



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

III- Mètode Experimental

III-1 Matèries primeres utilitzades en projecció.

III-1.1 Pols i fils de projecció

Durant la realització d'aquesta tesi s'han estudiat diferents materials. De tots ells se'n ha avaluat el seu potencial com a recobriments protector de la zona del bescanviador de calor en una planta IRSU. Els criteris de selecció han estat molt diversos però sempre amb l'únic objectiu de l'aplicació industrial dels recobriments en planta. Al plantejar una solució per a un problema industrial no només cal tenir en compte els resultats finals obtinguts, sinó també la seva viabilitat al fer el salt a escala industrial així com els avantatges aportats en valors relatius respecte a la inversió requerida. A part dels materials descartats per raons purament científiques, com aquells que presentaven baixa resistència a la corrosió o baixes propietats mecàniques, també hi ha hagut materials descartats pel cost relatiu que suposaven o per les dificultats que representava adquirir-los en morfologies aptes per a la projecció. La taula 3.I mostra una llista completa de tots els materials que han estat avaluats durant la investigació.

Taula 3-I. Especificacions generals de tots els recobriments projectats en les primeres etapes d'investigació

Material	Morfologia comercial	Mides
Inconel 625	Fil	1/6'
Cr ₃ C ₂ - NiCr	Pols	-62 +22
NiCrBSi	Pols	-53 +22
WC-CoCr	Pols	-45 +22
NiCr 80/20	Fil	1/6'
NiCr 80/20	Pols	-88 +44
Hastelloy C-22	Pols	-63 +22
Cr ₃ C ₂ - FeCr	Fil	1/6'
FeNiCrMoW	Pols	-53 +37
FeCrAlY	Fil	1/6'
NiCrBSi	Pols	-52 +33
NiCrBSi (segellat)	Pols	-52 +33
Cr ₃ C ₂ -FeCr	Fil tubular	1/6'
FeCrAlY	Fil	1/6'
CoNiCrAlY	Pols	-37 +5
WC-Ni	Pols	-53 +20
AISI 420	Fil	1/6'
AISI 316 L	Fil	1/6'

En cap moment la investigació s'ha dirigit a l'estudi detallat de tots els materials candidats, sinó a realitzar un procés de selecció d'aquells que presenten la resistència suficient per a l'aplicació. S'ha volgut estudiar, detalladament, quins són els mecanismes responsables de que els recobriments siguin o no aptes per a la protecció de la IRSU. Tots els materials van ser projectats sobre mostres de laboratori i tubs de bescanviador utilitzats en servei. En el capítol IV d'aquesta tesi se'n recullen els resultats. A partir de l'estudi en paral·lel entre la planta IRSU i el laboratori es varen escollir tres materials representatius i amb un gran potencial per a l'aplicació final. Les especificacions generals dels materials amb els quals s'ha seguit treballant fins a la fi de la investigació es recullen en la taula 3-II.

Taula 3-II Especificacions generals del
recobriments estudiats més en detall

Material	Nom Comercial	Morfologia
Inconel 625	D-1005	Pols
Hastelloy C-22	C- 6119	Pols
A-316L	D-1003	Pols

En la taula 3-III es mostren les composicions de tots els materials utilitzats per a l'obtenció de recobriments al llarg de tota la investigació.

Taula 3-III. Composicions màximes aproximades dels materials utilitzats en %pes

	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Co	Mn	Si	W	B	C	Al	Ti	N	Y	P	S
Inconel 625	Bal	5	21,2	8,26	1,21	--	--	--	--	--	--	0,13	0,01 2	--	--	--	--
Cr ₃ C ₂ - (Ni20Cr)	0,41		Bal	--	--	--	--	--	--	--	0,06	--	--	--	--	--	--
NiCrBSi	Bal.	4	17	--	--	--	--	4	--	3,5	1	--	--	--	--	--	--
WC-CoCr	--	--	23,5	--	--	22,5	--	--	Bal	--	5,2	--	--	--	--	--	--
NiCr 80/20	Bal		20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
NiCrMoFeW	Bal	4,2	23,4	12,8	--	--	<1	1	2,9	--	<1	--	--	<1	--	--	--
Cr ₃ C ₂ - FeCr	--	Bal	25,1	--	--	--	2,6	--	4,3	--	--	--	--	--	--	--	--
FeCrAl	--	Bal.	21,1	--	--	--	0,13	0,21	--	--	0,02	5,3	--	--	--	--	--
CoNiCrAlY	32	1,3	21	--	--	Bal	--	--	--	--	--	8	--	--	0,5	--	--
WC-Ni	16,9	0,02	--	--	--	--	--	--	Bal	--	5,9	--	--	--	--	--	--
AISI 420	--	Bal.	14	--	--	--	--	--	--	--	0,15	--	--	--	--	0,04	0,03
AISI 316 L	14	Bal.	18,5	3	--	--	2	<1	--	--	0,03	--	--	--	--	0,04	0,03
Diam1005	Bal	1,5	21,5	9,4	1,3	0,04	0,05	0,12	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Carp6119	Bal	4,01	22,6	12,8	--	0,03	0,05	0,26	2,63	--	--	--	--	--	--	--	--
Diam1003	9,88	Bal	16,1	2,04	--	0,13	1,21	0,39	--	--	--	--	--	--	--	--	--

III-1.2 Substrats utilitzats

Totes les projeccions s'han realitzat sobre substrats d'acer. En el cas dels tubs del bescanviador de calor de la planta s'han respectat els tubs utilitzats en la planta i la seva composició. En el cas de les mostres per l'estudi en el laboratori s'ha utilitzat un acer comercial (AISI 1055). La composició dels dos acers es detalla en la taula 3-IV.

Taula 3-IV. Composicions màximes dels acers utilitzats com a substrats

	Fe	Cr	Ni	C	Mn	Si	S	P
AISI 1055	Bal	0,4	0,5	0,60	0,90	0,35	0,050	0,040
SIRUSA	Bal	0,13	0,01	0,43	0,98	0,26	--	0,20

Per a garantir l'adherència el substrat ha estat granallat a una pressió de 5,4 bars amb alumina de grau 12 per tal d'obtenir rugositats que presentin un $Ra \geq 5$. La taula 3-V detalla els diferents tipus de mostres projectades i els corresponents assaigs pels que s'han utilitzat.

Taula 3-V. Tipus de provetes utilitzades i grups d'assaigs que les requereixen.

Proveta	Morfologia	Dimensions /mm	Assaigs
CPT-Plana	Rectangular	100x20x5	Corrosió/Abrasió/Erosió/Dilatació/Duresa/
CPT-Bod	Cilíndrica - rosca femella	$\varnothing=25,4$ h= 35 Rosca interior M16	Fricció, Adherència
CPT-TR	Quadrades	25,4 x 25,4	Tensions residuals
SIRUSA	Tubs	$\varnothing_{ext}=50$ $\varnothing_{int}=45$ h= 1000	<i>In situ</i>

III-2 Equips de projecció utilitzats

Els equips utilitzats per a obtenir els recobriments HVOF han estat els següents. Per a l'obtenció dels tubs i mostres de laboratori estudiats en les primeres etapes de la investigació es va utilitzar una pistola HVT de fil d'alta velocitat muntat en les instal·lacions de T.M. Comas. La particularitat del equip HVT es

la d'agrupar el sistema d'alimentació i control de pressions de forma compacte i portàtil que permet projectar *in situ*. S'utilitzà aquesta pistola per tal d'emular una hipotètica projecció en planta. En alguns casos s'ha utilitzat una pistola CDS-100 HVOF Sulzer-Metco. Amb alguns dels materials estudiats s'han fet proves amb projecció tèrmica per arc elèctric que no han tingut continuïtat per l'elevada oxidació obtinguda.

En la segona part de la investigació els tres recobriments estudiats es van projectar en el Centre de Projecció Tèrmica (CPT-UB) mitjançant un equip fabricat i comercialitzat per Sulzer Metco (NY, USA). Concretament s'utilitzà una pistola Diamond Jet Hybrid 2600/2700. Es tracta d'un equip de tercera generació que combina l'oxigen com a gas comburent i el Propilè (DJH 2700) o el Hidrogen (DJH 2600) com a gas combustible. Les bases teòriques de la projecció tèrmica es descriuen en l'annex I. La figura 3.1 mostra un esquema detallat de tot el sistema DJH utilitzat amb fotografies reals de l'equipament utilitzat.

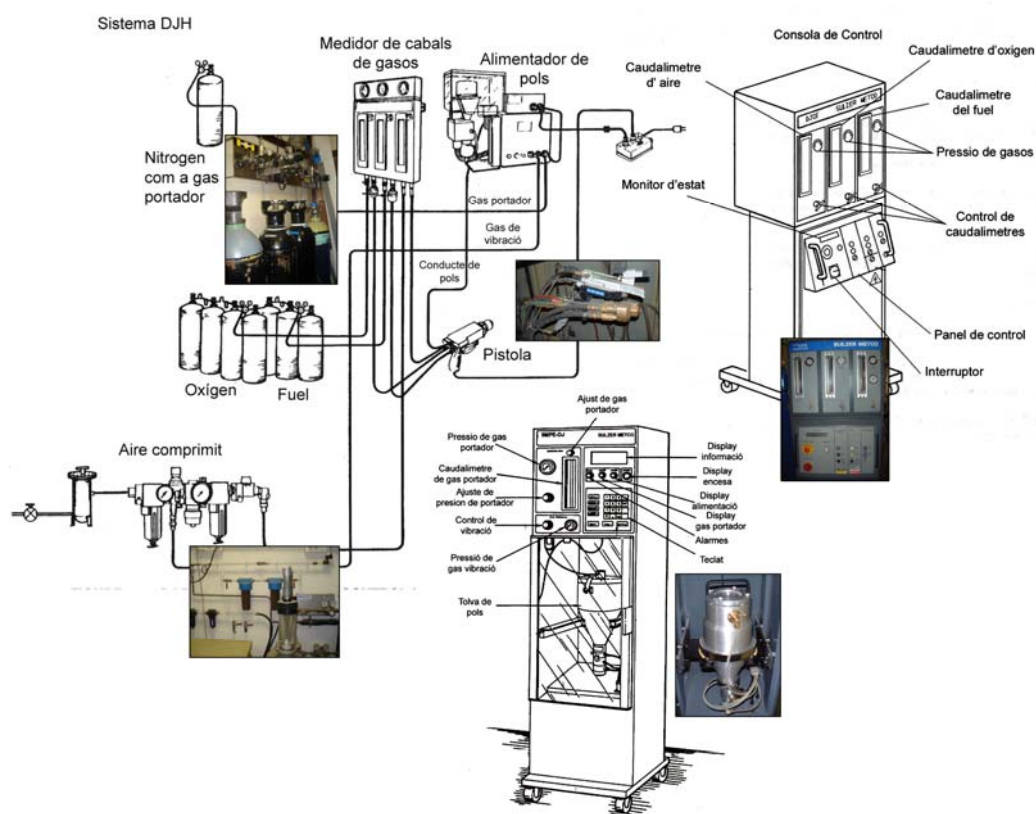


Fig. 3.1 Esquema detallat de un sistema DJH complet i fotografies de l'equip utilitzat.

Tot aquest equipament es combina amb un sistema robotitzat (ABB-IRB1500) amb 6 eixos de moviment per a la fàcil i òptima direcció de la pistola. La robotització aporta seguretat, comoditat i condicions més reproduïbles del propi procés de projecció.

III-3 Caracterització d'estructures i composicions

El primer pas en l'estudi tant de les matèries primeres com dels recobriments obtinguts és l'estudi de la seva microestructura i morfologia. Per a aquesta tasca s'han utilitzat tant la microscòpia òptica (MO) com la microscòpia electrònica de rastreig (SEM). En els casos d'observació de seccions transversals és necessària una preparació metal·logràfica.

III-3.1 Preparació metal·logràfica

La preparació metal·logràfica tant per MO com per SEM s'ha realitzat a seguint la normativa ASTM E1920-03^[1].

III-3.2 Microscòpia òptica

La microscòpia òptica permet una primera valoració de l'estructura i morfologia general tant de les pols com dels recobriments. S'ha utilitzat un equip Olympus BH2-UMA amb una regleta de objectius que combinats amb el ocular permeten observar des de x50 augments fins a x500. S'ha treballat en tot moment en camp clar i connectat a un equip de fotografia digital Polaroid amb software Direct DMC per assistència d'enfoc i tractament d'imatge.

En el cas d'estudis de superfícies lliures amb sistema òptic s'ha utilitzat una lupa binocular Zeiss Stemi 200c acoblada a una càmera Olympus 4,1 Mp C-3040-ADL.

III-3.3 Microscòpia electrònica (SEM)

La microscòpia electrònica d'escombrat (SEM) permet l'estudi no només de superfícies especulars, sinó que conta amb una certa profunditat de camp, a la vegada que permet grans magnificacions de la imatge mantenint una resolució horitzontal de 4 nanometres. L'equip amb el que s'han adquirit les imatges és un Jeol 5510 amb un detector Jeol d'electrons secundaris y detector Robinson d'electrons retrodifusos.

S'ha utilitzat també un microscopi ambiental (ESEM) ESEM Quanta 200 FEI-XTE 325/D8395 que permet la adquisició d'imatges i microanàlisis a baixos nivells de buit per atmosferes d'H₂O_(g). S'ha utilitzat per l'estudi de mostres assajades sota solucions aquoses o dipòsits salins.

III-3.4 Microanàlisi per espectroscòpia de dispersió d'energia

III-3.4.1 Anàlisi per dispersió d'energia EDS

Acoblat al mateix microscopi electrònic es disposa d'un detector Röntec de separació d'energies en el rang dels Raig-X. Aquesta tècnica espectroscòpica coneguda com a espectroscòpia de dispersió d'energia (EDS). Permetent anàlisis qualitatiu per elements lleugers i anàlisis quantitatiu per nombres atòmics superiors al del Sodi ($Z_{Na}=11$).

Aquest equip permet analitzar zones puntuals, àrees de la imatge escombrada pel SEM i realitzar perfils i mapes de distribució d'element. Aquest equip està controlat amb un software Röntec d'adquisició i anàlisi dels espectres EDS. Els anàlisis es fan amb una adquisició de paquets d'energia R-X durant 300 segons amb una adquisició propera a les 1200 contes/s.

III-3.4.2 Anàlisi per longitud d'ona (EPMA): Microsonda Electrònica

La microsonda electrònica (EPMA) ha estat utilitzada per a realitzar mapes de concentració d'elements, millorant la resolució d'elements com l'oxigen i millorant la qualitat de les imatges de distribució de concentració. La mostra es bombardejada també per un feix d'electrons com passa en el SEM i EDS, però en el cas de EPMA-WDS l'espectre es crea a partir de les diferents longituds d'ona de la radiació emesa per la mostra. Això evita certs solapaments entre pics propers en energia i la possibilitat de quantificar elements lleugers.

S'ha utilitzat un equip microsonda Cameca SX-50 que consta de quatre espectròmetres WDS i un EDS.

III-3.5 Difracció de Raig-X (XRD)

La difracció de Raig-X ha estat de gran utilitat durant la realització d'aquesta investigació ja que ha servit per a determinar l'estructura de les fases presents, tant en els materials de partida, recobriments o productes de corrosió. S'ha utilitzat la tècnica goniometria en la que es representa les intensitats de pics del patró de difracció en funció del angle 2θ . La intensitat del pic vindrà

determinada per la transformada de Fourier del patró de difracció, únic per a cada estructura cristal·lina i que segueix la llei de Bragg. Els equips utilitzats per a les mesures han estat un Siemens D500 que utilitza una font de $K_{\alpha Cu}$ de 1,5418 Å a 40 kV i 30 mA. L'angle 2θ rastrejat ha anat de 10° a 100° amb salts de $0,05^\circ$.

III-3.6 Estudi de la distribució granulomètrica de matèries primeres

L'estudi de la granulometria de les pols utilitzades com a matèries primeres és de gran importància ja que en dependran les condicions de projecció. No només per la mida i forma de les partícules que caldrà fondre en la flama sinó també perquè certes distribucions dificulten la fluència de les pols, arribant a impossibilitar la seva projecció. En el cas de pols comercials com les utilitzades en aquest estudi no es troben problemes de fluència de les pols y no s'esmenten els estudis realitzats.

L'estudi morfomètric inclou les imatges de MO i SEM així com les distribucions extrems mitjançant l'anàlisi per dispersió laser. L'equip utilitzat ha estat un equip Beckman Coulter S.L. que mitjançant un Laser 5 mW amb $\lambda = 750$ nm permet l'anàlisi de partícules entre 200 nm i 2 mm. El procediment tracta de crear una dispersió amb el dissolvent adequat per a cada tipus de mostra (acetona en les pols utilitzades). Aquesta dispersió és radiada pel Laser que queda dispersat, mitjançant l'anàlisi matemàtic del patró creat es troba la distribució granulomètrica de la pols analitzada.

III-4 Determinació de les propietats físiques, tribològiques i mecàniques dels recobriments

La determinació de les propietats físiques dels recobriments mitjançant assaigs normalitzats aporta informació sobre la qualitat del recobriment obtingut. Els resultats de tots aquests assaigs complementaran la informació sobre espessor, porositat i oxidació, obtinguts mitjançant la caracterització microscòpica i anàlisis d'imatge utilitzant el software Matrox Inspector.

Les condicions exactes de cada un dels assaigs realitzats estan detallades en els articles que inclouen els seus resultats. A continuació es descriuen molt breument els protocols seguits i s'acompanyen d'esquemes clarificadors de les diferents tècniques.

III-4.1 Determinació de la duresa del recobriment

Per a conèixer la duresa del recobriment s'han utilitzat tècniques de microduresa Vickers. S'ha utilitzat un equip de microdureses Matsuzawa MTX- α (Japó) seguint la normativa ASTM E 384-99 [2] per a determinació de microdureses en recobriments metàl·lics de projecció tèrmica.

Per acotar el valor trobat amb seguretat, les mesures de duresa es sotmeten a l'estudi estadístic mitjançant un test Q i se'n fa la mitja aritmètica.

III-4.2 Determinació de l'adherència del recobriment

Per avaluar l'adherència mecànica entre el substrat i el recobriment s'ha seguit la normativa ASTM C-633 [3]. La figura 3.2 mostra l'esquema del muntatge.

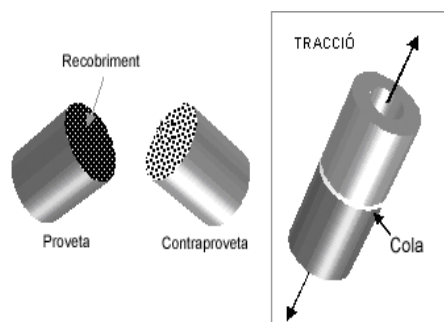


Fig 3.2. Muntatge per a l'assaig d'adherència.

III-4.3 Determinació del coeficient de fricció

La determinació del coeficient de fricció es determina gràcies a l'assaig normalitzat de *Ball-on-Disk* que segueix la norma ASTM G99-05^[4]. S'han realitzat assaigs a 5 i 15 N de carrega i a temperatura ambient o 400°C. La figura 3.3 mostra l'esquema de l'equip de *Ball-on-Disk* on es distingeix clarament les diferents parts i les seves funcions.



Fig.3.3. Esquema del equip de BoD

III-4.4 Determinació de la velocitat d'abradió

La velocitat d'abradió es determina mitjançant l'assaig descrit per la norma ASTM G65-91 ^[5] anomenat *Rubber-Wheel*. En la imatge de la figura 3.4 es mostra l'esquema de l'equip on es poden diferenciar l'alimentació del agent abrasiu, la mostra, la roda de cautxú, etc..Es representa la pèrdua de pes en funció del temps obtenint la velocitat d'abradió de la pendent del gràfic.

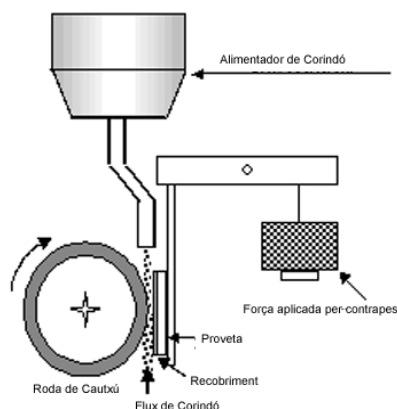


Fig 3.4 Esquema del assaig RW

III-4.5 Determinació de la velocitat d'erosió

Per a l'estudi de la resistència a la erosió s'han utilitzat dos mètodes. En els dos casos s'ha utilitzat Al_2O_3 a una pressió de 10 bars i distància de 6 cm de la superfície de la mostra. En un dels casos els assaigs s'han realitzat a 45° de la superfície de la mostra realitzat amb una granalladora que projecta l'alúmina sobre el recobriments, mentre que en l'altre l'angle ha estat de 90° seguint les

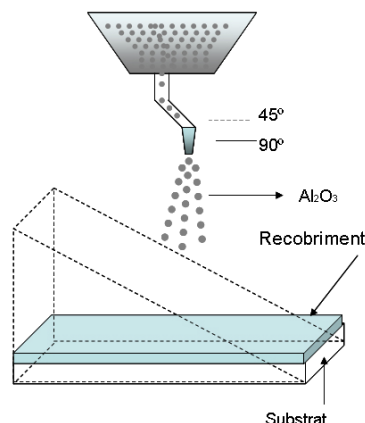


Fig. 3.5 Esquema de l'assaig d'erosió

condicions de la norma ASTM G76-04 [6]. Els resultats s'obtenen també com a pèrdua de pes en funció del temps. L'esquema del sistema s'adjunta en la figura 3.5.

III-4.6 Determinació del comportament dilatomètric i Mòdul de Young dels recobriments

III-4.6.1 DMA-TMA

L'aplicació de l'equip TA instruments DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) ha permès l'adquisició de valors del Mòdul de Young dels recobriments mitjançant un assaig de tracció a temperatura controlada del revestiment descohesionat del substrat. Per altra banda, i amb la utilització de l'instrument Perkin TMA (*Thermomechanical Analysis*) s'han determinat els valors de coeficient d'expansió, tant dels substrat com del recobriments.

III-4.6.2 Nanoindentació

El mateix equip utilitzat per a la determinació de nanodureses s'ha utilitzat per a la determinació mitjançant la indentació a 5 i 50 g del Mòdul de Young del recobriments. Els valors de recuperació elàstica detectada durant la retirada de carrega de la indentació permet quantificar el Mòdul de Young.

III-4.7 Determinació de tensions residuals en recobriments

Per a la determinació de les tensions residuals, responsables de les esquerdes aparegudes en alguns tipus de recobriments, s'ha utilitzat una modificació del mètode d'eliminació de capa. Aquest mètode anomenat *Modified Layer removal method* (MLRM) dissenyat per Rybicki [7,8] permet l'obtenció de perfils de tensió pels recobriments suprimint gran part de la dependència amb mòdul de Young del recobriments.

MLRM es basa en la deformació que pateix una mostra al eliminar la capa que genera les tensions residuals. Concretament s'ha mesurat la deformació registrada a la part inferior del substrat per una galga biaxial. Aquesta deformació vindrà generada per l'eliminació progressiva del recobriments per un procés de desbast. Se suposa la capa de unes 50 μm eliminada en cada procés suficientment prima respecte la mostra de 6 mm d'espessor per que el canvi de deformació sigui lineal. La figura 3.6 mostra un esquema de les tensions produïdes en el sistema així com les mesures de la mostra i disposició de la galga.

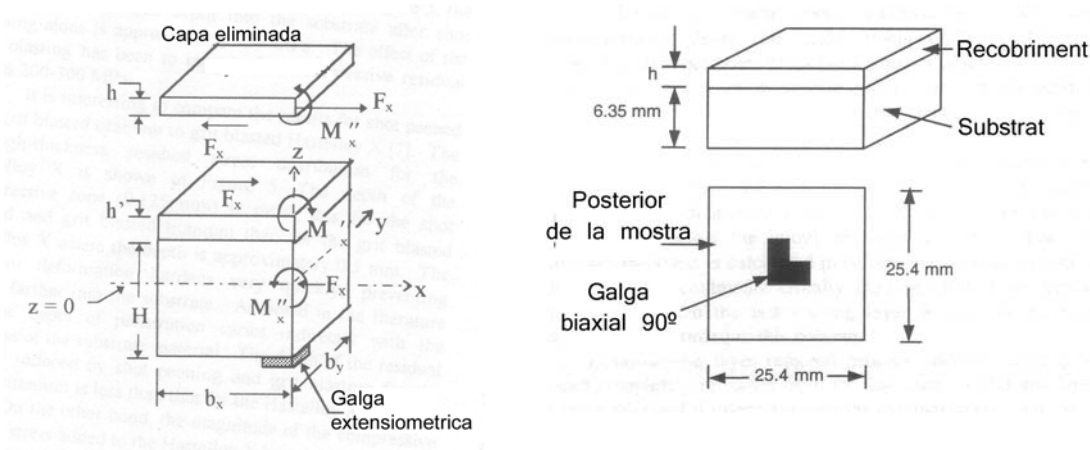


Figura 3.6 Esquema de las tensions y proveta per MLRM.

III-5 Determinació i estudi de la resistència a la corrosió dels recobriments

Els agents corrosius utilitzats en els assaigs que es presenten seguidament de forma resumida han estat trobats en les cendres recollides de la planta incineradora SIRUSA de Tarragona. Aquestes cendres van ser cuidadosament separades segons les seves morfologies i colors i estudiades mitjançant les tècniques SEM-EDS i XRD resumides en l'apartat anterior. Per altra banda són agents utilitzats i descrits en la bibliografia consultada i referenciada en aquesta tesi.

III-5.1 Assaigs *in-situ*: Proves a l'interior de la planta IRSU

Un dels assaigs més importants i que ha representat una gran oportunitat per aquesta investigació és l'anomenat *in situ*. Aquests assaigs han estat realitzats a l'interior de la mateixa incineradora en l'emplaçament d'aplicació final. Aquest estudi es fruit de la col·laboració del T.M. Comas que aportava la logística pel procés de projecció, la planta SIRUSA de la mancomunitat de municipis de Tarragona, que aportava la planta incineradora i el CPT-UB que aportava el coneixement sobre els materials i processos a realitzar, així com el seguiment dels recobriments al llarg del temps al interior de la caldera d'incineració.

El protocol seguit per a la realització d'aquest assaig va ser: En primer lloc la projecció amb els materials proposats de trams de tubs del bescanviador de calor d'un metre de longitud. En aquest espai es varen projectar 2 tipus de recobriments en cada tub. En segon lloc el procés de soldat dels tubs que es varen anar repartint al llarg de la primera pantalla de tubs dels intercanviadors de les dues calderes que funcionen en paral·lel a la planta. D'aquesta manera es varen deixar els tubs en servei un any. El següent pas va ser que aprofitant una parada de manteniment es varen tallar alguns dels tubs, garantint el fet de tenir mostres de tots els recobriments per a l'estudi en laboratori així com mantenir-

ne a l'interior per l'estudi a temps majors. A la vegada que es tallaven se'n varen soldar de nous, amb noves composicions. D'aquesta manera s'ha anat seguint, aprofitant les parades de manteniment de la planta que permetien la inspecció de l'interior de les calderes, l'evolució dels diferents recobriments. Per a quantificar aquests estudis es varen estudiar seccions transversals de les diferents parts de cada tub mitjançant MO i SEM. Aquestes imatges han permès l'avaluació de les pèrdues d'espessor del material relacionant-les amb la seva resistència a la corrosió o erosió segons la zona estudiada. Per altra banda també s'han pogut identificar productes de corrosió gracies a l'estudi per EDS d'algunes d'aquestes seccions transversals.

La importància dels resultats obtinguts en els assaigs *in-situ* no recau únicament en el fet de comprovar la resistència dels materials durant la seva vida en servei, sinó que la correlació amb els assaigs de laboratori permet consolidar els assaigs dissenyats per a la investigació com a vàlids en la simulació accelerada. D'aquesta manera s'obren les portes a la investigació a petita escala amb la seguretat de poder extrapolar-los per a l'aplicació final.

III-5.2 Assaigs de corrosió per dissolucions electrolítiques.

III-5.2.1 Determinació de potencials en circuit obert (E_{corr})

Per a la determinació del potencial de corrosió s'ha utilitzat una solució de NaCl 3,4% en pes seguint les indicacions de la norma ASTM D-1411 [9] per simulació d'aigua marina. L'equip que s'ha utilitzat es un Potenciostat/Galvanostat EG&G Princeton Research-263A i el software d'anàlisis Softcorr 3.5 de la mateixa casa.

El muntatge de la cel·la electroquímica tipus Avesta utilitzat consta de l'elèctrode de treball que es la mostra a estudiar, l'elèctrode de referència i l'auxiliar. L'esquema del muntatge es mostra en l'esquema de la figura 3.7. L'àrea del recobriment es constant i igual a 0,78 cm². El valor de E_{corr} s'obté després de 18 hores d'assaig sense agitació.

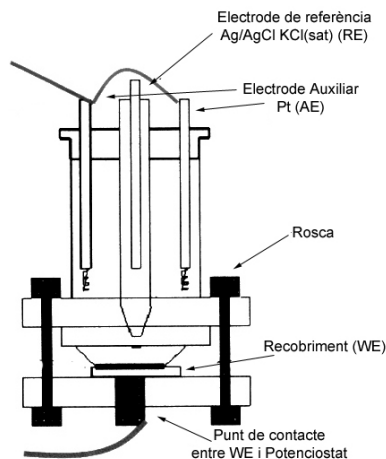


Fig. 3.7 Esquema de la cel·la d'Avesta utilitzada en les mesures electroquímiques

III-5.2.2 Determinació de corbes voltamperomètriques

Utilitzant el mateix equip i seguint la mateixa normativa ^[9] s'han obtingut, després d'una hora d'escombrat tot el rang en les dues direccions des de -0,8 V fins a 1,0 V de potencial a una velocitat de 1mV/s. Es representa el potencial en ordenades i la intensitat en abscisses.

III-5.2.3 Assaigs de corrosió en cambra de boira salina

Per a l'assaig de boira salina s'ha seguit la norma ASTM B-117 ^[10]. La dissolució utilitzada per a crear la boira corrosiva ha estat de NaCl al 5% en pes. L'avaluació del resultat és mitjançant la inspecció visual. Es tracta de recollir els temps en els que apareix en la superfície de la mostra senyals d'inici de la corrosió del recobriment. L'equip utilitzat ha estat un Dycometal SSC-400.

III-5.2.4 Assaigs de corrosió per dissolucions concentrades en calent.

Aquest assaig ha estat dissenyat per avaluar la resistència del recobriment sota diferents tipus de solucions concentrades. El contacte amb la dissolució es manté constant en una àrea circular menor a 1 cm² en la superfície del recobriment. Les dissolucions de NaCl 5% o KCl:ZnCl₂ 5% i la mostra són escalfades per un bany de sorra mantenint la temperatura de la dissolució entre 75-85°C que signifiquen uns 200°C de la superfície del recobriment. S'avaluen els resultats per l'aparició de símptomes de corrosió en superfície. Aquests

productes de corrosió són analitzats per SEM. L'esquema de l'equip utilitzat es mostra en la figura 3.8.

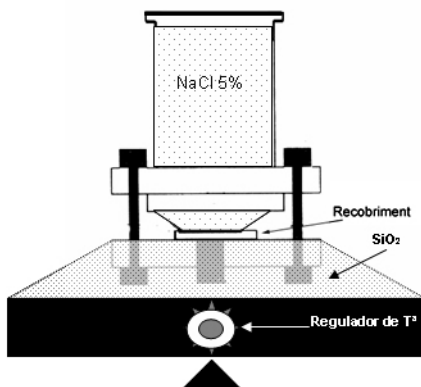


Fig. 3.8. Esquema del equip de corrosió en calent sota dissolucions electrolítiques.

III-5.3 Assaigs d' Erosió – Corrosió

Per tal de reproduir les condicions de caldera on es donen processos de corrosió i erosió a la vegada es va dissenyar al CPT un assaig de Erosió – Corrosió. L'equip consisteix en una pistola d'aire calent acoblada a un sistema d'alimentació gota a gota d'una dissolució 0,05 M de la mescla de sals KCl-ZnCl₂ al flux d'aire calent. El mecanisme d' E-C té lloc quan la gota impulsada per l'aire que surt de la pistola a uns 650°C impacta contra la superfície de la mostra, evaporant l'aigua de la dissolució i deixant un dipòsit de sals de baix punt de fusió sobre la superfície del recobriments. D'aquesta manera es combinen els dos fenòmens, per una part l'erosió del impacte de la gota i la corrosió de les sals adherides. La temperatura de la superfície de la mostra arriba a uns 450°, situant-se per sobre de les temperatures que poden assolir les superfícies dels tubs en caldera. L'assaig té lloc durant 12 hores amb un flux de 12 ml/min. S'avaluen els resultats mitjançant la pèrdua absoluta d'espessor del recobriments que s'estudia per imatges de SEM. L'esquema de la figura 3.9 mostra de forma clara el disseny del experiment.

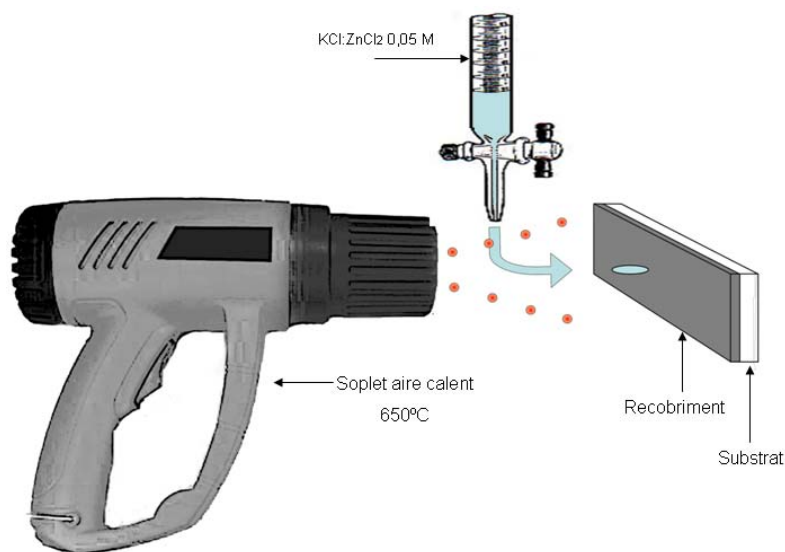


Fig 3.9. Esquema del equip de E-C.

III-5.4 Assaigs de corrosió en calent

III-5.4.1 Assaigs termogravimètrics.

Aquesta sèrie d'assaigs s'han realitzat en un equip Scanning Differential Thermogravimetric-analyzer SDT 2960 (TA instruments, New Castle, Delaware, EEUU). S'ha utilitzat una mescla eutèctica de sals clorades (KCl:ZnCl₂ 52:48 % p.). La quantitat de sals repartides en superfície de la proveta es de 2 mg/mm². S'utilitzen mostres de material projectat decapat del substrat original i d'una superfície d'uns 20 mm². El perfil de temperatures que segueixen els assaigs realitzats té una primera rampa a 5°C/s fins a 180°C per tal d'eliminar la humitat de la mostra, es manté a 180°C durant 1 hora i segueix la rampa fins a 400° C on es manté durant unes 120 h. L'assaig permet observar no només els canvis de pes de la mostra a mesura que aquesta s'oxida sinó també els canvis en el flux de calor degut a la termodinàmica de la reacció. Els productes de corrosió han estat analitzats per XRD.

III-5.4.2 Assaigs de corrosió estàtica.

Aquest assaig s'ha dut a terme tant en recobriments com en mostres massives de composicions properes a les dels recobriments projectats. Es tracta d'un assaig de corrosió sota sals foses en els que les mostres de 200 mm² es sotmeten a l'atac de la mescla de sals KCl:ZnCl₂ 52:48 %p. Les mostres són protegides lateralment per ciments que impedeixen l'atac per l'extrem descobert del recobriment, de manera que simulen l'atac d'un dipòsit generat en la superfície del tub del bescanviador. Diferents mostres de recobriments s'han sotmès a aquest assaig durant 120, 240 i 360 h. De cada un d'ells se'n ha estudiat la pèrdua d'espessor mitjançant SEM i anàlisi d'imatge. Per altra banda i aprofitant les tècniques de SEM-EDS i EPMA-WDS s'han realitzat anàlisi de productes de corrosió en superfície lliure, en secció transversal. S'han realitzat perfils de concentració dels elements per avaluar els canvis produïts al llarg del temps d'assaig així com mapes de concentració.

Per altra banda s'ha combinat l'estudi per XRD de les superfícies dels recobriments així com dels productes formats.

La combinació de les termogravimetries amb l'assaig de corrosió estàtica ha portat al desenvolupament d'un assaig que els combina amb la finalitat d'analitzar els productes volàtils formats i arrossegats per la corrent de gas. D'aquesta manera s'ha realitzat un assaig dels recobriments descohesionats del seu substrat sota la mescla de sals a 400 °C en un forn d'atmosfera controlada. S'ha utilitzat aire sintètic per a crear l'atmosfera de l'interior del forn i arrossegar els productes volàtils que es recullen en una proveta amb un volum conegut de aigua MiliQ d'elevada puresa. Per a poder analitzar els productes recollits al final de la corrent de gasos. L'anàlisi de les aigües recollides s'ha realitzat per tècniques d'espectroscòpia d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament ICP amb un equip espectròmetre d'ICP-OES simultani Perkin Elmer Optima 3200 RL.

III-6 Bibliografia

- ¹ "Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings" ASTM E1920-03. Book of Standards 03.01. ASTM International (2003)
- ² "Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials". E384-07. Book of Standards 03.01. ASTM International (2007)
- ³ "Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of thermal spray coatings". ASTM C633-01. Book of Standards 03.01. ASTM International (2001).
- ⁴ "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus". G99-05. Book of Standards 03.02. ASTM International (2005)
- ⁵ "Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus". G65-04. Book of Standards 03.02. ASTM International (2004)
- ⁶ "Standard Test Method for Conducting erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets". ASTM G76-07. Book of Standards 03.02. ASTM International (2007)
- ⁷ D.J. Greving, J.R. Shadley, E.F. Rybicki "Effects of coating thickness and residual stresses on the bond strength of ASTM C-633-79 Thermal Spray Coatings test specimens" Journal of Thermal Spray Technology 3 (1994), 371-378
- ⁸ R.T.R. McGrann, E.F. Rybicki "Through-thickness residual stress evaluations for several industrial thermal spray coatings using MLRM" 5th International Conference on residual stress (ICRS-5) Linköping, Suecia (1999) 994-999.
- ⁹ ASTM D-1411
- ¹⁰ "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus" ASTM B-117-07. Book of Standards 03.02. ASTM International (2007)

