banda s'observa la formació de l'òxid de Crom poc continu però adherit a la superfície, però que no evita la

penetració del Clor. La presència de Clor no es veu només acompanyada pel Ferro, sinó que també, i de forma majoritària, pel Níquel. La formació d'aquests clorurs, difícils de detectar en els altres anàlisis, pot ser generada a partir d'una reacció dels clorurs amb els diferents metalls previament oxidats. Això explica que predomini el Ni, ja que el NiO és l'òxid amb més tendència a la re-cloració, seguit del de Ferro i finalment el de Crom [24]. Per altra banda, la reacció amb els metalls purs també en pot ser la causa, tot i que, en aquest cas, el Níquel i el Ferro inverteixen les seves tendències termodinàmiques a la reacció [5]. Les reaccions dels òxids amb els clorurs, ja siguin productes de corrosió o òxids de projecció, es descriuen a continuació en les equacions 4.10 [2, 13, 18]. S'observa la generació de Cl₂(g) que seguirà la corrosió pels processos descrits anteriorment.

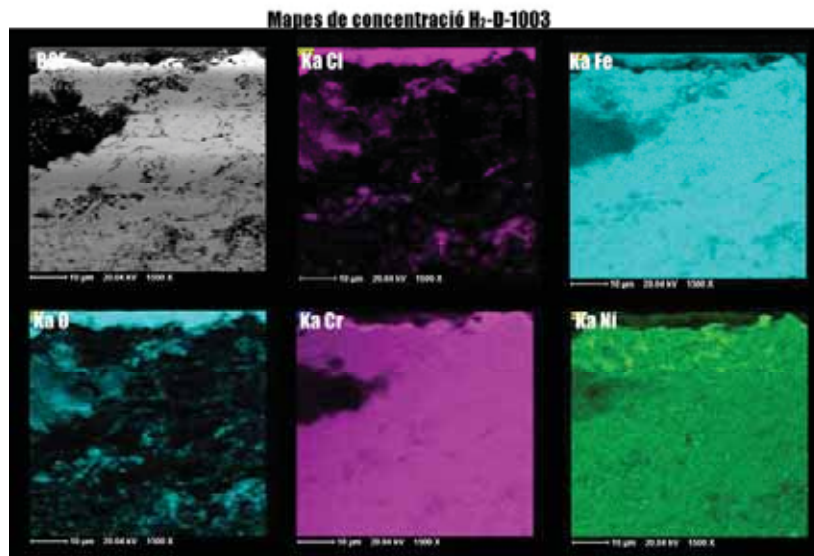
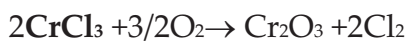
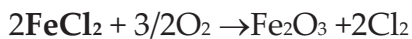


Fig.4.124 a. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1003 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

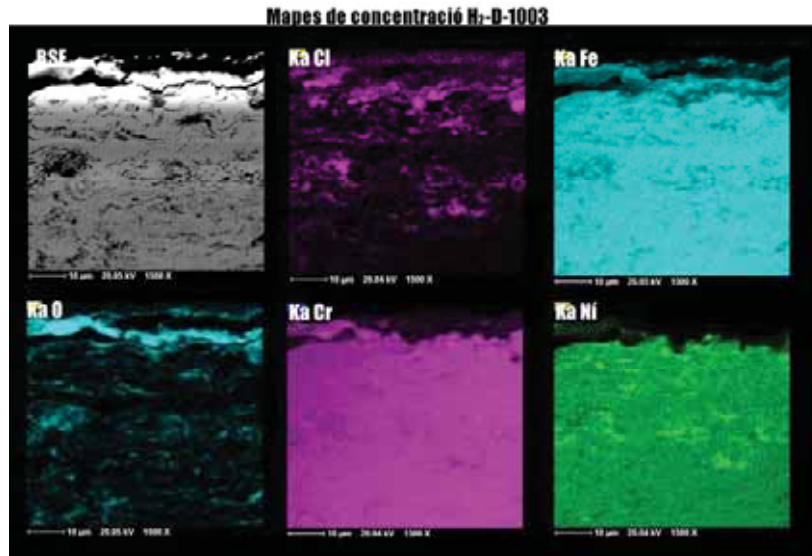


Fig.4.124 b. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1003 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

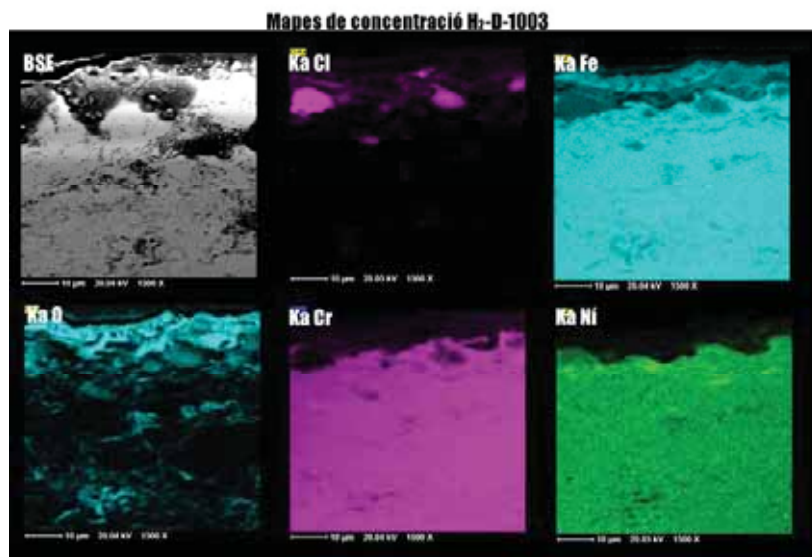


Fig.4.124 c. Mapes de concentracions del la secció transversal de H₂-D-1003 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió

La determinació de les fases cristal·lines, generades mitjançant els processos d'oxidació activa, es mostra en els difractogrames DRX de la figura 4.125. La major quantitat de productes de corrosió, en comparació a la resta de sistemes, permet una millor assignació i s'han pogut identificar fases no detectades, però presents en quantitats menors, en els altres sistemes. Alguns del nous

compostos identificats són l'òxid de Crom (Cr_2O_3), així com òxids combinats de Ferro i Molibdè, identificat a 240 hores d'assaig. La resta de fases detectades són l'òxid de Níquel, identificat a 120 hores d'assaig, i els òxids de Ferro. El desdoblament d'alguns dels pics d'òxid de Ferro, especialment en el cas de la magnetita a 240 i 360 hores, indica la introducció del Potassi o el Zinc en les estructures, per formar noves fases amb estructures tipus Franklinita (ZnFe_2O_4 , ZnFeCrO_4 , NiCrO_4). La presència de l'òxid de Zinc, justifica una de les vies de formació del Cl_2 (g), un dels responsables i indicatius bàsics dels processos d'oxidació activa [2, 18].

S'han identificat també la presència de KCl i SiO_2 que pertanyen a les sals dipositades i al ciment protector respectivament. L'oxidació en els recobriments H₂-D-1003, genera la majoria de productes de corrosió passades les 120 hores d'assaig. Les diferències entre 240 i 360, són produïdes per la dificultat d'obtenir una mostra prou representativa i equivalent a diferents temps d'assaig.

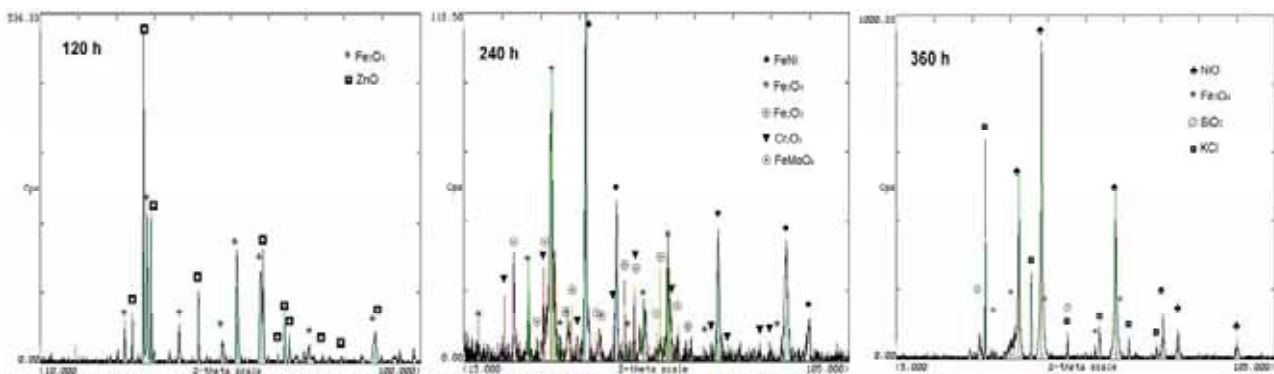


Fig.4.125. Difractogrames de DRX dels productes de corrosió obtinguts després de l'assaig de corrosió estàtica.

La DRX realitzada sobre les peces utilitzades en els estudis termogravimètrics discutits en l'article de l'apartat IV-3.4 no aporten ni clarifiquen la identificació de cap nova fase. L'espectre no adjuntat a la memòria, amb presència de NiO i ZnO com a fases més destacades, mostra unes intensitats de pic molt baixes i confuses amb el fons.

B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en recobriments H₂-D-1003

b.1 Anàlisis electroquímics.

La corba voltamperomètrica complementa els assaigs de corrosió electroquímica presentats en l'article de l'apartat IV-3.4, on el sistema D-1003 ja ha mostrat una baixa protecció del substrat. En la corba de la imatge 4.126 es veu un potencial de repassivació més positiu que el potencial d'equilibri, aquesta histeresis positiva, juntament amb uns valors de potencial d'equilibri força negatius, descarta l'aparició de picadures però indueix a l'existència de corrosió generalitzada ja que, tot i que apareixen canvis de pendent, aquests no tenen continuïtat, és un comportament pseudopassiú que podria venir provocat per un escaneig d'intensitats massa ràpid o, com sembla que explica el seu comportament, un dèficit d'efectivitat de la capa de passivació sota solucions clorades concentrades, existeix aquest inici de passivació, mostrat per potencials de repassivació força elevats [18, 25, 26].

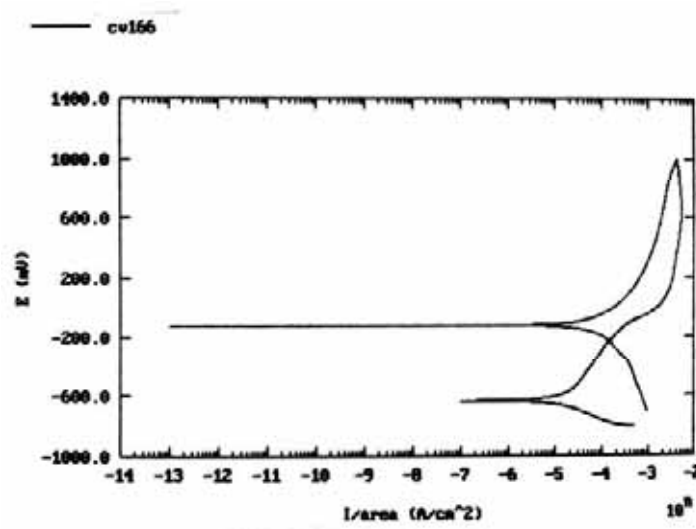


Fig.4.126. Dependència del potencial de corrosió en funció de la intensitat. Les imatges de les figures 4.127 mostren com ha penetrat l'oxidació per la matriu del recobriments, tot i així en 4.127 b es mostra com les zones menys fosques presenten major resistència a l'oxidació.

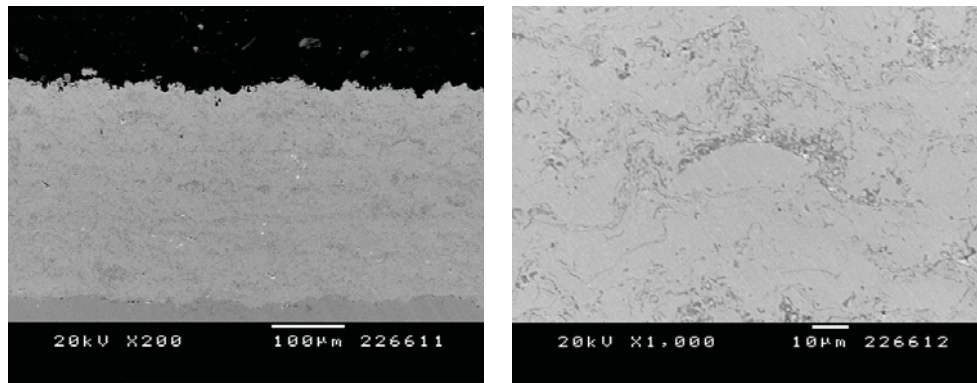


Fig.4.127 a. Secció transversal de la mostra sotmesa a l'assaig electroquímic

Fig.4.127 b. Secció transversal de la mostra sotmesa a l'assaig electroquímic

b.2 Resistència a solucions salines concentrades.

Els resultats de boira salina donen una molt bona resistència pel sistema H₂-D-1003, indicant certa capacitat de passivació a temperatura ambient per part del material. Com es veu el a figura 4.128, en les primeres etapes de l'assaig, la mostra no deixa veure indicatius de corrosió en superfície. A 1500 hores d'assaig, el deteriorament superficial, que ja s'intueix en la mostra a 840 hores, es fa evident. Tot i no resistir l'assaig complet, la seva resistència, al voltant de les 900 hores, és notable. Cal remarcar que els assaigs sobre el substrat d'acer mostraven clara corrosió després de 120 hores, per tant el recobriment inoxidable aporta una important millora.

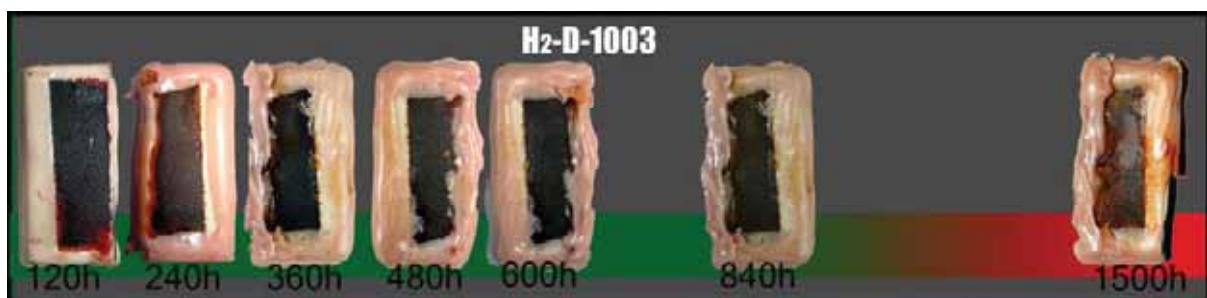


Fig. 4.128. Observació superficial de les mostres de H₂-D-1003 en boira salina.

Tot i els bons resultats en l'assaig de boira salina, al augmentar l'agressivitat dels agents corrosius, com en l'assaig de resistència a la corrosió a temperatura sota solucions salines, la resistència decreix. L'explicació és que, l'augment de

temperatura i l'atac directe de la dissolució aquosa pot destruir les capes passivants que podria haver generat el recobriment [27]. Les hores de resistència sota les diferents dissolucions s'indiquen en la figura 4.129.

| H ₂ -D-1003 | Hores | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
|--------------------------|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 5%NaCl | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| 5%ZnCl ₂ :KCl | ✓ | ✓ | ✓ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |

Fig. 4.129. Observació superficial de les mostres de H₂-D-1003 sota solucions salines de corrosió en calent.

Les imatges de lupa binocular de les superfícies atacades de la mostra sotmesa a la dissolució 5% NaCl (figura 4.130), mostra la generació d'òxid de Ferro en superfície.

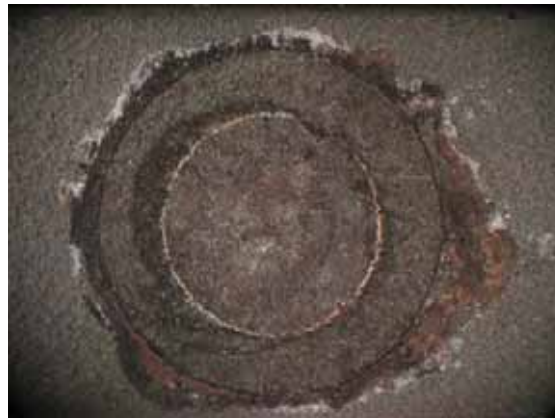


Fig.4.130 a. Superfície d'atac amb formació d'òxids. Lupa binocular

L'observació per ESEM aporta la identificació de noves fases, algunes identificades ja com a productes dels assaigs sota sals foses, com és el cas del Fe₂O₃ en forma de plaquetes en la figura 4.131 a, i d'altres pròpies d'aquest tipus d'atac com és la Goetita o òxid de Ferro hidratat (FeO-OH), amb morfologia globular, present en 4.131 a i 4.131 b; identificades amb l'ajuda d'anàlisi EDS i per les seves estructures característiques [28].

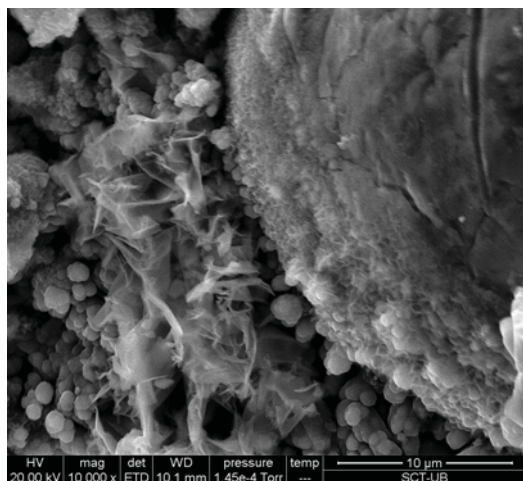


Fig.4.131 a Zona amb òxids rics en Ferro al voltant d'una partícula en procés de degradació

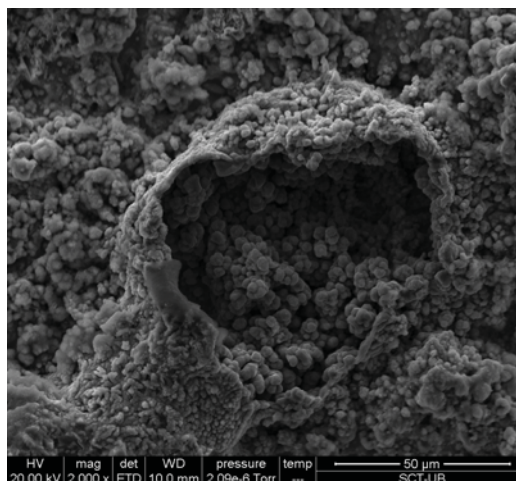


Fig.4.131 b Detall d'una partícula en una zona oxidada per Goetita.

IV-3.3.3 Resultats obtinguts pels recobriments projectats amb Propilè com a gas combustible.

A) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per sals foses en recobriments C₃H₆-D-1003

a.1 Estudi de la resistència a la Corrosió i Erosió-Corrosió per pèrdua d'espessor

Els processos de corrosió ja descrits per H₂-D-1003 segueixen contaminant els resultats de pèrdues d'espessor mostrats en els assaigs de corrosió estàtica i E-C en el cas del C₃H₆-D-1003. La tendència mostrada és diferent però l'explicació es basa en el mateix fenomen de la dilatació de les capes internes del recobriment. La diferència rau en que, en aquest cas, la penetració a capes més internes sembla ser més lenta, per tant té més pes la pèrdua d'espessor, amb valors molt més baixos dels esperats per la dilatació de les capes que estan sent atacades. Els valors mostrats en la figura 4.132 mostren, a 120 hores d'assaig, com la dilatació ja emmascara els resultats sense arribar a produir un aparent increment en relació a l'inicial. Aquest increment es troba entre els valors a 120 hores i els posteriors, finalment a 360 hores no hi ha hagut una descohesió de la capa més oxidada que permeti veure una pèrdua d'espessor important en relació al espessor inicial i s'obtenen valors similars als de 240 hores, tot i que la penetració del front és més important.

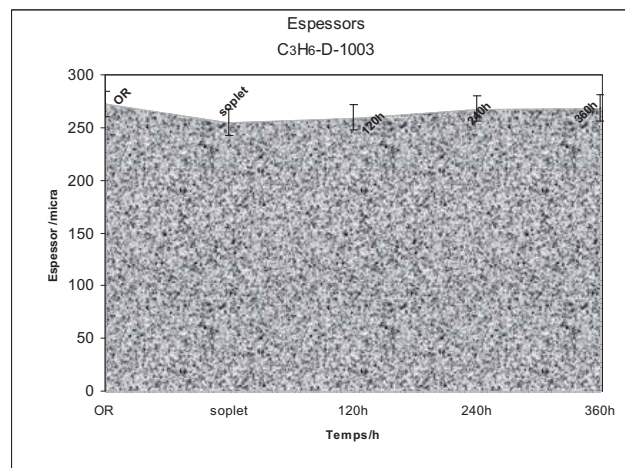


Fig.4.132 a. Perfil d'espessors per als assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

En el gràfic de la figura 4.132 b, que permet quantificar les pèrdues, és on s'observa més clarament aquesta tendència, sense que se li pugui donar cap valor per a la determinació de la resistència a la corrosió del recobrint.

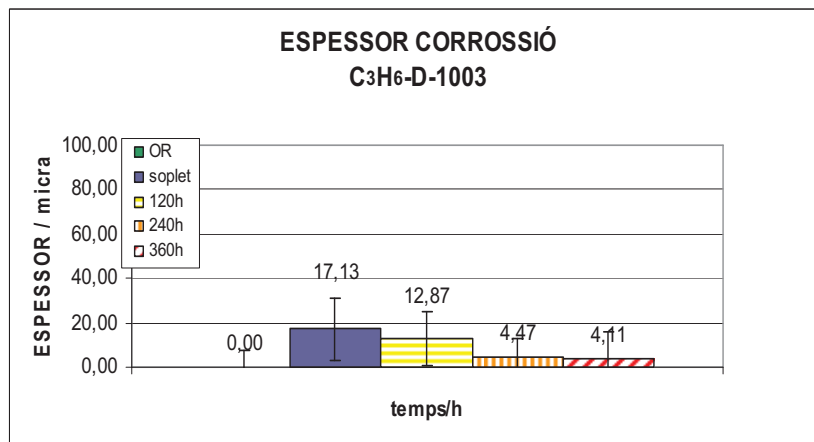


Fig.4.132 b. Pèrdues d'espessors en els assaigs de corrosió estàtica sota sals foses i E-C.

A la vista dels resultats es fa necessari l'estudi per microscòpia SEM de les seccions transversals del recobrint. En les micrografies de les seccions transversals s'observa com, a mesura que augmenta el temps d'assaig hi ha un creixement de les zones oxidades, com s'observa en les figures 4.133. En contrast més clar s'observa, majoritària en la secció de 120 hores, la penetració de les sals per l'estructura, i a mesura que augmenta el temps d'assaig van augmentant les zones oxidades, en contrast més fosc.

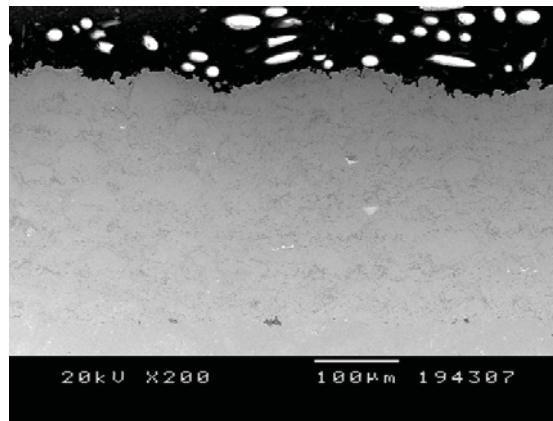


Fig.4.133 a. Recobriment original C₃H₆-D-1003

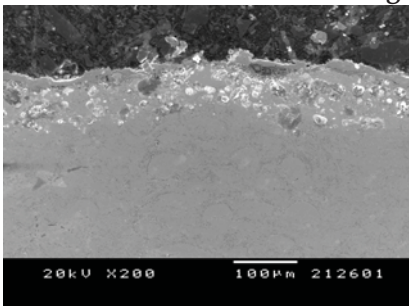


Fig.4.133 b. C₃H₆-D-1003 després de 120h d'assaig

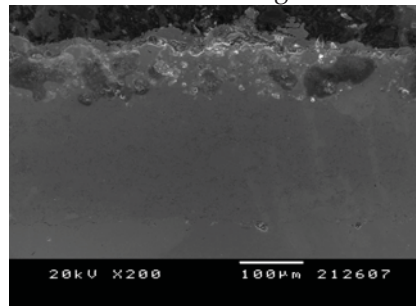


Fig.4.133 c. C₃H₆-D-1003 després de 240h d'assaig.

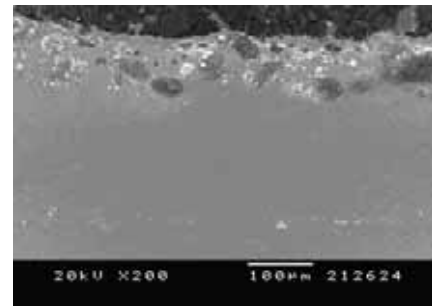


Fig.4.133 d. C₃H₆-D-1003 després de 360h d'assaig

Les seccions transversals estudiades per l'assaig E-C, mostrades en les figures 4.134, no mostren una gran afectació pels processos d'erosió, mantenint fins i tot capes d'òxid en superfície que han anat creixent de la mateixa manera que passa en el assaig de corrosió estàtica, però que han permès aïllar la superfície dels processos erosius.

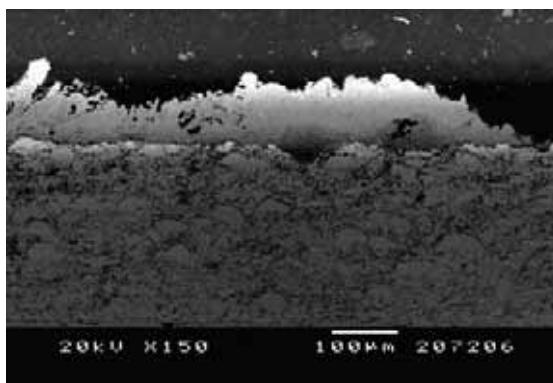


Fig. 4.134 a. Secció transversal del recobriment assajat a E-C. SEM-BSE

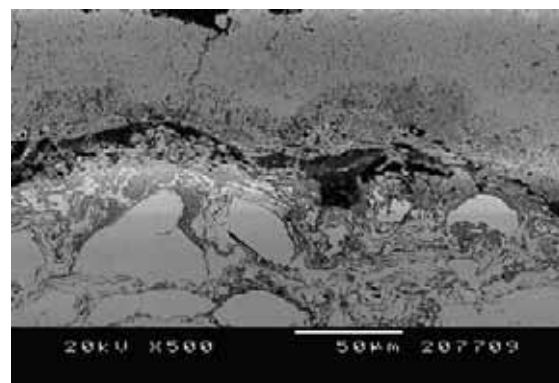


Fig.4.134 b Secció transversal del recobriment assajat a E-C

a.2 Estudis per SEM-EDS dels processos de degradació.

L'estudi dels perfils de concentració per tècniques de microanàlisi EDS es mostren seguidament en les imatges de les figures 4.135. A 120 hores i amb una imatge de SEM obtinguda per electrons retrodispersats, s'ha estudiat la capa de corrosió i les primeres capes de recobriment. Com ja s'ha descrit en el cas del H₂-D-1003, es crea una capa de Crom que intenta frenar el creixement de la capa d'òxid superior en contra del recobriment. La passivació fracassa, i just després de l'òxid de Crom ja es detecta una capa d'òxid de Ferro que es la que va creixent. També es detecta com el major percentatge de Clor de tot el perfil, es troba justament per sota d'aquesta capa pseudopassivant. La mateixa discussió es vàlida pels perfils a majors temps d'assaig mostrats en les figures 4.135 b i 4.135 c. On ja s'ha analitzat la capa sencera i no s'observa tant bé la transició. La imatge 4.135 c és clarament il·lustrativa del procés que s'esdevé i de com es va degradant el recobriment.

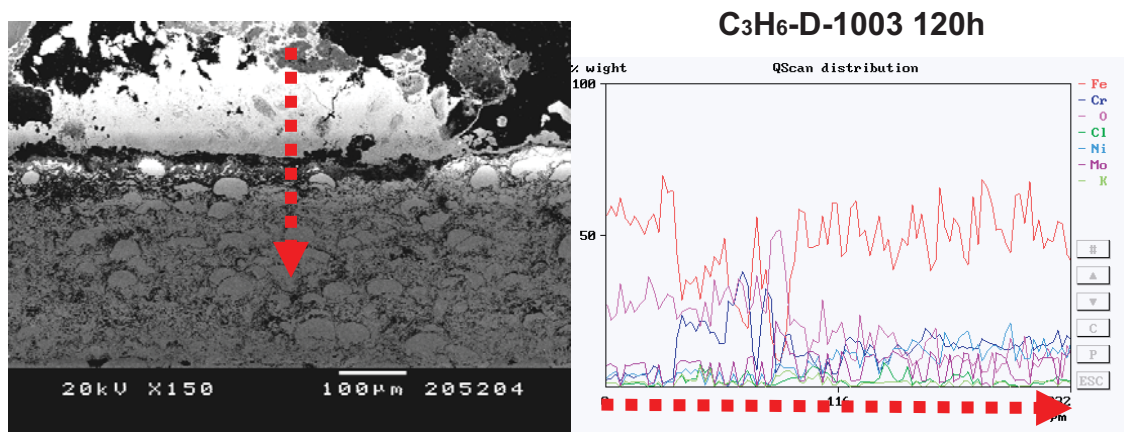


Fig.4.135 a. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1003 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

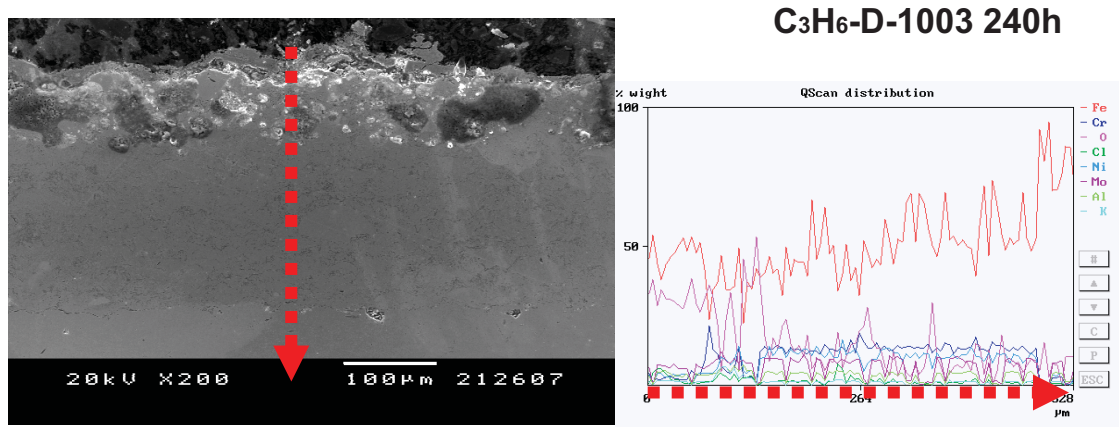


Fig.4.135 b. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1003 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

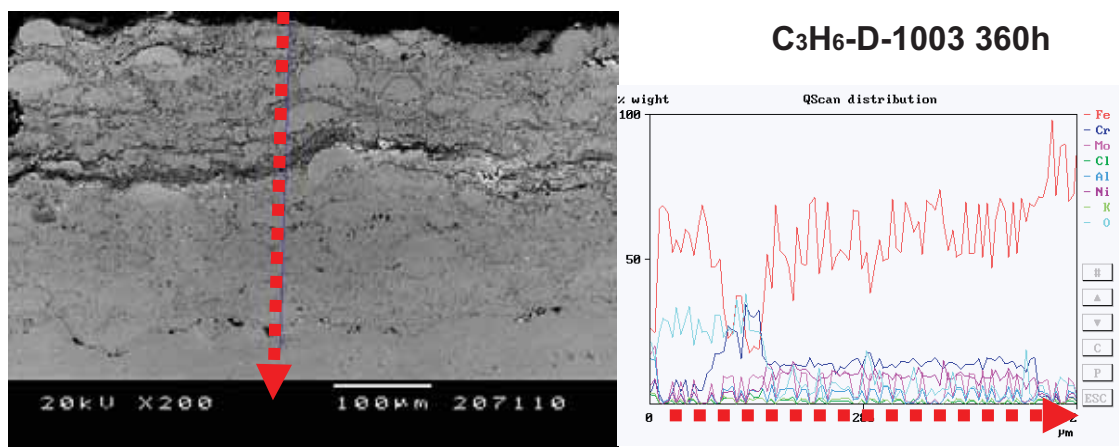


Fig.4.135 c. Perfil de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1003 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

Mitjançant l'estudi de les superfícies lliures de les mostres corroïdes al llarg de 360 hores s'obtenen l'anàlisi de diferents fases formades en superfície i caracteritzada per EDS. Algunes d'elles són el clorur de Ferro detectat en la figura 4.136 c i en 4.136 f, els òxids de Ferro i Crom en 4.136 d, o la presència d'òxids propers a la Hematites en 4.136 e.

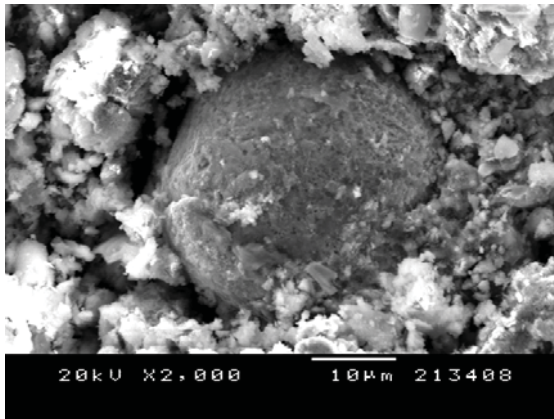


Fig. 136 a. Partícula inalterada en superfície del C₃H₆-D-1003

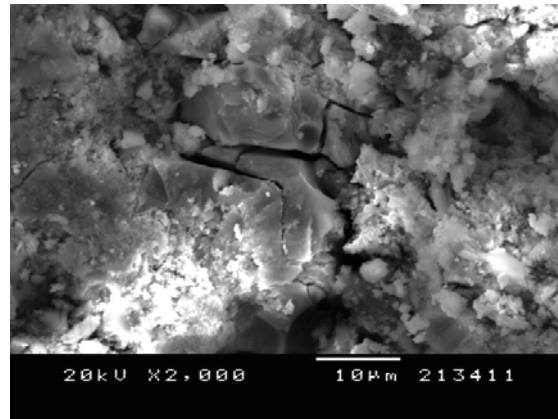


Fig. 136 b. Superfície del C₃H₆-D-1003 amb òxids passivants esquerdat

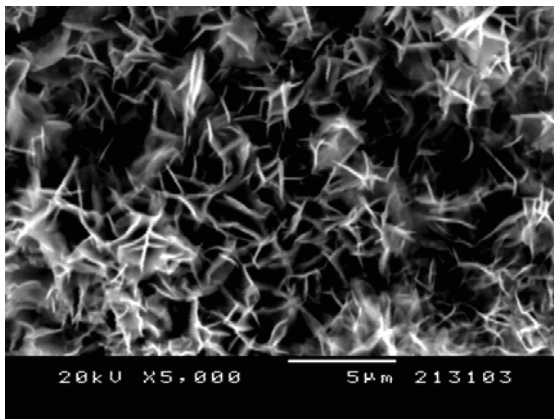
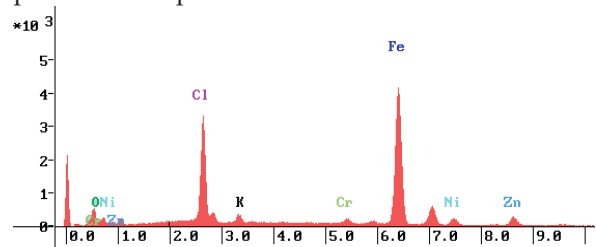


Fig. 136 c. Superfície del C₃H₆-D-1003 i anàlisi EDS puntual



| ⊕ | Fe | O | Cl | Cr | Ni | Zn |
|----|-----|------|------|-----|-----|-----|
| %p | Bal | 10,8 | 14,5 | 4,5 | 4,4 | 8,5 |

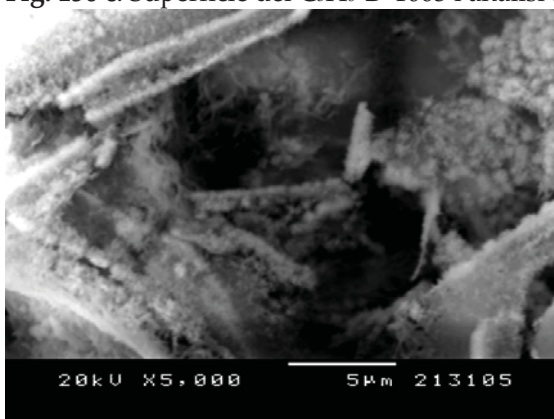
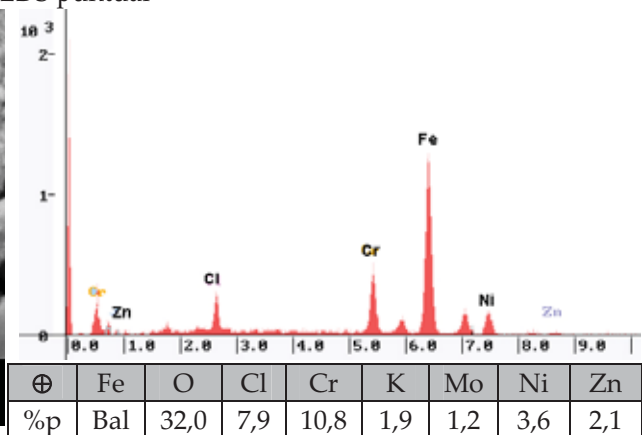


Fig. 136 d. Superfície del C₃H₆-D-1003 i anàlisi EDS puntual.



| ⊕ | Fe | O | Cl | Cr | K | Mo | Ni | Zn |
|----|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| %p | Bal | 32,0 | 7,9 | 10,8 | 1,9 | 1,2 | 3,6 | 2,1 |

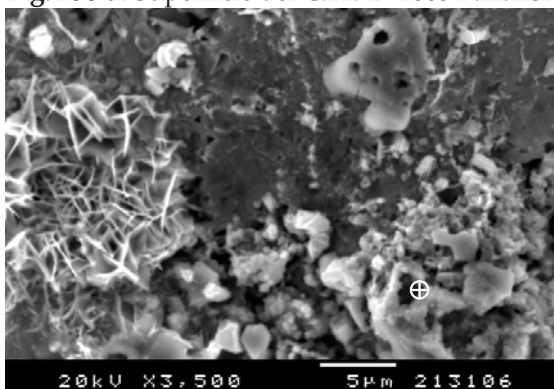
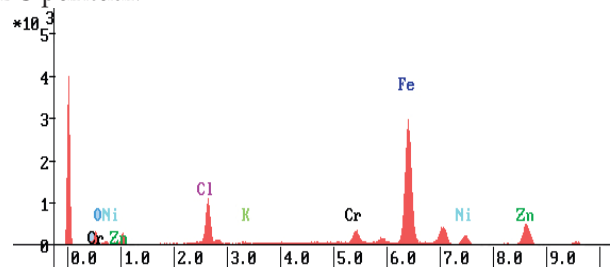


Fig. 136 e. Superfície del C₃H₆-D-1003 i anàlisi EDS puntual



| ⊕ | Fe | O | Cl | Cr | Ni | Zn |
|----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| %p | Bal | 30,4 | 1,0 | 3,0 | 0,7 | 6,0 |

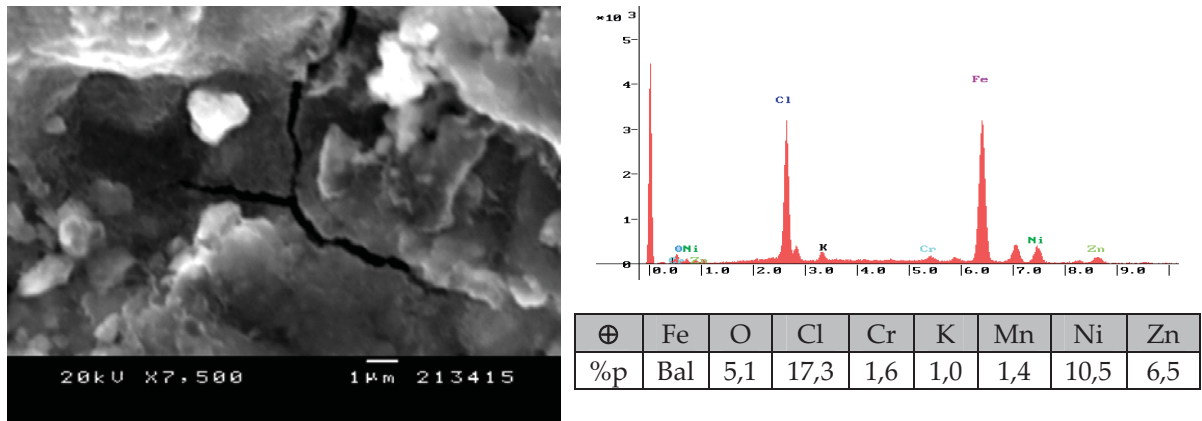


Fig. 136 f. Superfície del C₃H₆-D-1003 i anàlisi EDS puntual.

a.3 Estudis dels processos de degradació per Microsonda electrònica.

L'estudi per microsonda electrònica dels mapes de concentració (Figura 4.137) mostra l'evolució del procés d'oxidació activa en el si del recobriments C₃H₆-D-1003.

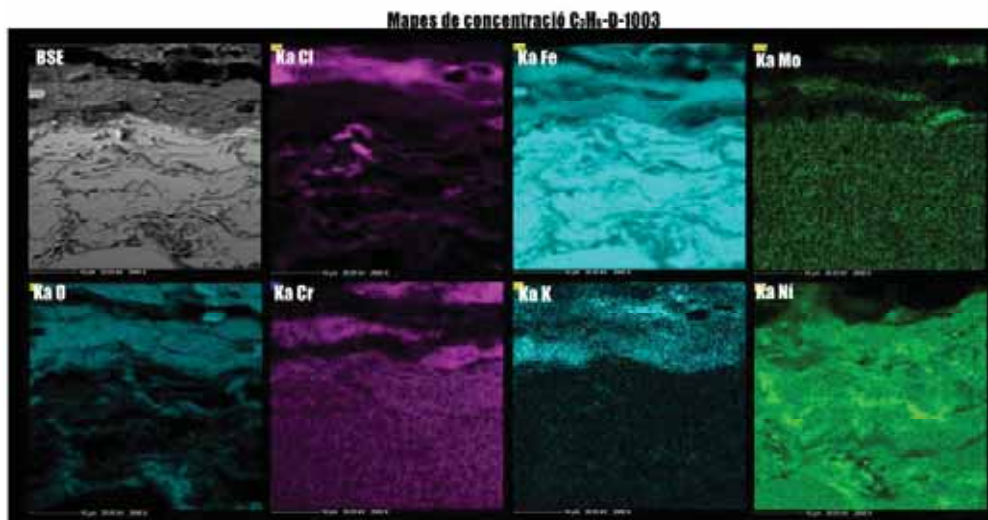


Fig.4.137 a. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1003 després de 120h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

Si es comparen la figura 4.137 a amb la 4.137 b s'observa com, durant les primeres hores es forma una important capa d'òxid de Ferro amb presència d'òxids de Níquel i Molibdè, i les capes de clorurs es mantenen en superfície per sobre els òxids. A 240 hores, es detecta ja la presència de zones (només contrastades pel Oxigen) de ZnO indicatives de la formació del Cl₂(g). En aquest punt ja s'observa com les capes riques en Clorur ja es situen per sota de la zona rica en òxids i l'òxid més important és el de Ferro. Clars indicatius d'un procés

d'oxidació activa amb tots els elements que hi intervenen. Aquest òxid de Crom pot reaccionar amb altres òxids formats en el recobriment, generant estructures tipus espineles com la de Zn-Cr mostrada en la equació 4.11 [2,18]:

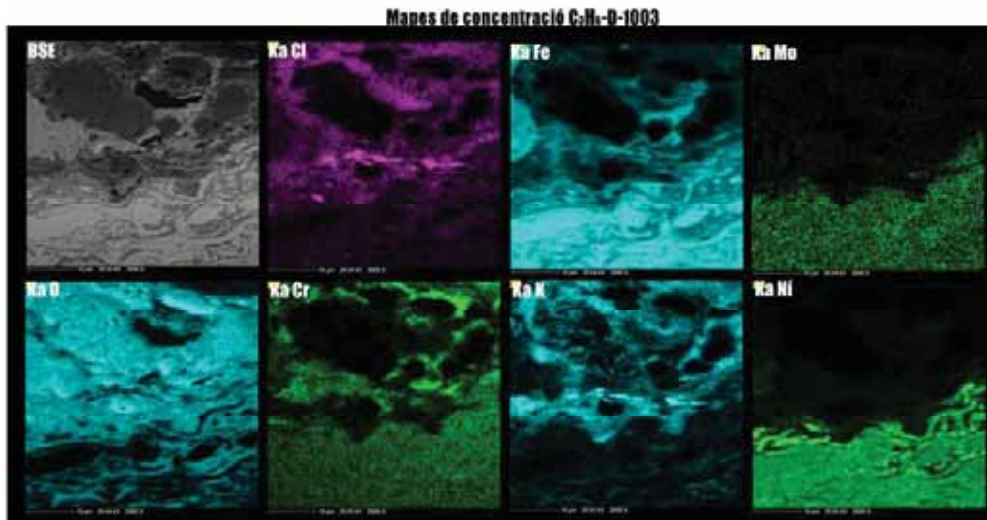


Fig.4.137 b a. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1003 després de 240h de corrosió estàtica sota sals clorades foses. La imatge 4.137 c no aporta més que una continuació del que s'ha vist per 240 hores. La capa oxidada es va fent cada vegada més important i va penetrant en l'estructura aconseguint, com s'observa en la imatge de BSE, el procés de decapat de zones encara no atacades.

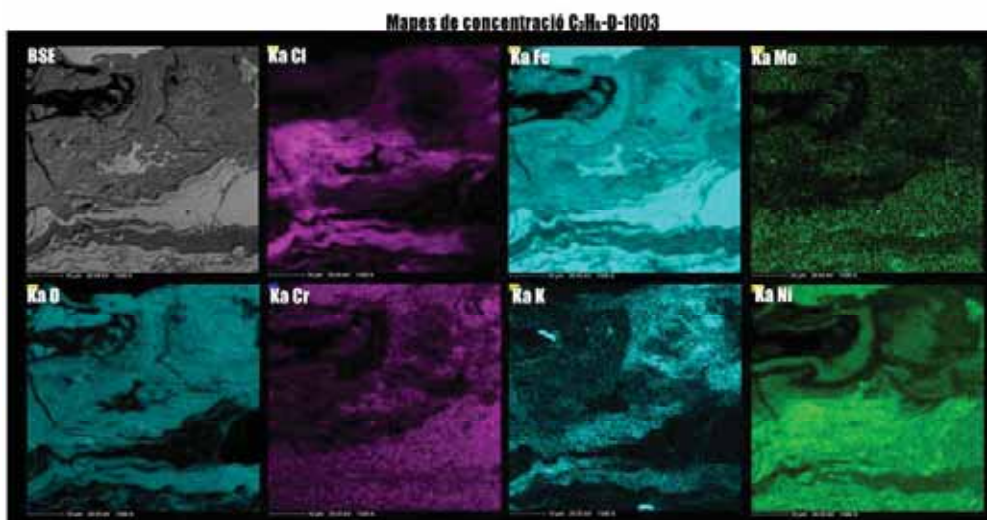


Fig.4.137 c. Mapes de concentracions del la secció transversal de C₃H₆-D-1003 després de 360h de corrosió estàtica sota sals clorades foses.

a.4 Estudis per DRX de les fases formades com a productes de corrosió

Un cop analitzat l'estudi per microsonda electrònica, es pot comprovar la presència d'algunes de les fases identificades en els DRX de la figura 4.138. En ells s'observen els òxids de Ferro, molt presents en les primeres etapes. També s'identifiquen a 120 hores l'òxid de Crom així com clorurs de Molibdè. Al DRX a 360 hores s'identifica, a part de la Magnetita, que inclou diferents composicions d'òxids mixtes, la Hematites així com l'òxid generat per la reacció del clorur de Molibdè identificat en les primeres etapes.

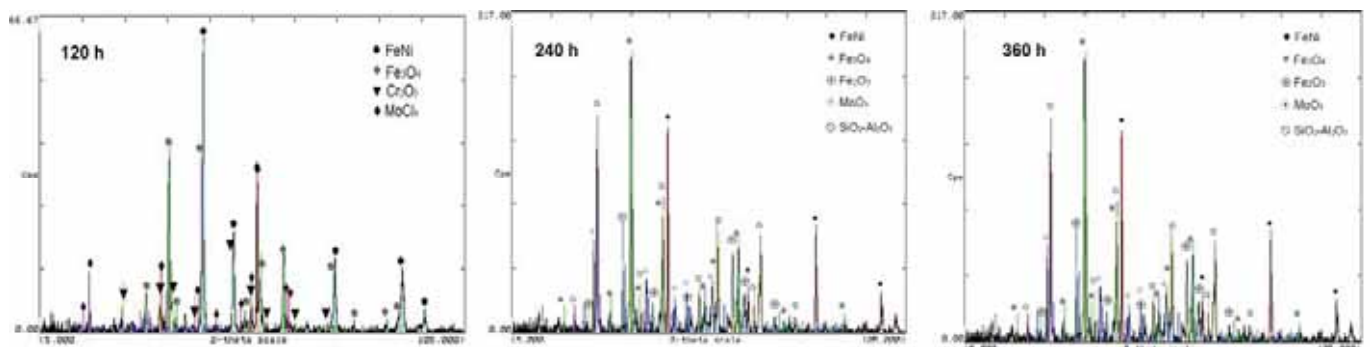


Fig.4.138. Difractogrames de DRX dels productes de corrosió obtinguts després de l'assaig de corrosió estàtica.

L'estudi del DRX provinent de les mostres sotmeses a termogravimetria durant 120 hores no aporten la identificació de noves fases. S'observa en la figura 4.139 la identificació de l'òxid de Crom, òxid de Ferro (Magnetita) i òxid de Zinc com a productes de corrosió.

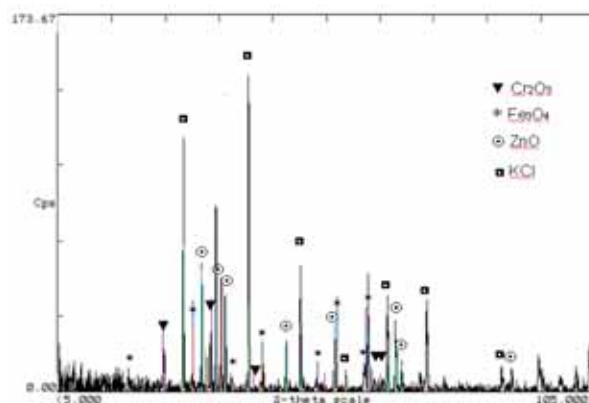


Fig 4.139 DRX de la superfície sotmesa a assaig termogravimetric sota sals foses

B) Determinació i estudi de la resistència a la corrosió per dissolucions salines en recobriments C₃H₆-D-1003

b.1 Anàlisis electroquímics.

Els assaigs electroquímics, discutits en l'article de l'apartat IV-3.4 i es complementen seguidament. Mostren, per part del C₃H₆-D-1003, una pobre resistència a aquest tipus de corrosió. La corba volamperomètrica mostrada en la figura 4.140 torna a mostrar el fracàs en la creació de capes passivants. No hi ha picadura però es mostra una histeresis negativa sense passivació que porta a una corrosió generalitzada de la matriu del recobriment.

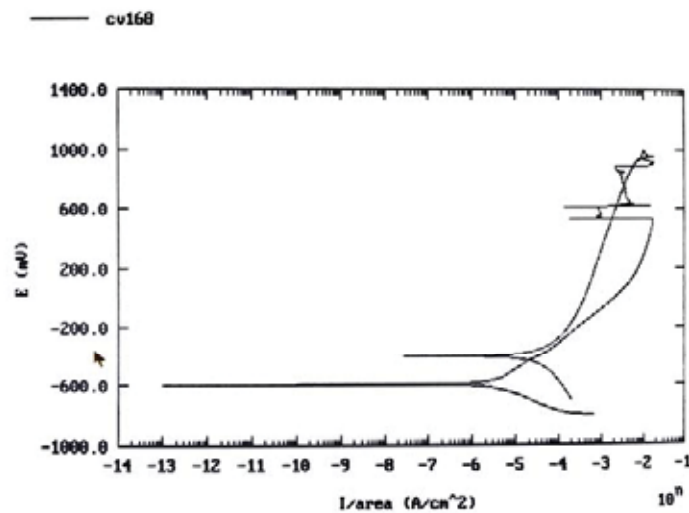


Fig.4.140. Dependència del potencial de corrosió en funció de la intensitat.

Les imatges de la secció transversal de la proveta assajada electroquímicament (Figura 4.141) mostren com la corrosió ha penetrat per la matriu del recobriment sense trobar cap impediment.

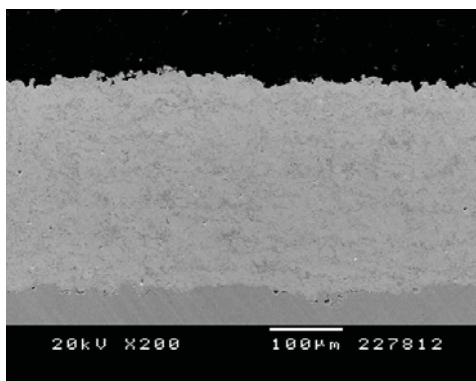


Fig.4.141 a. Secció transversal de la mostra sotmesa a l'assaig electroquímic

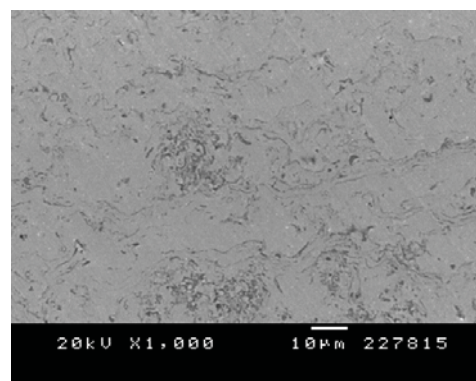


Fig.4.141 b. Secció transversal de la mostra sotmesa a l'assaig electroquímic

b.2 Resistència a solucions salines concentrades.

Aquesta baixa resistència queda reafirmada en l'assaig de boira salina en el que el sistema C₃H₆-D-1003 és el que ofereix menor resistència de tots els assajats. Les mostres de corrosió superficial són evidents a partir de les 480 hores d'assaig, com es pot analitzar en la figura 4.142.

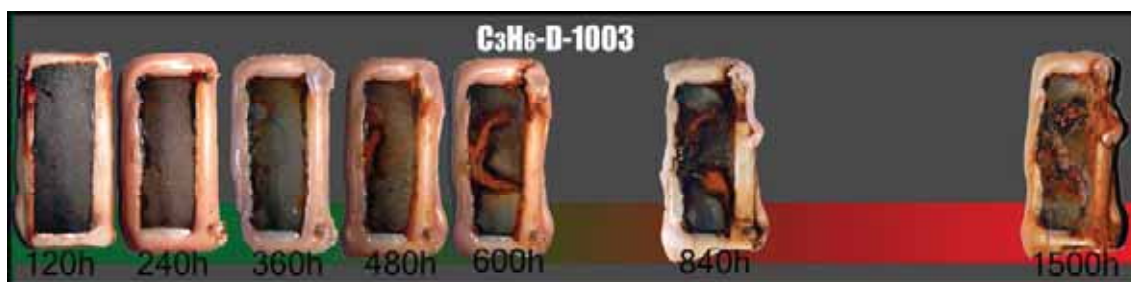


Fig. 4.142. Observació superficial de les mostres de H₂-D-1003 en boira salina.

Els assaigs de corrosió a temperatura sota solucions salines, resumits en la figura 4.143, mostren el mateix comportament, la major agressivitat de les dissolucions a temperatures entre 70-80°C anul·len qualsevol mecanisme de protecció de la matriu del recobrint i les capes d'òxid es fan evidents a les primeres 100 hores d'assaig.

| C ₃ H ₆ -D-1003 | Hores | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
|---------------------------------------|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 5%NaCl | ✓ | ✓ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |
| 5%ZnCl ₂ :KCl | ✓ | ✓ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ |

Fig. 4.143. Observació superficial de les mostres de H₂-D-1003 sota solucions salines de corrosió en calent.

La imatge de lupa binocular de la figura 4.144 a mostra els dipòsits d'òxid de ferro generats en la superfície del recobrint com a conseqüència de l'atac de les dissolucions salines. Aquest atac permet veure clarament les fases formades en aquests recobriments, especialment mitjançant l'estudi per ESEM mostrat en les figures 4.144. La figura 4.144 a mostra estructures de goetita en la part esquerra, mentre en la zona dreta de la imatge s'identifiquen clarament les plaques de Hematites. Aquestes dues estructures s'identifiquen clarament en les figures 4.144 b i 4.144 c. En la figura 4.144 d s'observa com les capes d'òxid superficials formades s'esquerden deixant penetrar les solucions salines riques

en Clorur i l'oxigen, generant els processos de corrosió descrits, on el Cr_2O_3 evoluciona cap a la formació de diferents tipus de cromats com els descrits en les equacions 4.12 [29].

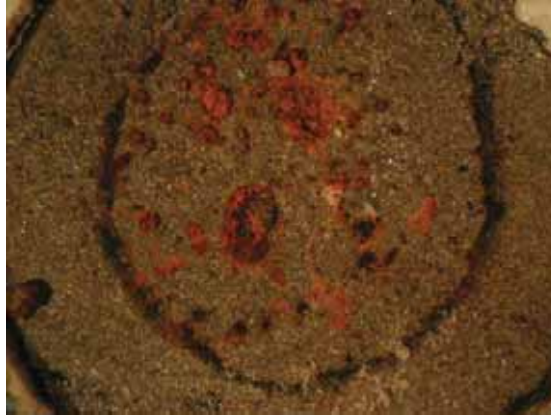


Fig.4.144 a. Superfície d'atac amb dipòsits d'òxids ferrosos. Lupa binocular

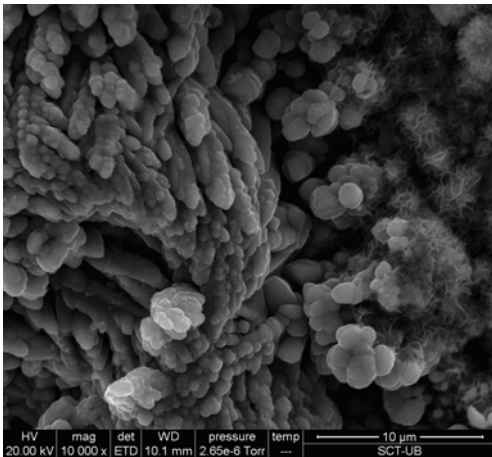


Fig 4.144 a. Superfície corroïda amb formació de goetita i hematites

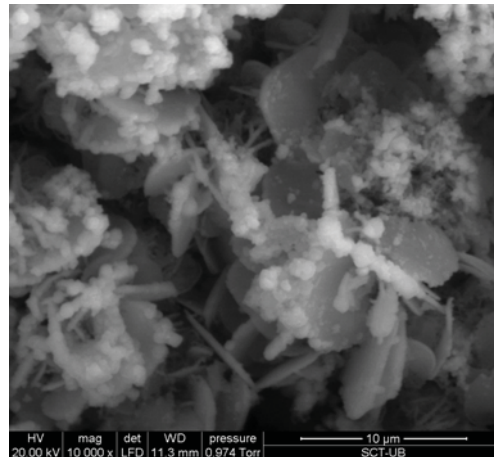


Fig 4.144 b. Detall de la formació d'hematites

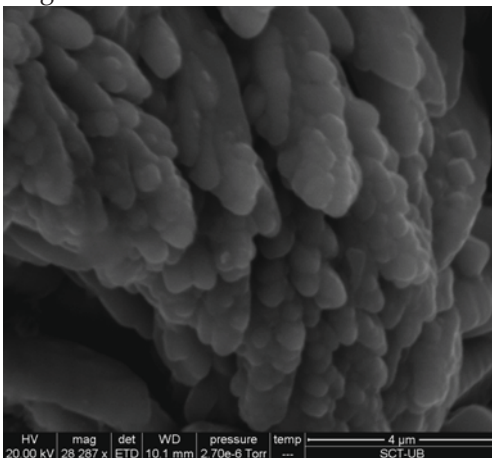


Fig 4.144 c Detall de l'estructura de goetita

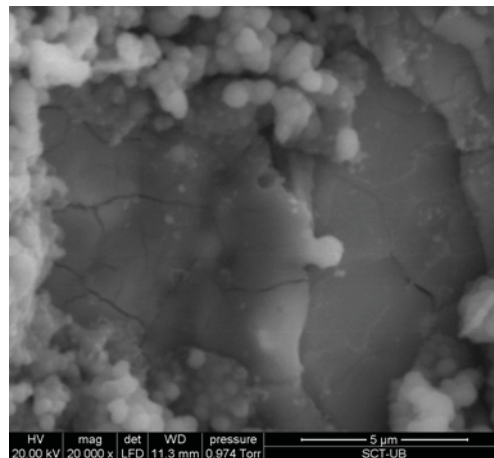


Fig 4.144 d Capes esquerdades d'òxids compactes.

C) Determinació i estudi de les propietats mecàniques en recobriments C₃H₆-D-1003.

c.1 Determinació del coeficient de dilatació del recobriment

La dilatació per part del D-1003 determinada en el rang de 50 a 450°C, mostra un coeficient de $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. És un valor molt proper al del propi acer inoxidable massic. En aquest cas el material no presentarà cap problema pel que fa a la dilatació del substrat. La gràfica de la figura 4.145 mostra la dependència de l'espessor del recobriment en front la temperatura.

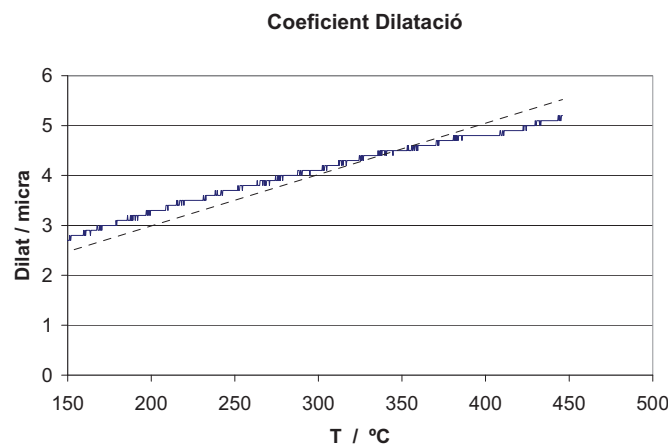


Fig. 4. 145. Dilatació del C₃H₆-D-1003 amb la temperatura

c.2 Determinació del Mòdul del Young del recobriment.

Els Mòduls de Young del recobriment es presenten en la taula 4.XVI. Els resultats mostren una tendència al descens encara més accentuada que en els casos anteriors. El valor determinat per nanoindentació a 5 gf, no mostra cap tipus de dependència amb els defectes del material, aconseguint valors propers als 207 GPa teòrics.

Taula 4.XVI. Valors del Mòdul de Young del D-1005 amb diferents tècniques de mesura.

| | Nanoindentacio (5gf) | Indentacio (50gf) | DMA |
|--------------------------|-------------------------|----------------------|------|
| E _{D-1005} /GPa | 208 | 141,9 | 88,0 |
| Des std. | 45,6 | 18,8 | 28,3 |

c.3 Determinació de les tensions residuals del recobriment per MRLM.

El del D-1003 mostra una distribució de les tensions residuals molt clara, les tensions són majors que en els altres casos, com s'observa tant en la gràfica com en la imatge de la figura 4.146. La distribució de tensions passa de les de tracció en superfície a les de compressió de les primeres capes del substrat d'una forma molt clara. En aquest cas el recobriment tindrà una major tendència a la producció d'esquerdes, que compensa amb uns valors de dilatació i de Mòdul de Young que el fan poc susceptible a presentar problemes mecànics en servei.

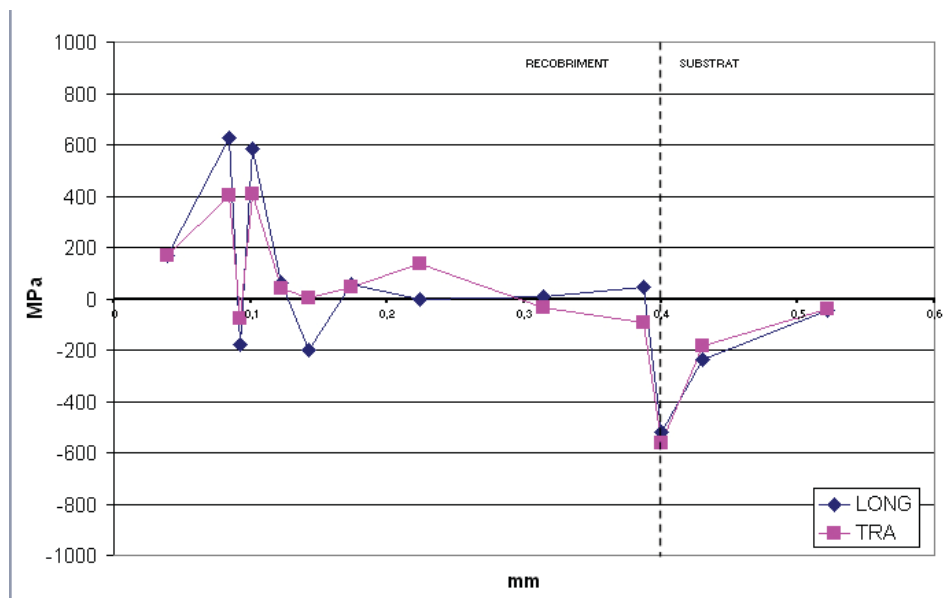


Fig.4.146 a Distribució de tensions en l'espessor del recobriment.



Fig.146 b Fletxa mostrada pel recobriment descohesionat del sustrat.

IV-3.3.4 Conclusions Parcial

Les conclusions, a les que s'ha arribat després de l'estudi dels resultats presentats, tant en aquest darrer capítol, com en els articles que el complementen, és resumeixen en els següents punts:

1. El sistema D-1003 no mostra capacitat per a ser un bon protector del bescanviador d'una IRSU.
2. El procés d'optimització ha generat, pels dos gasos de combustió, recobriments amb bones estructures però que no mostren suficients millores de resistència del material en relació als inoxidable provats *in-situ*.
3. Els processos de degradació s'esdevenen mitjançant dilatacions internes del recobriment produïdes per les reaccions de cloració i/o oxidació de la matriu pels agents corrosius.
4. Aquest fenomen fa impossible la quantificació de les pèrdues d'espessor així com la millora relativa al tub sense recobrir.
5. Els assaigs de corrosió en calent sota sals foses mostren diferències molt lleus de resistència entre ambdós recobriments. Hi ha oxidació del Ferro, Crom, Níquel i Molibdè.
6. La passivació del recobriment per part de l'òxid de Crom és absolutament ineficaç degut a l'evolució d'aquest per la formació de Clorurs i la seva pèrdua de continuïtat.
7. Els assaigs electroquímics mostren potencials d'oxidació molt negatius, amb corbes pseudopassivants, per part del H₂-D-1003, però que no produeixen una protecció efectiva.
8. La passivació aconseguix, en el cas del recobriment H₂-D-1003, retardar l'atac per boira salina però no en l'assaig d'atac per dissolucions concentrades a temperatura. El recobriment C₃H₆-D-1003

mostra una resistència molt baixa en tots els assaigs sota dissolucions salines.

9. Mitjançant l'avaluació general del comportament dels dos recobriments D-1003, es conclou que no mostren les capacitats químiques suficients per aconseguir una protecció en una planta IRSU.
10. Les propietats mecàniques estudiades pels recobriments D-1003 mostren un coeficient de dilatació del mateix ordre al del substrat. Les tensions residuals adopten valors de tracció en superfície, mostrant una relaxació al llarg del espessor del recobriment.

IV-3.4 - Bibliografia

- [1] V. Shankar, K. Bhanu Sankara Rao, S.L. Mannan. "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy" *Journal of Nuclear Materials* 288 (2001) 22-232.
- [2] Y.S.Li, M. Spiegel "Models describing the degradation of FeAl and NiAl alloys induced by KCl-ZnCl₂ melt at 400-450°C". *Corrosion Science* (2004).
- [3] H.J. Grabke, M. Spiegel, A. Zhas "Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys".
- [4] T.S. Sidhu, R.D. Agrawal, S. Prakash. "Hot corrosion of some superalloys and role of high-velocity oxy-fuel spray coatings-a review". *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 441-446.
- [5] M. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. "High temperature corrosion of coatings in chlorine containing and boilers in reducing chlorine-containing atmosphere". *Surface & Coatings Technology* 161 (2002) 275-285.
- [6] M. Uusitalo. "High temperature corrosion and erosion-corrosion of coatings in chlorine containing environments". Tampere, Norway. 2003.
- [7] M. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. "Elevated temperature erosion-corrosion of thermal sprayed coatings in chlorine environments". *Wear* 252 (2002).
- [8] <http://www.engr.sjsu.edu>
- [9] A. Ul-Hamid, A.I. Mohammed, S.S. Al-Jaroudi, H.M. Tawancy and N.M. Abbas, *Materials Characterization*, V 58, 1,(2007), 13-23.
- [10] Fenomenologia y caracterización de la resistencia a la corrosión electroquímica en diversos medios agresivos de recubrimientos obtenido por proyección térmica. Jorge Delgado Guirao 2001. Facultat de Química, Universitat de Barcelona.
- [11] <http://www.matweb.com>
- [12] M. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä "High temperature corrosion of coatings and boilers steel below chlorine containing salt deposits" *Corrosion Science*, 46, 6 (2004), 1311-1331

[13] A. Zhas et al. "Chloridation and oxidation of iron, chromium nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700 ° C" *Corrosion Science* 42 (2000) 1093-1122.

[14] T.S. Sidhu, R.D. Agrawal, S. Prakash. "Characterization of NiCr wire coatings on Ni- and Fe based superalloys by the HVOF process" *Surface & Coatings Technology* (2005)

[15] R.A. Mahsh, R. Jayaganthan, S. Prakash " Oxidation behaviour of HVOF sprayed Ni5Al coatings deposited on Ni and Fe based superalloys under cyclic condition" *Material Science & Engineering A* (2007)

[16] Y. Kawahara " High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environments" *Corrosion Science* 22 (2002) 223-245.

[17] A. Rhu, M. Spiegel "Thermodynamic and kinetic consideration on the corrosion of Fe, Ni and Cr beneath a molten KCl-ZnCl₂ mixture" *Corrosion Science* 48 (2006) 679-695

[18] Y.S. Li, Y. Niu, W.T. Wu "Accelerated corrosion of pure Fe, Ni, Cr and several Fe-based alloys induced by ZnCl₂-KCl at 450° C in oxidizing environment" *Materials Science & Engineering A* 345 (2003) 64-71

[19] T.S. Sidhu, R.D. Agrawal, S. Prakash "Hot corrosion studies of HVOF NiCrBSi and Stellite-6 coatings on a Ni-based superalloy in an actual industrial environment of a coal fired boiler" *Surface and Coatings Technology* 201, 3-4 (2006) 1602-1612

[20] H. Singh, D. Puri, S. Prakash and Rabindranath Maiti "Characterization of oxide scales to evaluate high temperature oxidation behavior of Ni-20Cr coated superalloys" *Materials Science & Engineering: A*, 464, 1-2, 25 (2007) 110116

[21] L. Gil, M. H. Staia "Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings" *Thin Solid Films*, 420-421 20(2002) 446-454

[22] Am. Ahmed, R.H. Rangel, V.V. Sobolev J.M. Guilemany "In-flight oxidation of composite powder particles during thermal spraying" *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (2001) 4667

[23] H.P. Nielsen, F.J. Frandsen, K.D. Johansen, L.L. Baxter "The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers" *Progress in Energy & Combustion Science* 26 (2000) 283-298

[24] N.V. Manukyan, V.H. Martirosyan "Investigation of the chlorination mechanisms of metal oxides by chlorine" *Journal of Materials Processing Technology* 142 (2003) 145-151.

[25] B.P. Mohanty, D.A. Shores. "Role of chlorides in hot corrosion of cast Fe-Cr-Ni alloy. Part I: Experimental studies". *Corrosion Science* (2004).

[26] J.M. Guilemany, J. Fernández, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti "Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl." *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3064-3072.

[27] T. Tzvetkoff, P. Gencheva "Mechanism of formation of corrosion layers on nickel and nickel-based alloys in melts containing oxyanion-a review" *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 897-904.

[28] "SEM petrology atlas". Joann E Welton American Association of Petroleum Geologists, (1984). ISBN: 0891816534

[29] Y.S. Li, M. Spiegel, S. Shimada "Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl-KCl coating" *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 217-223

