



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

V- Estudi comparatiu i discussió final dels resultats

V-1 Introducció

Els diferents comportaments dels diferents sistemes, envers els processos estudiats, es deuen a diferències en la composició i l'estructura dels recobriments generats. En aquest capítol es discuteixen els mecanismes que han portat als diferents comportaments dels recobriments, a la vegada que es comparen els resultats ja exposats.

Per altra banda, els resultats més rellevants de cada un dels sistemes, han estat comparats i discutits en els articles internacionals que s'inclouen en aquest capítol V:

-“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

-“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.

V-2 Discussió i comparativa dels resultats dels recobriments estudiats in-situ

L'anàlisi global dels resultats obtinguts pels recobriments assajats *in-situ* mostra, ja ens els primers assaigs realitzats, les tendències de cada un dels tipus de recobriments estudiats. Tal i com s'observa en la gràfica de la figura 5.1, es poden diferenciar dos tipus de comportaments. Mentre que els recobriments base Níquel mostren una bona resistència, s'observa com els processos d'oxidació activa en els dos recobriments base Ferro, provoquen un augment en l'espessor perdut que els descarta com a possibles protectors en la incineradora. En el cas del recobriment $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, tot i mostrar una de les menors pèrdues

d'espessor, l'aparició d'esquerdes a causa de la fragilitat del recobriments produïda per la fase ceràmica dispersa, el descarta com a protector dels TIC.

S'observa que, independentment del mecanisme predominant en les diferents zones estudiades, la tendència de les resistències a la degradació de cada un dels recobriments es manté, tant per la zona de corrosió com la d'erosió. La morfologia dels recobriments del NiCrBSi, amb típiques estructures de projecció en condicions fredes i un baix rendiment del procés de projecció, va descartar-lo, tot i presentar resultats molt adequats.

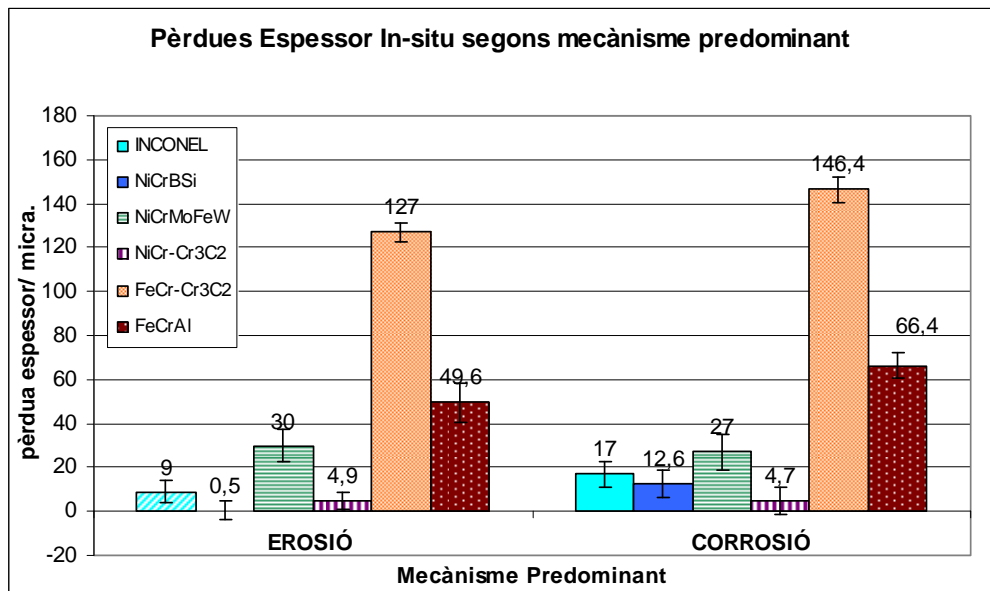


Fig 5.1. Comparativa segons les zones d'atac pels assaigs in-situ.

El manteniment de la tendència en les dues zones d'atac fa pensar en una major influència del procés de corrosió com a mecanisme de degradació en totes les zones del tub. En la zona d'erosió aquesta és menor i existeix una contribució del procés erosiu que no fa variar, de forma notable, les resistències dels diferents sistemes.

V-3 Discussió i comparativa dels resultats dels recobriments òptims

V-3.1 Discussió i comparativa en relació als resultats de resistència a la corrosió i erosió-corrosió sota sals foses.

Si s'analitza els resultats de l'assaig accelerat de corrosió estàtica per sals foses s'observen les tendències mostrades en el gràfic de la figura 5.2, que reafirmen els resultats mostrats en la gràfica 5.1.

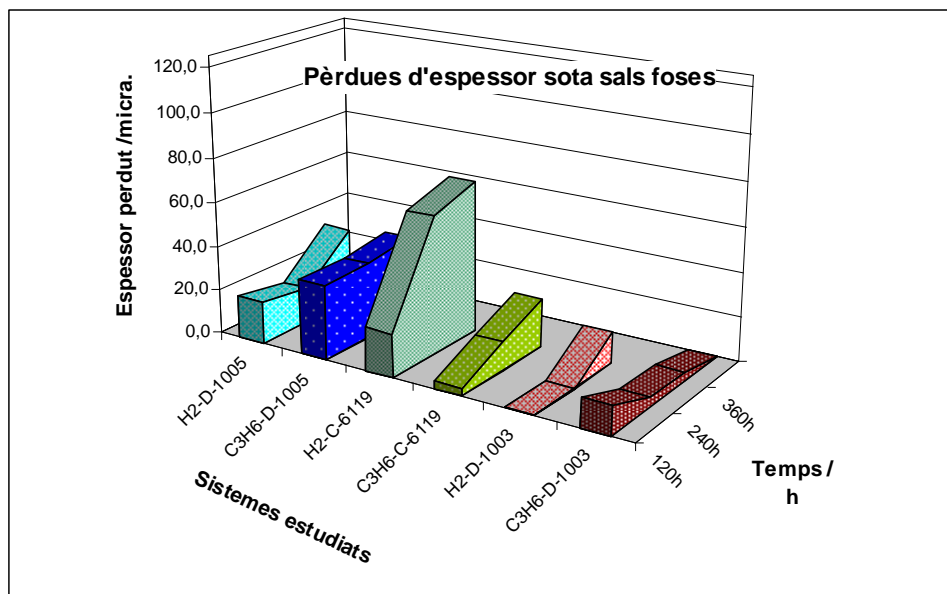


Fig 5.2.Comparativa segons les hores d'atac pels assaigs de corrosió estàtica. S'han inclòs els valors negatius obtinguts en els recobriments D-1003 com a pèrdua zero. De totes maneres no són comparables a la resta de tendències degut a la dilatació del recobriments provocada per la formació de capes, majoritàriament de Fe_2O_3 . En els casos del D-1005 i C-6119, es detecta la formació, en superfície, de productes de corrosió, majoritàriament NiO, amb presència d'òxids de Ferro (Fe_2O_3 i Fe_3O_4). La formació d'òxid de Crom s'ha comprovat mitjançant microanàlisis tot i que no ha pogut ser identificat pels assaigs de DRX, en la majoria dels casos.

Aquesta diferència en els mecanismes de corrosió detectats fa descartar els recobriments D-1003 per a una bona protecció dels TIC. Per altra banda, si s'analitzen els recobriments base Níquel, aquests mostren uns resultats molt

adequats per a la protecció, amb excepció del recobriment H₂-C-6119, el qual mostra les majors pèrdues d'espessor en l'assaig de corrosió estàtica sota sals foses.

L'anàlisi per a cada un dels sistemes, permet comparar les diferències de comportament entre recobriments de la mateixa composició, projectats sota gasos combustibles diferents. Mitjançant aquestes pèrdues d'espessor, s'han definit les hores en servei dels recobriments normalitzades a 200µm d'espessor. Cal destacar que no es tracta de les hores en servei real, sinó les hores en servei sota l'assaig accelerat. En las figures 5.3 s'inclouen els resultats pel sistema H₂-D-1005

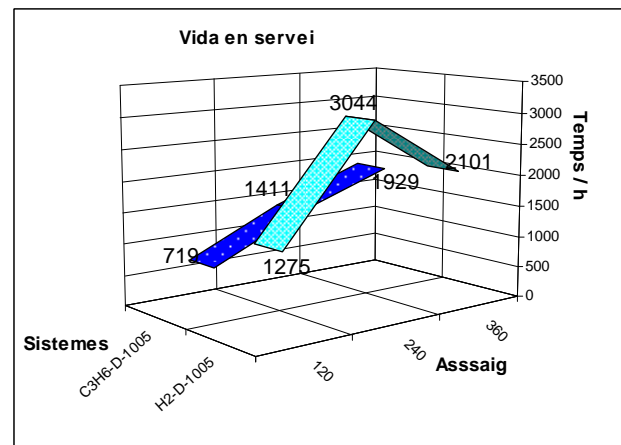
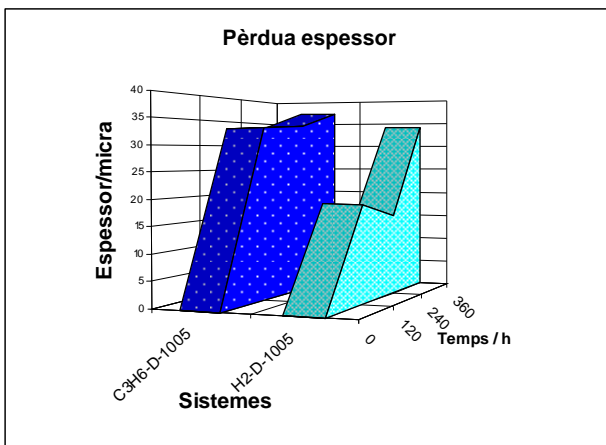


Fig.5.3 a Pèrdues d'espessor per D-1005 sota l'assaig de corrosió estàtica

Fig.5.3 b Previsió de vida en servei útil pel D-1005

S'observa com el recobriment D-1005 mostra unes pèrdues d'espessor equivalents després de 360 hores de servei. Són pèrdues d'espessor poc importants i el creixement entre els diferents temps d'assaig no són molt accentuats. Cal destacar la tendència del H₂-D-1005 que mostra una major resistència en tots els temps d'assaig. Tot i aquesta apreciació, el recobriment C₃H₆-D-1005, després de tenir importants pèrdues a baixos temps d'assaig, provocats per unes primeres capes de recobriment més irregulars, s'estabilitza i dona un creixement lineal de la seva vida en servei a mesura que s'augmenten les hores d'assaig.

Els dos recobriments D-1005 mostren doncs unes grans prestacions per a l'aplicació final, tot i que les variacions de comportament del H₂-D-1005 demostren una estructura més homogènia per part del recobriment C₃H₆-D-1005.

En relació al comportament dels sistemes de C-6119, resumits en les figures 5.4, mostren, pel cas del recobriment H₂-C-6119, importants pèrdues d'espessor, que es converteixen amb una vida útil molt baixa i un decreixement en relació al temps d'assaig. Aquesta tendència és deguda a que, tot i mostrar els mateixos mecanismes de corrosió que els del D-1005, el H₂-C-6119 mostra greus deficiències estructurals. L'aparició de zones poroses i poc compactes en els límits de partícules provoca la penetració dels agents corrosius en el si del recobriment. La fàcil oxidació del Ferro, i en menor grau del Níquel i Crom, provoca un ràpid procés de degradació del material.

El cas del C₃H₆-C-6119, mostra pèrdues d'espessor, especialment en les primeres etapes de l'assaig, molt baixes. Les vides en servei obtingudes són les més elevades de tots els sistemes estudiats a qualsevol dels temps d'assaig. Cal destacar que la tendència decreixent del temps de vida útil, i l'estudi per SEM-EDS, el presenta com un recobriment de major resistència però menor fiabilitat, i per tant menor temps de reacció per a la seva substitució, en l'aplicació de protector de TIC en plantes IRSU.

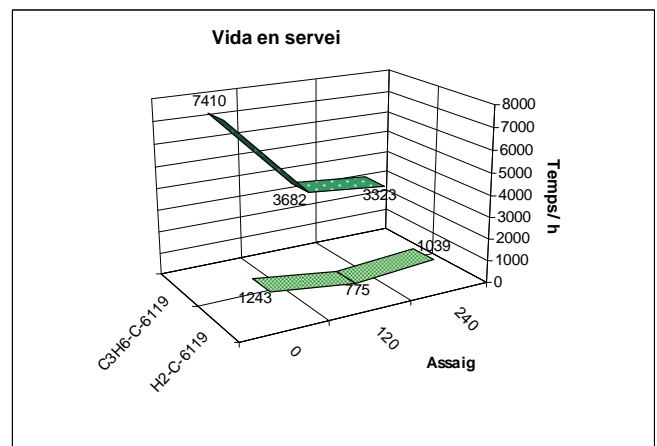
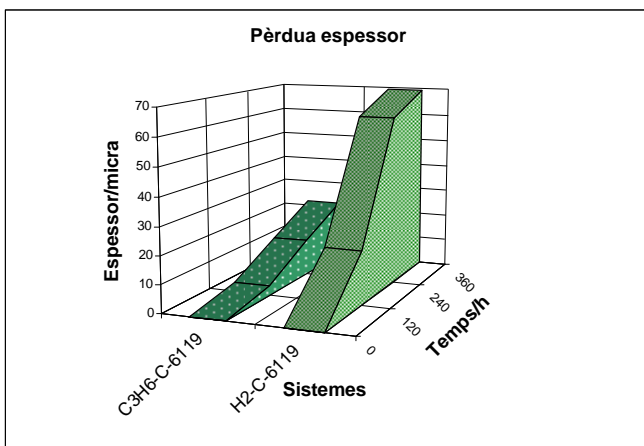


Fig.5.4 a Pèrdues d'espessor per C-6119 sota l'assaig de corrosió estàtica

Fig.5.4 b Previsió de vida en servei útil pel C-6119

Els severos processos de corrosió interna dels sistemes D-1003 per oxidació activa, i la dilatació en capes internes que aquests generen, fan que no s'inclouin les gràfiques comparatives, per aquest tipus d'assaig.

L'anàlisi dels resultats obtinguts per l'assaig E-C, mostrats en la figura 5.5, reafirmen les discussions presentades per la resta d'assajos. El procés corrosiu es mostra molt més agressiu que els processos erosius, però aquests contribueixen al decapatge de les zones descohesionades per la corrosió. Els recobriments D-1005 presenten la major resistència amb independència del gas de projecció. Els processos erosius ajuden al decapatge de les zones descohesionades en el C-6119 i per tant mostra majors pèrdues d'espessor. Per altra banda els resultats pels sistemes D-1003 segueixen estant emmascarats per la corrosió interna del mateix com es comprova en les micrografies presentades en el capítol IV.

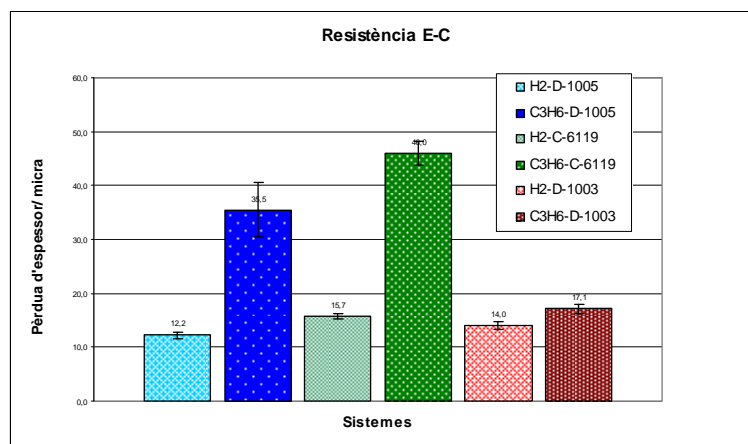


Fig 5.5.Comparativa de sistemes sota l'assaig E-C.

V-3.2 Discussió i comparativa en relació als resultats de resistència a la corrosió sota solucions salines.

La discussió dels resultats obtinguts mitjançant els assajos electroquímics de circuit obert, reafirma les hipòtesis generades per als assajos sota solucions salines, coincidint a la vegada amb l'anàlisi de cada un dels sistemes realitzats pels resultats voltamperomètric.

La gràfica de la figura 5.6 a mostra la comparativa entre els potencials de circuit obert de tots els sistemes estudiats, així com el del substrat. Es pot observar com, els recobriments D-1005 mostren la protecció més segura del substrat amb uns potencials d'estabilització, resumits en la gràfica de la figura 5.6 b, equivalents als de materials massics. El cas del C-6119 manté una estructura protectora en el cas del C₃H₆-C-6119 però no pel H₂-C-6119. L'estructura porosa el porta a obtenir el pitjor dels valors en l'assaig de circuit obert. Els recobriments D-1003 mostren valors de potencial d'estabilització molt propers als del propi substrat, no existeix passivació enfront els clorurs de la dissolució i la corrosió és generalitzada.

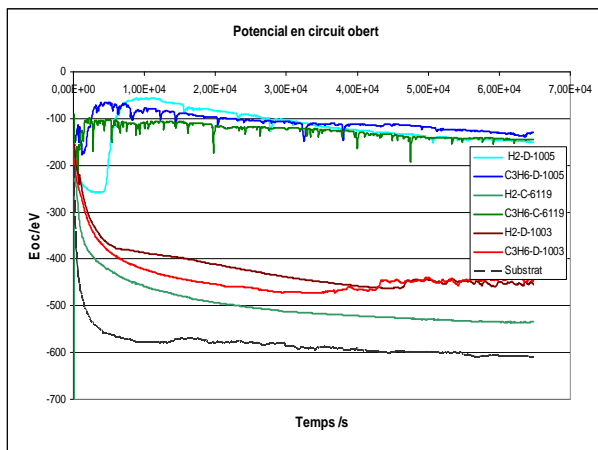


Fig 5.6 a. Evolució del potencial en circuit obert durant l'assaig electroquímic

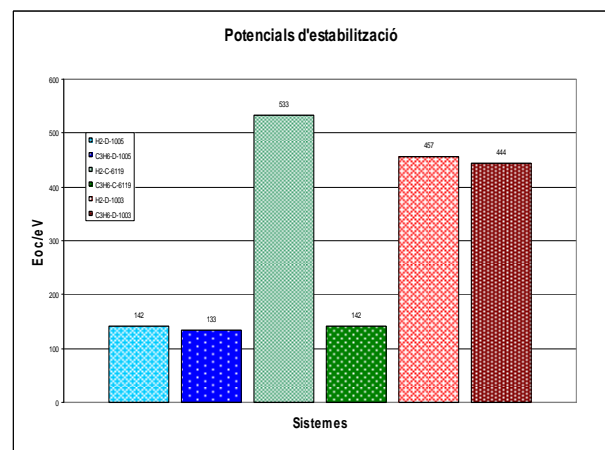


Fig 5.6 b. Resum dels potencials d'estabilització Eoc.

L'atac per boira salina mostra, en la gràfica de la figura 5.7, les mateixes tendències. Es confirma, una vegada més, la resistència de les composicions base Níquel, amb l'excepció del recobriment H₂-C-6119 que mostra problemes d'estructura del recobriment que provoquen un descens en la seva resistència. El recobriment D-1003 mostra una resistència major a l'esperada pel recobriment projectat amb Hidrogen, degut a una estructura compacte i amb baixos nivells d'oxidació inicials.

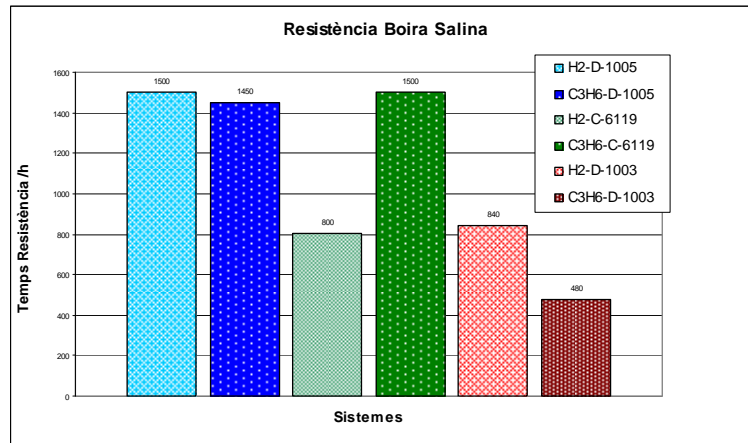


Fig 5.7.Comparativa de sistemes sota l'assaig de boira salina.

Aquesta tendència es manté de la mateixa manera en els assaigs de corrosió sota solucions concertades a temperatura. Cal destacar com aquests atacs són més severos i els temps de resistència disminueixen en tots els recobriments. De la mateixa manera cal destacar el major poder corrosiu de la dissolució de $KCl-ZnCl_2$ que la de $NaCl$. Els pitjors resultats es mostren en els recobriments de D-1003. S'han identificat en superfície la formació tant de hematites com de Goetita. Els recobriments C-6119 no obtenen valors molt elevats de resistència a aquest tipus d'assaig i s'identifica la formació d'òxids de Ferro en superfície. Tot i l'aparent immunitat dels recobriments de D-1005 enfront aquests assaigs també existeix certa oxidació del Níquel en superfície formant capes de NiO identificades per ESEM. Les gràfiques de les figures 5.8 resumeixen les resistències obtingudes per a cada un dels sistemes en cada una de les dissolucions.

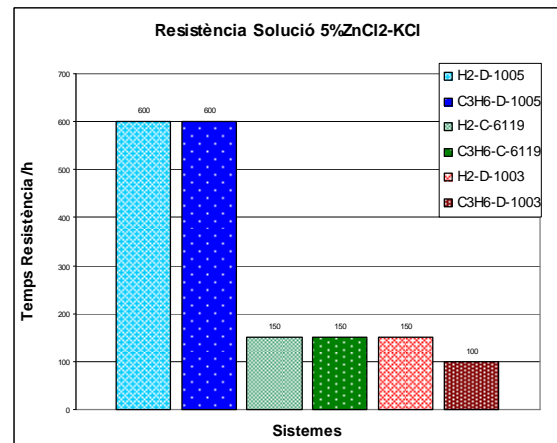
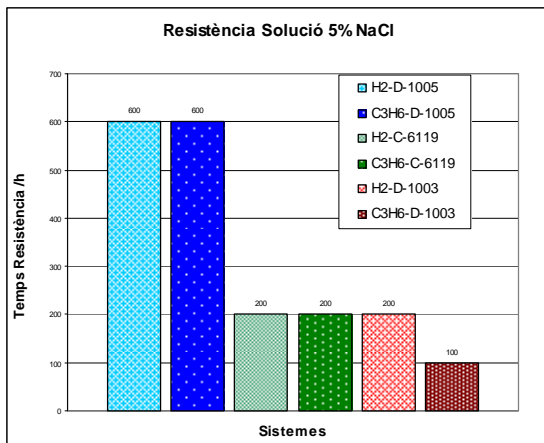


Fig 5.8 a. Comparativa de sistemes sota solució concentrada 5% NaCl

Fig 5.8 b. Comparativa de sistemes sota solució concentrada 5% ZnCl₂-KCl

V-3.3 Discussió i comparativa en relació als resultats de propietats tribològiques i mecàniques.

Tots els assaigs realitzats en relació a l'aplicació final dels recobriments com a protectors en zones de les IRSU, demostren la major importància de les propietats enfront la corrosió i la compacitat de l'estructura, en comparació als requeriments mecànics i tribològics dels recobriments. Tot i així aquestes propietats hi juguen un paper i són indicatives de la qualitat dels recobriments. Per aquesta raó al llarg de la memòria, així com en els diferents articles publicats, s'ha anat estudiant i discutint aquests aspectes dels recobriments en els diferents moments de la investigació i des de diversos punts de vista.

Les gràfiques de les figures 5.9 resumeixen els valors obtinguts pels assaigs tribològics de fricció, bola sobre disc o *Ball-on-Disk* (BOD) així com els coeficients d'abradió determinats mitjançant l'assaig de Roda de Cautxú o *Rubber-Wheel* (RW)

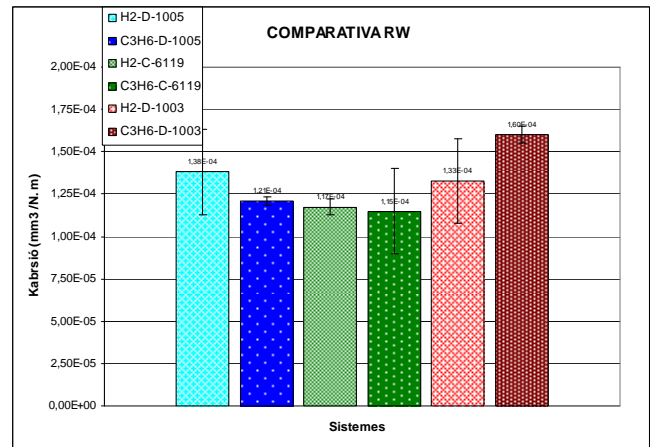
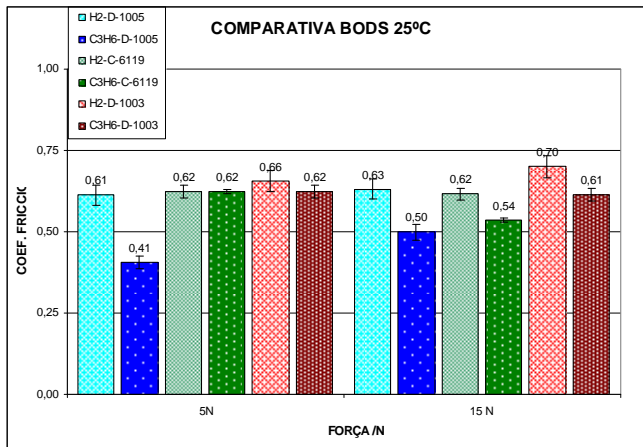


Fig 5.9 a Comparativa de sistemes sota l'assaig de desgast per fricció

Fig 5.9 b. Comparativa de sistemes sota l'assaig de desgast per abrasió.

Els valors obtinguts per aquests assaigs no mostren comportaments fora dels esperats, els valors són de l'ordre dels obtinguts per l'acer convencional sense obtenir millores en cap dels recobriments. Les diferències són mínimes, només destacable els baixos coeficients dels recobriments C₃H₆-D-1005, aquest és un dels recobriments amb una millor estructura i una elevada compacitat, aquest fet podria afectar a el baix coeficient de fricció, aquest no augmenta al llarg de l'assaig perquè les capes són compactes i l'arrossegament de material és inexistent. Per altra banda els baixos valors de coeficient d'abrasió d'aquest, així, són deguts a l'elevada coherència entre capes del sistema D-1005. Mentre que en el cas dels recobriments de C-6119, es degut a la resistència a l'abrasió del donada per la presència d'elements com el Tungstè en la seva composició, que li atorguen resistència mecànica a la matriu del recobriment, sota aquest tipus de mecanismes d'abrasió a tres cossos.

S'ha analitzat també l'adherència dels recobriments i les seves microdureses Vickers com a mesura de la qualitat estructural dels recobriments òptims generats. Els resultats per aquestes dues propietats es resumeixen en els gràfics de les figures 5.10 a i 5.10 b respectivament.

Cal destacar que les adherències són majors per a tots els recobriments generats mitjançant Hidrogen com a gas combustible, els majors cabals donen majors

velocitats de partícula i d'impacte, generant recobriments amb adherències majors. Pel que fa a les dureses també segueixen aquesta tendència, tot i que el cas dels D-1003 no existeixen diferències apreciables entre els dos sistemes, coincidint amb un manteniment de la velocitat de projecció detectada en el procés de projecció. Destaca el recobriment H₂-D-1005 per l'elevada duresa i adherència, on hi ha una conjunció entre les condicions de projecció més ràpides i una estructura molt compacte gràcies a una justa fusió del material. Pel cas del H₂-C-6119, tot i mostrar un valor de duresa important, la compacitat de la seva estructura no és la que es desitjaria i això es reflecteix en els valors d'adherència i duresa obtinguts.

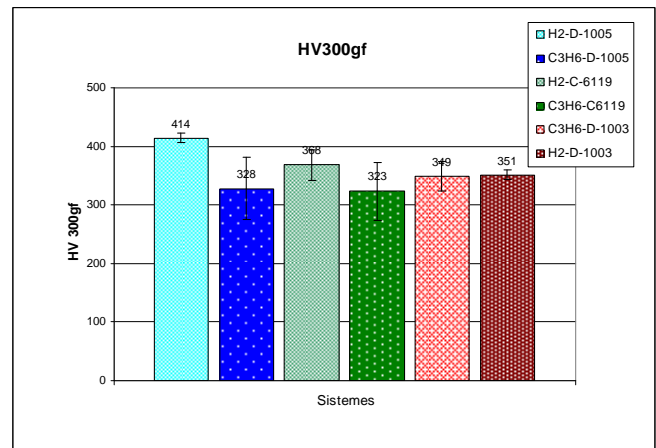
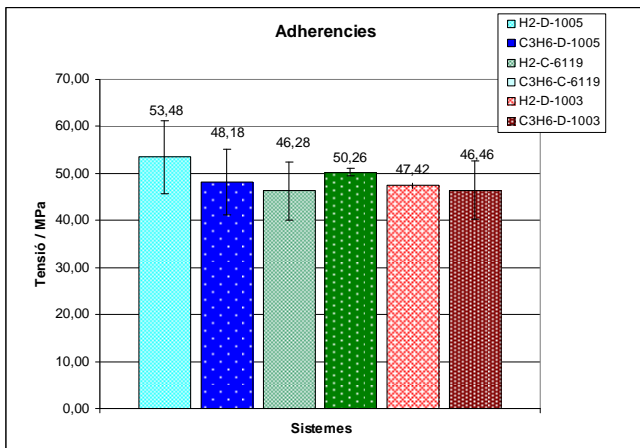


Fig 5.10 a. Comparativa de l'adherència dels diferents sistemes.

Fig 5.10 b. Duresa Vickers 300 gf dels diferents sistemes.

L'anàlisi de la resistència a la erosió es va realitzar en dos angles d'atac que es veuen representats en la gràfica de la figura 5.11. D'aquesta manera s'observa com l'assaig realitzat a 45° de la superfície és molt més agressiu, degut a que s'afavoreixen els processos d'arrencat del material en superfície, mentre que els mecanismes a 90° provoquen més una deformació del material i no són tan agressius. Els diferents sistemes mantenen la tendència als diferents angles tot i que les diferències són molt petites. Els recobriments C-6119, formats per una composició de material teòricament més resistent a aquest tipus de mecanismes, és el que obté uns valors més adequats. Les diferències a 90° on pràcticament

inapreciables i a 45° sorprenen els resultats del D-1005, només explicables en base a una relació entre els processos d'erosió esdevinguts a 45° i l'abradió del material.

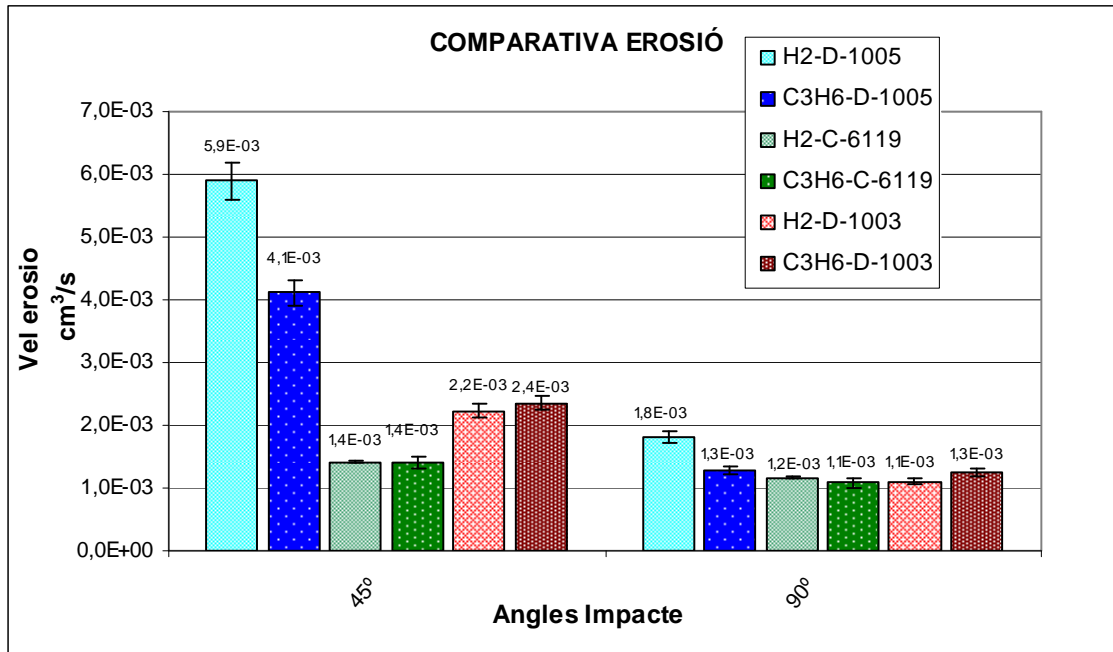


Fig 5.11. Comparativa de sistemes sota assaigs d'erosió.

Com a comparativa pel que fa a les propietats mecàniques i la seva relació amb l'estructura s'han analitzat els coeficients de dilatació, pels quals no s'han trobat diferències significatives entre els recobriments ni respecte el valor mostrat pel substrat. Per altra banda s'han realitzat mesures dels Mòduls de Young per nanoindentació a diferents carregues. L'augment de volum estudiat, a majors carregues, porta una disminució del valor del mòdul. Aquesta disminució s'atribueixen a la densitat de discontinuïtats que presenten els recobriments. En la gràfica de la figura 5.12 es pot observar com en el cas del D-1005 les diferències es mantenen pel recobriment d'hidrogen i el de Propilè, mentre que en el cas del C-6119, el recobriment projectat amb propilè, aquell que dona millors resultats, mostra un descens molt petit entre les dues carregues de l'assaig. Aquest fet indica la diferència entre les estructures obtingudes amb un

i altre gas de combustió. El D-1003 mostra un descens molt important en el valor del mòdul pel recobrint C_3H_6 -D-1003. Dels resultats de DMA destaquen els 98 GPa del recobrint D-1005, mentre el C-6119 i D-1003 es mantenen sobre els 85 GPa.

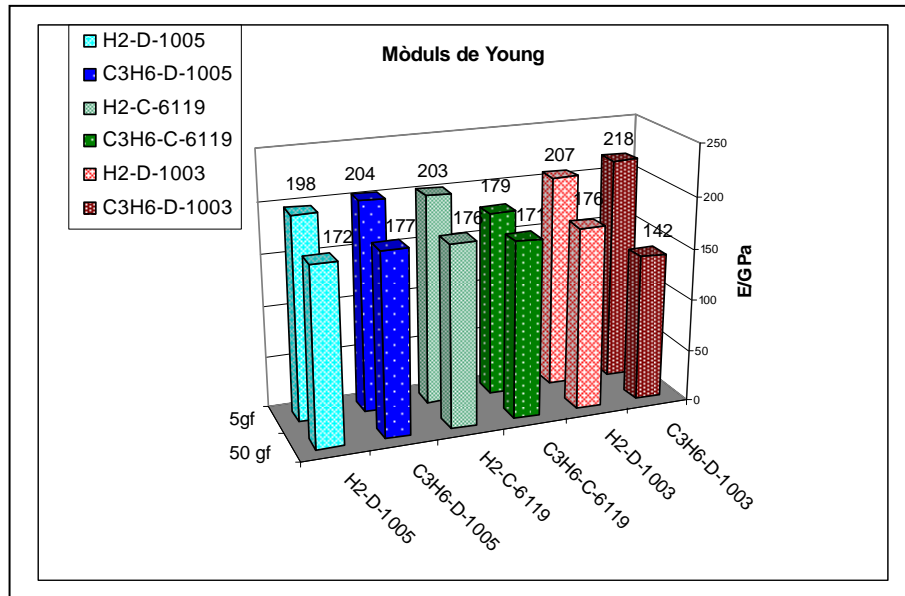


Fig 5.12. Comparativa del Mòdul de Young dels diferents recobriments determinats per nanoindentació.

V-3.4 Discussió i comparativa en relació als paràmetres de projecció sota les condicions òptimes.

Els comportaments vistos pels diferents sistemes han estat possibles degut als diferents processos d'optimització. El seguiment *on-line* ha permès, no només l'optimització de condicions sinó també el coneixement dels paràmetres que aquestes aconseguixen durant el procés de projecció. Els rangs finals de condicions es recullen en les gràfica de la figura 5.13. La relació entre l'oxigen i el gas combustible s'indica sobre les barres del gràfic.

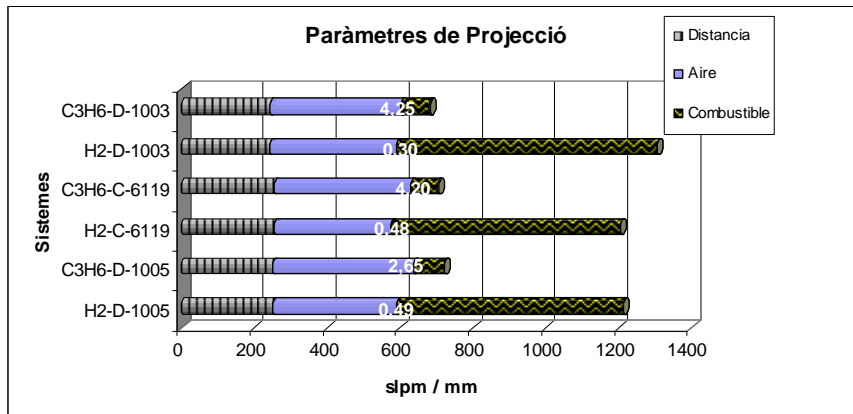


Fig 5.13. Condicions òptimes de projecció per als diferents sistemes.

Mitjançant aquestes condicions en que es realitza la projecció s'aconsegueix que les partícules projectades assoleixin les temperatures i velocitats que recull la gràfica 5.14, pels diferents sistemes.

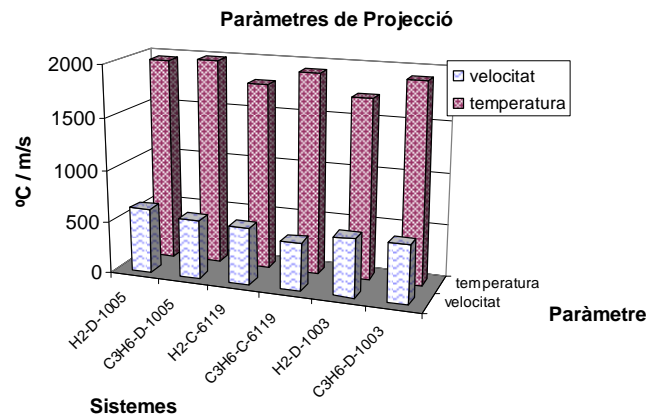


Fig 5.14. Paràmetres de projecció aconseguits en condicions òptimes pels diferents sistemes.

Mitjançant la utilització d'aquestes condicions optimitzades, els recobriments base Níquel estudiats, i concretament els recobriments D-1005, són la millor alternativa per a la protecció de bescanviadors de calor en plantes IRSU, així com per altres aplicacions de servei en condicions similars.

V-4 Aplicació industrial dels recobriments HVOF estudiats i substitució d'altres tècniques.

L'aplicació de recobriments HVOF per a la protecció de zones com el bescanviador de calor de les plantes IRSU aporta una important millora en relació a les tècniques alternatives que s'han estat aplicant com el reompliment per soldadura o *overlay*. L'aportació de material per soldadura és molt major, i la velocitat d'aplicació és menor. Aquestes diferències es reflecteixen directament en la inversió que cal per a protegir les plantes i per tant sobre la seva amortització. Mentre que la projecció tèrmica HVOF es troba sobre els 800-1000 €/m² la soldadura es troba al voltant dels 4500-5000 €/m². Això implica una inversió entre quatre i cinc vegades major. La resistència dels recobriments està sotmesa a les seves deficiències estructurals en els dos casos. Els problemes de la projecció tèrmica han estat àmpliament discutits en aquesta tesi, i s'ha demostrat que es poden minimitzar fins a nivells òptims per l'aplicació. La segregació en els processos de soldadura és difícil d'evitar i genera problemes d'heterogeneïtat del material aportat, generant atacs preferencials que acaben per decapar els revestiments generats. Altres alternatives com la conformació de tubs compostos amb materials base Níquel en la zona exterior del tub i un interior de acer, són alternatives existents però que requereixen d'inversions econòmiques molt fortes per assolir resultats equivalents. L'aplicació industrial d'aquests recobriments per HVOF en plantes IRSU s'està incrementant en els darrers anys.

Els bons resultats dels recobriments base Níquel i concretament del D-1005 aplicat per HVOF han portat a l'aplicació d'aquest tipus de revestiments en indústries diverses. Així doncs, a part de les IRSU, també es poden aplicar recobriments HVOF de la mateixa naturalesa en plantes de la indústria química com la síntesi de gas natural i catalitzadors d'alta temperatura o en el sector de la generació d'energia elèctrica en plantes basades en turbines de vapor com les de carbó polvoritzat o carbó polvoritzat i biomassa, on els recobriments

estudiats es poden aplicar tant en les parets d'aigua com en els tubs intercanviadors.

Pel que fa a l'aplicació en plantes IRSU, el Centre de Projecció Tèrmica, d'acord amb la Unió Europea, ha publicat un document oficial, que s'inclou en l'Annex II, per a la bona aplicació d'aquest tipus de recobriments en plantes de incineració de residus.

V-5 Articles publicats sobre els resultats obtinguts

V-5.1 ARTICLE IV: “Optimisation of HVOF thermal spray coatings for their implementation asMSWI superheater protectors”.J.M.Guilemany, M. Torrell, S. Dosta, J.R. Miguel; Surface and Coatings Technology

En l'article IV és resumeixen els resultats finals, per a l'obtenció i aplicació, de cada un dels tres sistemes estudiats i la seva optimització per tècniques de monitorització *on-line*. Els resultats es mostren agrupats en tres apartats clars de la publicació. En primer lloc, la caracterització dels recobriments, on es mostren les condicions òptimes de projecció, la caracterització estructural per tècniques microscòpiques i espectroscòpiques i se'n discuteix la influència en el comportament en servei. En segon lloc, es presenten els resultats de resistència a l'erosió, i la seva relació amb el comportament en servei. Finalment, i mitjançant assaigs tant electroquímics com de corrosió estàtica, es discuteix la resistència a la corrosió dels sis recobriments estudiats. Dels resultats d'aquest article es conclou, la important millora dels recobriments base Níquel, especialment el D-1005, pel que fa a la resistència a la corrosió.

Article IV

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

**Optimisation of HVOF thermal spray coatings for their implementation as MSWI superheater
protectors.**

J.M.Guilemany, M. Torrell, S. Dosta, J.R. Miguel

Thermal Spray Centre (CPT).

Dpt. Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

Universitat de Barcelona.

C/Martí i Franqués, 1.

08028 Barcelona. Spain

Phone and fax: 00 34 934021297

www.cptub.com / mtorrell@ub.edu

Abstract

The aim of this paper is to the study superheater tubes protection against degradation problems in Municipal solid waste incinerators (MSWI). Ni-based and Fe-based HVOF coatings have been tested under laboratory conditions simulating the boiler erosion and corrosion mechanisms. The influence of the spray parameters on the porosity and oxidation has been studied in order to optimise coatings structure. Interconnected porosity and spray oxidation must be avoided to attain the best coating resistance under corrosion and erosion mechanisms identified on the MSWI. Tribological and electrochemical coating properties have been determined under standardised tests. Different erosion tests have been carried out in order to determine coatings resistance. X ray diffraction studies show the main formed phases under corrosion mechanisms for the different studied alloys. SEM-EDS profiles studies of the coatings cross sections show protector behaviour of Ni-based coatings instead of Fe-Based alloys. Mass gain of the different studied alloys under molten salts has been determined by thermogravimetric analysis.

Introduction

The most severe corrosion process in boilers of MSWI takes place usually in the first sets of superheater tubes. The temperature of this area is increasing in the last years to improve the efficiency of the electric power generation. Depending on the temperature and flue gas composition, boiler conditions can be more severe for the superheater tubes resistance. The aim of this paper has been to evaluate the resistance of some HVOF thermal spray coatings against this kind of degradation in order to improve corrosion resistance of exchanger tubes that allow an improvement in the MSWI efficiency. To increase the

working time between the maintenance stops is one way to improve this efficiency. Corrosion of this kind of tubes is related to the chemical composition of deposits formed during waste combustion. One of the main corrosion agents are the chloride low melting point mixtures as the KCl: ZnCl₂ mixture [1-4]. Chloride accelerates the oxidation process through the active oxidation process in oxidizing environments [5-7]. In this process, Ni alloys shows higher resistance in absence of passivation mechanisms to protect it. Iron alloys show important degradation due chlorides attack. Protection with thermal spray coatings has been already further studied to increase the life time of the superheaters. HVOF is a new technology for this application that it is not as expensive as the conventional techniques such as overlay or self structured alloyed. On the other hand, mechanical properties of steel are more adequate for this application and the corrosion problem is focused only on the tubes surface, where the degradation process starts. Temperature of the first set of the superheater is around 750 °C providing 400 °C on the surface of the coating. At this temperature, the evaluation in the laboratory with more aggressive deposits could show the behaviour of these alloys on the plant in an accelerated way.

The Spray-watch on-line monitoring technology has been used in order to optimise the produced thermal spray coatings. Spray-watch allows obtaining in flight measurements of the particles during the spray process. Temperature and velocity of the particles has been reported and studied to optimise the process. Comparison of all coatings is focused on their oxidation and porosity because they are the most influencing parameters in corrosion resistance.

Experimental Method

Feedstock material and Coatings characterisation.

Six different sets of coatings have been obtained spraying three types of commercial powder alloys. Two powders are Nickel based alloys and the other is an Iron based alloy. The alloys composition has been determined by Induction Coupled Plasma ICP and is shown in the table I.

Initial phases of feedstock materials and their morphology have been studied by Combining Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). Spraying process has been carried out with DJH2600 for Hydrogen fuel and DJH 2700 for Propylene fuel. The in-flight parameters were measured by on-line monitoring system (Spray-watch) obtaining temperature and velocity of the particles in the spray jet flame. Cross section SEM studies and on-line monitoring results allows optimising the spray process parameters and conditions to optimise the coatings.

Coatings Characterisation

Optimised coatings were also characterized by SEM-EDS and XRD in order to define their thickness, oxidation rate and porosity.

Tribological properties such as friction (ASTM G99-05) [8] and abrasion (ASTM G65-04) [9] have been determined by standards ASTM tests. Mechanical properties such as Vickers microhardness (UNE-7423/2, MATSUZAWA MXT- α microindentation) and adherence (ASTM C-633-01 [10] Servosis MH-1000 instrument) were also determined.

Erosion test

Two different erosion tests were carried out using different conditions to evaluate the erosion resistance of the coatings. One of them was ASTM G76-04 [11]. This test uses a gas jet to propel abrasive 50 μm alumina particles at 90° and 45° of the sample surface. The second erosion test combined erosion and corrosion using a hot air gun (650°C) that propels a drop of salt solution over the surface of the sample.

Corrosion test

Different corrosion tests have been carried out characterizing the mechanisms that take place under work conditions of these coatings evaluating their resistance as MSWI protectors.

Electrochemical tests have been done with an EG&G PRINCENTON RESEARCH 263 connected to an electrochemical cell. The used electrolyte solution was NaCl 3.4 %wt. Electrode of reference was Ag/AgCl-KCl_(sat) and the auxiliary was a Pt wire. The working electrodes were the coated samples. Open circuit potential (E_{oc}) measurements give the protection capability of the coating. The highest value corresponds to more protective composition with more compact structure. [12, 13]

The thermogravimetric (TGA) have been carried out using KCl-ZnCl₂ as a corrosion agent. This eutectic mixture has been identified on the flue gas ashes. The coatings were tested during 120h at 400°C and the mass gain was evaluated on a synthetic air atmosphere. In all cases, gas used was synthetic air. The same mixture was used in static corrosion test at 400 °C during 120, 240 and 360h. The cross section of these samples was studied by SEM-EDS in order to evaluate the corrosion agents in the inner layers of the coating. The surface of these coatings was studied by XRD to find the main corrosion products formed.

Results and discussion

Material Characterisation and Spray process.

Figure 1 shows the feedstock powders studied by SEM. All powders show the same spherical atomised morphology. Different sizes have been observed, nevertheless all of them showed a good flowability

during the spraying process. The values of their particle size distribution are shown in table II as a result of the dispersion LASER Microtrack analysis.

XRD spectra of the figures 2-4 show the crystalline phases of feedstock powders and coatings sprayed with (b) Hydrogen and (c) Propylene as fuel.

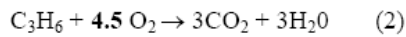
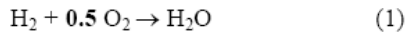
Minimization of oxides in the coatings microstructure is a key factor to improve their protection application because chlorines deteriorate protectiveness of oxide scales and are brittle [14]. On the other hand the oxides on the splat boundaries form a network that can be used for the corrosive species to penetrate. It is also very important to avoid the porosity in order to stop the corrosion front on the top surface of the coating and prevent the substrate corrosion because of electrolyte penetration. XRD spectra show that the coatings with less oxidation during the spray process were those obtained with Diamalloy 1005 (D-1005) and Carpenter 6119 (C-6119). SEM microstructures of Hydrogen (H₂) (a) and Propylene (C₃H₆) (b) coatings are shown in fig. 5-7. Studying microstructures and XRD spectra it can be concluded that H₂-D-1005 shows the less porous structures. C₃H₆-C-6119 and C₃H₆-D-1005 have also good structure. Coatings obtained with Diamalloy 1003 (D-1003) show more oxidised layers on the microstructure, confirmed by XRD spectra. The optimised process could guarantee the best corrosion protection although one of them will have the best behaviour. These optimised spray conditions have been reported on table III.

Average particle velocity and temperature of each spray process, obtained through on-line monitoring are shown on table IV. These measurements have been carried out at optimal spray distance.

Through in-flight measurements results, it can be concluded that velocities are higher and temperatures are lower when H₂ is used as fuel. Temperatures are higher for C₃H₆ due to the higher combustion reaction temperature reached (2900°C) when compared with H₂ (2800°C). On the other hand, velocities are higher for H₂ due to the higher gases rates used for this fuel. The more gas pressures the more particle velocity. Concerning the three different kind of feedstock powders, it can be seen that D-1005 powder reaches higher velocities and temperatures than the others due to its smaller particle size, that provides higher specific surface contact area which leads to a higher interaction with the flame.

When comparing D-1003 with C-6119, the stainless steel reaches higher velocities but lower temperatures. The higher velocities can be explained due to the lower particle size of the stainless steel powder, whereas lower temperatures reached for this powder can be explained by the O₂/fuel ratio [15,

16]. Near the flame stoichiometry (0.48) described by reaction (1), measurements gives higher temperatures, while less oxidizing flames (0.3) gives lower temperatures. The powders sprayed using C_3H_6 shown the same trend, but in this case the stoichiometric reaction was (2) with a stoichiometry ratio of 4.5 instead of 0.5 [17]:



These results can be related to those obtained by microstructural characterisation. In figures 5-7 can be seen that coatings obtained using H_2 as fuel gas are more compact and less porous than those obtained using C_3H_6 .

Coatings Characterisation

These tests give general structural coating information in order to confirm that the thermal spray process has been produced homogeneous and continuous coatings with good adherence, hardness and wear resistance. Table V summarise the results obtained for all these tests for the different coatings.

Concerning the adherence of the coatings, it is one of the most important values to evaluate and compare the homogeneity between similar metal coatings, and the higher values have been obtained for H_2 -D-1005. These D-1005 results could be explained for the more compact structure. The abrasion wear behaviour showed low differences between all coatings. All of them showed a low abrasion rate that can be important to avoid degradation of the lateral zone of the tubes inside the boiler.

Studying Vickers microhardness values can be seen that H_2 -D-1003 shows the highest hardness, while D-1005 the lowest. The D-1005 results can be explained by the presence of oxide layers produced during the spray process. These layers increase hardness of the coating because they stop the deformation of the metallic matrix although it will also be detrimental for the other properties. Coatings sprayed by H_2 fuel show a constant value of the friction coefficient around 0.6. The values of the C_3H_6 sprayed coatings are more disperse. H_2 -D-1005 shows the best result with a friction coefficient of 0.4. This is a low value for a Nickel alloy.

Erosion resistance studies

Erosion mechanisms are less important than corrosion mechanisms but play also an important role in the degradation process. There was a trend of erosion resistance that could be seen even changing the impact angle and test parameters. Figure 8 shows trends of standard test at 90° and unstandardised test at 45° . All

erosion velocities were very low and the loss of material in these aggressive conditions was not so important even in D-1003 coatings. Furthermore, the damage caused by 45° test is higher than the produced in the 90° test. It could be seen that there are very low differences between all studied coatings. The impact at 45° is more severe because particles can be depleted while at 90° is not so critical for the anisotropic structure of thermal spray coatings [18, 19]. The best erosion behaviour has been shown at 45° and 90° for the C₃H₆-C-6119. It shows also good adherence and microhardness that indicate a good cohesion between spraying layers. This cohesion provides a good erosion resistance even at 45°.

These results are very interesting for the characterisation of erosion behaviour, but it is clearly known that the erosion process combined with corrosion has different consequences on the materials behaviour. The aim of the Erosion Corrosion (E-C) test designed in the CPT laboratory was to combine both mechanisms for the reproducibility of the superheater degradation.

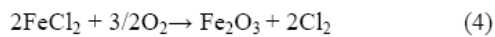
Figure 9 shows the results of the combined E-C test, where different trends can be seen when comparing with erosion test. In this case, results are given by loss of thickness after 12 hours test. H₂-D-1005 and C₃H₆-C-6119 show especially low resistance to the E-C test. In the case of D-1005 it can be explained for a porous superficial layer of the coatings, that is just on the top and it does not penetrates deeper. This fact can be seen on figure 10 a, where the external layers of the coating have been broken and depleted of the coating. Corrosion promotes damage on C₃H₆-C-6119 as can be seen on figure 10 b. It shows how the corrosion salt front is corroding a cold particle of the coating, but there is no evidence of a hard erosion process. On the other hand, the low loss of thickness for D-1003 coatings can be explained by an expansion caused by coating corrosion. This corrosion effect could be seen in the image of the figure 11.

Corrosion resistance studies

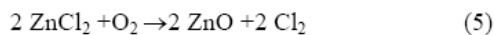
Results of the electrochemical studies are summarised on table VI. D-1005 showed the best behaviour. The values obtained (around 140 eV) are typical of bulk materials of its composition. It means that they have a very good structure and their composition remains unaltered during the process. On the other hand, D-1003 showed the worst values; E_{oc} are close to the substrate value.

Moreover, coating surfaces have been studied after static corrosion test under KCl:ZnCl₂ during 120, 240 and 360h. XRD has allowed the characterisation of corrosion products formed during the oxidation process. Table VII shows the main corrosion products obtained for each sample.

It can be clearly seen the presence of NiO in all samples of D-1005 and D-1003 as a main corrosion product. NiO (Bunsenite) is not as protective as expected because Nickel oxides are not so adherent and promotes the spallation. Cr₂O₃ could not be identified because NiO grows more rapidly than Cr₂O₃ [20]. This Cr₂O₃ is not protective in chloride ambient combined with H₂O steam. The presence of Fe₂O₃ also on Nickel based alloys makes evident the advance of corrosion front through active oxidation process [7,21]. Reactions (3) and (4) summarise the active oxidation cyclic corrosion process [21, 22, 23]:



Molecular chlorine appears by the reduction of coating oxides and/or in the oxidised Zinc formed by the reaction (5) between salts and oxygen. ZnO is found on the XRD analysis but it is not summarized as a main phase in order to list only products of the coatings corrosion:



Stainless steel Diam1003 coating show in both cases the presence of different kind of Iron oxides and chromium oxides. These iron oxides are in all cases porous and not continuous, this structure lead to deep penetration of the electrolyte inside the coating without any barriers. The process of the active oxidation takes place without any opposition. The presence of chromium, that makes a passivation layer against the oxidation, is not useful against the presence of chloride salts.

The assignation of Fe₃O₄* in some XRD corresponds to different mixed oxides with the same spinel structure where could be changes between Fe positions for Cr, Ni, K or Zn. Some of those oxides, such as Franklinite, are also indexed. Amorphous phases can be assigned studying the background of some XRD. A SEM-EDS profile has been studied for all sprayed coatings at 120, 240 and 360 h. Only 360 profiles of each coating have been reported on the figure 12. D-1005 (H₂ and C₃H₆) dose not show chloride penetration and the oxygen penetration is very superficial even in 360h profile. It could be seen an oxidation signal at 15 μm on the H₂-D-1005 coating profile.

Both coatings of D-1003 present the worst behaviour specially the H₂-D-1003 that shows oxygen signals penetration on the deeper layers. They reached the coating/substrate interface. These signals have already seen, in more external layers, on 120 and 240h profiles. C-6119 coatings also show a high penetration resistance. C₃H₆-C-6119 shows a very superficial penetration of oxygen as can be seen on the 360h profile.

This oxidation study has been completed with thermogravimetric analysis (TGA). Figure 13 shows the oxidation behaviour of all coatings. There is important difference (not seen on the EDS profiles) between both D-1005 coatings. It could be seen that H₂ coating has not mass increase, whereas the C₃H₆-D-1005 coating showed a little mass gain due to the oxidation process after 2000 min. The heat flow profile showed the exothermic signal of the oxidation. This oxidation process can be adjusted as a parabolic kinetic that decrease their slope after 3000 min. stopping the advance of the oxidation front. Exothermic oxidation signals can be seen in both D-1003 mass gain profiles due to their oxidation. Results of C₃H₆-C-6119 coating present the best resistance, while the H₂-C-6119 shows a little exothermic oxidation. Table VIII summarise the mass gain of all coatings after 120h test under corrosion chloride salts.

Conclusions

- Spraying parameters have been optimised for three different types of coatings through on line monitoring systems. A standard process has been developed to obtain protective compact, non porous and less-oxidised coatings for exchanger protection.
- Low differences have been found on the mechanical, tribological and erosion properties between all coatings.
- Erosion-Corrosion tests were very aggressive even with the most compact coatings. The best results were obtained for C₃H₆-D-1005 and H₂-C-6119.
- D-1005 showed very good results under the open circuit electrochemical test with E_{oc} around 140 eV, really close to the bulk, that indicates a very compact and non oxidised structure.
- Thermogravimetric tests showed that the protection against oxidation under chloride deposits has been improved at least an 85% in the worst cases.
- The application of HVOF coatings can be a perfect solution for the degradation problems of exchanger zone in MSWI.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the *Generalitat de Catalunya* for the project 2005 DSGR 00310 and *Ministerio de Educación y Ciencia* for the project MAT2000-0418-P4-03.

Bibliography

- [1] A. Ruh, M. Spiegel, , *Corrosion Science* 48 (2006) 679-695.
- [2] Bani P. Mohanty and David A. Shores, *Corrosion Science* 46, 12, (2004) 2893-2907.
- [3] Y. S. Li, M. Spiegel et al. , *Material Chemistry and Physics* 93 (2005) 217-223.
- [4] H.P. Nielsen, K. Dam-Johansen, L.L. Baxter. , *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000) 283.
- [5] M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä., *Corrosion Science* 46 (2004) 1311-1331.
- [6] M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. "Chlorine corrosion of thermally sprayed coatings at elevated temperatures". E. Lugsheider, ITSC March 2002. Essen-Germany. 429-434.
- [7] M.J. Mcnallan, W.W. Liang, S.H. Kim, C.T. Kang. "High temperature corrosion" R.A. Rapp. NACE (1983) p 316.
- [8] "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus". G99-05. Book of Standards 03.02. ASTM International (2005)
- [9] "Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus". G65-04. Book of Standards 03.02. ASTM International (2004)
- [10] "Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of thermal spray coatings". ASTM C633-01. Book of Standards 03.01. ASTM International (2001).
- [11] 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)
- [12] Li Liu, Ying Li and Fuhui Wan , *Electrochimica Acta*, V 52, Issue 25, (2007) 7193-7202/
- [13] Petia Gencheva and Tzveti Tzvetkoff. *Materials Chemistry and Physics*, V92, Issues 2-3, 15 (2005) 505-518
- [14] M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 275-285.
- [15] V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, J. Nuting. "High velocity oxy-fuel spraying". Maney Publishing, Leeds, UK (2004). ISBN:1-902-653-72-6
- [16] P. Heinrich "Thermal spraying facts and state-of-the-art". Sonderdruck 10/92, Line AG, Hoellriegelskreuth, Germany, (1992).
- [17] Pawlowski, "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings". John Wiley & Sons, New York, NY, (1995).
- [18] M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä , *Wear* 252 (2002) 586-594.
- [19] M. Uusitalo. "High temperature corrosion and erosion-corrosion of coatings in chlorine containing environments". Tampere, Norway. 2003
- [20] 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.
- [21] A. Zahs, M. Spiegel, H.J. Grabke, *Corrosion Science* 42 (2000) 1093-1122.

[22] A. Ruh, M. Spiegel., *Corrosion Science* 48 (2006) 679-695.

[23] H.J.Grabke, E.Reese, M.Spiegel. , *Molten Salt Forum* 5-6 (1998) 405-412.

Tables

Table I. Composition of different alloys determined by ICP

	Ni	Cr	Mo	Fe	W	Mn	Co	Si	Al	Ti	V
D- 1005	61,29	21,56	9,38	1,51	-	0,054	0,037	0,12	-	0,070	-
D-1003	9,88	16,06	2,04	68,08	-	1,21	0,13	0,39	-	-	-
C-6119	54,84	22,58	12,77	4,01	2,63	0,05	0,03	0,26	-	-	0,

Table II. Results of the size distribution.

Powder	Average size
D- 1005	15.52
D- 1003	29.56
C- 6119	41.10

Table III. Spray Conditions.

	Material	Fuel (slpm)	Air (slpm)	Spraying Distance (mm)
Hydrogen	D- 1005	615-635	330-350	240-260
	D-1003	705-725	334-354	235-255
	C- 6119	605-655	310-330	245-265
Propylene	D- 1005	80-90	377-397	240-260
	D- 1003	70-80	365-385	240-260
	C- 6119	70-80	350-370	230-250

Table IV. Values of spray parameters measured by on line monitoring.

	Material	Velocity m/s	T/ °C	Ratio O2/Fuel
Hydrogen	D-1005	619±13	1950±5	0.47 - 0.51
	D- 1003	555±20	1719±4	0.28 - 0.32
	C-6119	547±16	1788±2	0.46- 0.50
Propylene	D- 1005	566±10	1981±4	2.60-2.70
	D- 1003	558±11	1914±2	4.20-4.30
	C-6119	461±7	1919±4	4.10-4.30

Table V. Results of the different standard tests.

	Material	Adherence Mpa	Abrasion Coefficient cm ³ /N m	Vickers Microhardness	Friction Coefficient	
					5N	15N
Hydrogen	D-1005	58.37 ± 6.9	1.38 E-4	414	0.61	0.63
	D-1003	47.42 ± 0.5	1.32E-4	351	0.66	0.70
	C-6119	46.28 ± 6.15	1.17 E-4	368	0.62	0.62
Propylene	D- 1005	48.18 ± 7.80	1.20E-4	328	0.40	0.50
	D- 1003	46.46 ± 6.21	1.60E-4	349	0.62	0.62
	C-6119	50.26 ± 0.75	1.15E-4	323	0.54	0.62

Table VI summarized the potential of stabilization of different coatings.

Fuel	Material	E _{oc}
Hydrogen	D-1005	142
	D-1003	457
	C-6119	533
Propylen	D-1005	133
	D-1003	444
	C-6119	142
Steel tube		604

Table VII. Main phases detected on the surface coating samples after the static corrosion test.

Coating	test time	Main Phases
D-1005 H ₂	120	NiFe/NiO/Fe ₂ O ₃
	240	NiFe/NiO/Fe ₂ O ₃
	360	NiFe/NiO
D-1005 C ₃ H ₆	120	NiO/ CrO
	240	NiO/Fe ₂ O ₃ / KFeO ₂
	360	NiO/KFeO ₂ /FeO-Cr ₂ O ₃
D-1003 H ₂	120	FeNi/ Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃
	240	Fe ₂ O ₃ /FeO/ Cr ₂ O ₃
	360	FeNi/NiO/K ₂ Cr ₂ O ₇
D-1003 C ₃ H ₆	120	FeNi/Fe ₃ O ₄
	240	FeNi/Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃
	360	FeNi/Fe+3O(OH)/Fe ₃ O ₄ */NiCrO ₄
C-6119 H ₂	120	Ni Fe/NiO/ Fe ₃ O ₄
	240	NiFe / NiO
	360	NiFe/NiO/FeCl
C-6119 C ₃ H ₆	120	NiFe/NiO/Cr-O
	240	NiO/ Fe ₂ O ₃ /FeO-Cr ₂ O ₃
	360	NiFe/Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ *

Table VIII. Mass gain of the coatings after 120h of TGA test.

Fuel	Material	Mass gain (mg/cm ²)
Hydrogen	D-1005	--
	D-1003	7,65
	C-6119	10,75
Propylen	D-1005	14,05
	D-1003	23,8
	C-6119	--
Steel tube		131,42

Figures°

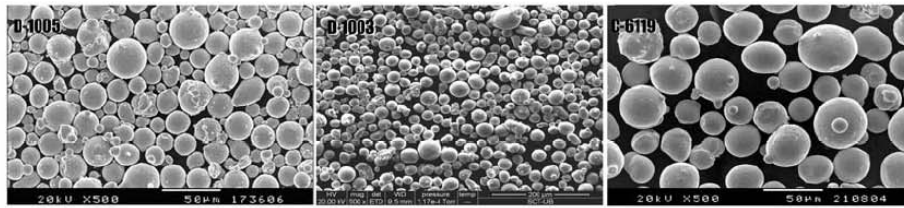


Fig.1 a D-1005, D-1003 and C-6119 powders cross sections by SEM

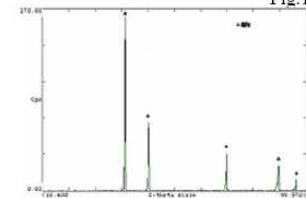


Fig. 2 a XRD of feedstock material of D-1005

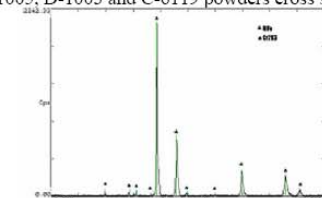


Fig. 2 b XRD of D-1005 coating sprayed by Hydrogen fuel

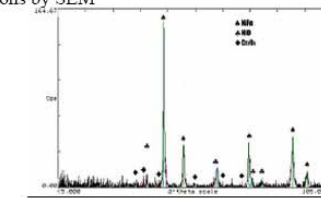


Fig. 2 c XRD of D-1005 coating sprayed by Propylene fuel

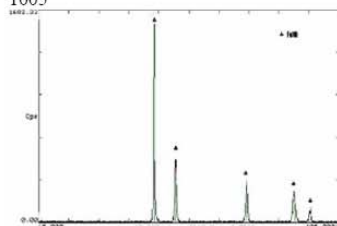


Fig.3 a XRD of feedstock material of D-1003

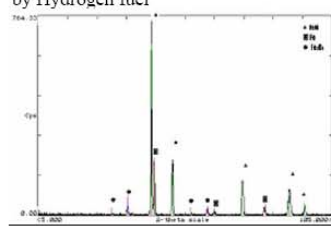


Fig.3 b XRD of D-1003 coating sprayed by Hydrogen fuel

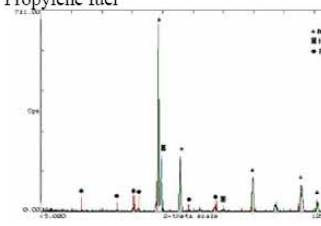


Fig.3 c XRD of D-1003 coating sprayed by Propylene fuel

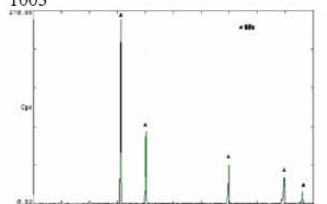


Fig.4 a XRD of feedstock material of C-6119

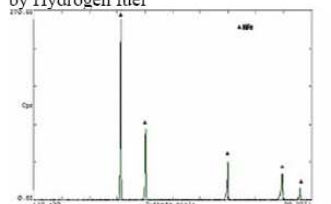


Fig.4 b XRD of C-6119 coating sprayed by Hydrogen fuel

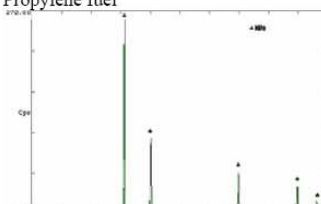


Fig.4 c XRD of C-6119 coating sprayed by Propylene fuel

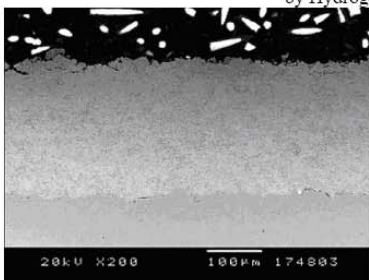


Fig.5 a SEM micrographie of D-1005 structure coating sprayed by Hydrogen fuel

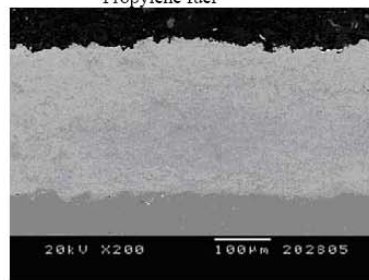


Fig.5 b SEM micrographie of D-1005 structure coating sprayed by Propylene fuel

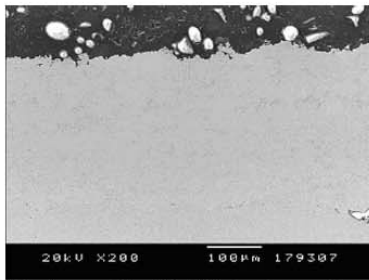


Fig.6 a SEM micrographie of D-1003 structure coating sprayed by Hydrogen fuel

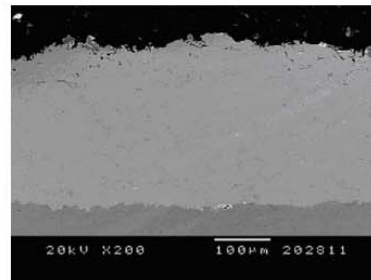


Fig.6 b SEM micrographie of D-1003 structure coating sprayed by Propylene fuel

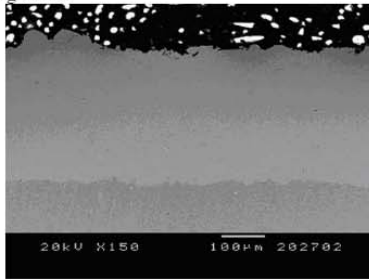


Fig.7 a SEM micrographie of C-6119 structure coating sprayed by Hydrogen fuel

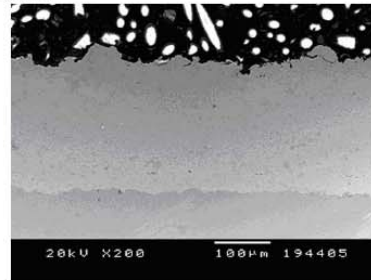


Fig.7 b SEM micrographie of C-6119 structure coating sprayed by Propylene fuel

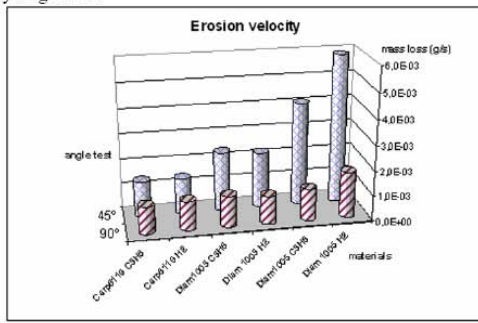


Fig. 8 Comparison of erosion velocity of different coatings in the standardised and non standardised test.

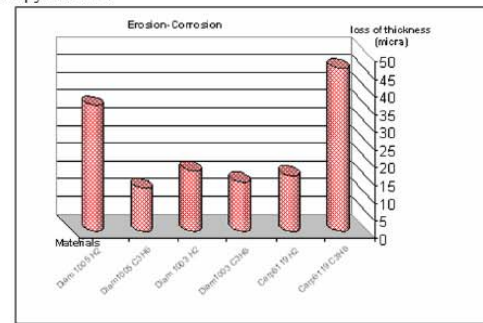


Fig. 9 Comparison of the loss of coatings thickness after 12 h of E-C test

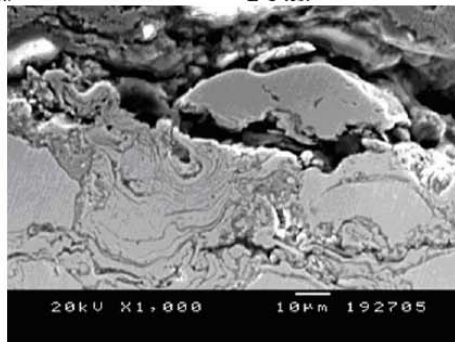


Fig.10 a Erosion process on the D-1005 coatings under E-C test

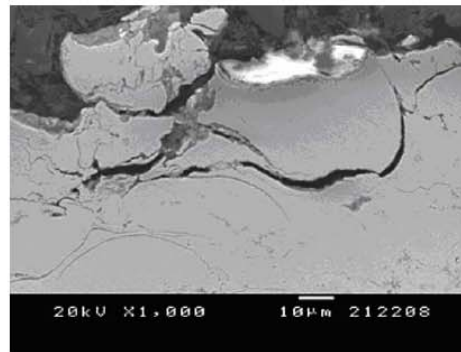


Fig.10 b Corrosion process on the C- 6119 coatings under E-C test

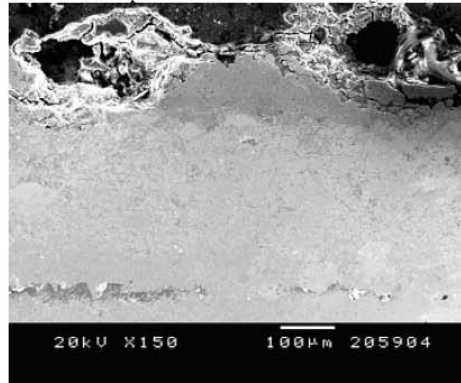


Fig.11 DIAM1003 corroded but not depleted by E-C test.

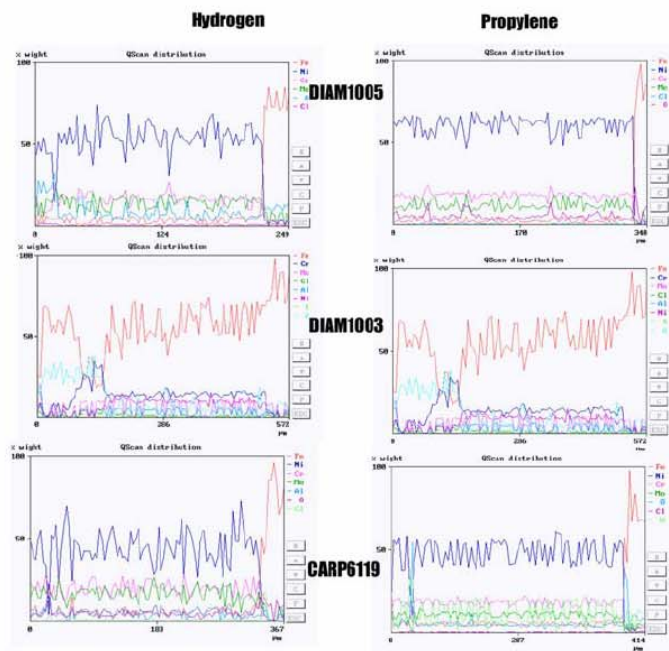


Fig. 12 EDS profiles of D-1005, D-1003 and C-6119 cross sections after 360 hours under static corrosion test.

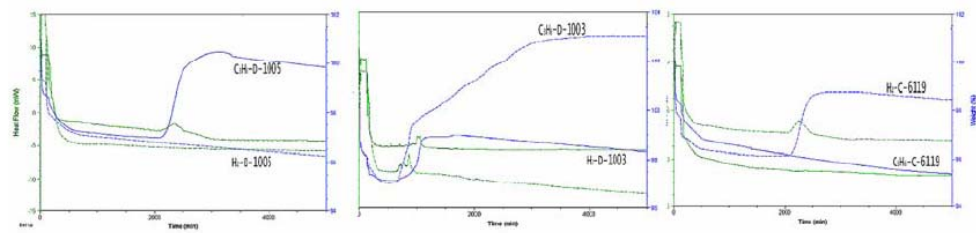


Fig. 13 Thermogravimetric test mass gain of D-1005, D-1003 and C-6119 after 120h.

V-5.2 ARTICLE V: “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

Aquest darrer article, presentat en l'últim congrés internacional de projecció tèrmica (ITSC '08 Maastricht) complementa a l'anterior. L'article presenta la comparativa entre els dos sistemes de base Níquel (D-1005 i C-6119) relacionant els comportaments observats dels recobriments amb la determinació dels seus Mòduls de Young, i la variació que presenten aquests a diferents carregues en funció dels defectes presents en l'estructura. Per altra banda s'inclouen els resultats de resistència a la corrosió sota l'assaig de boira salina presentats en la memòria d'aquesta tesi.

Article V

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

Corrosion protection of Municipal Solid Waste Incinerator superheaters by HVOF thermal spray coatings

J.M. Guilemany, M. Torrell, S.Dosta, J.R. Miguel

Thermal Spray Centre (CPT). Dpt. Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica. Universitat de
Barcelona. C/Martí i Franqués, 1. 08028 Barcelona. Tlf and Fax: 00 34 934021297

www.cptub.com / cpt-cmem@ub.edu

Abstract:

Corrosion is a very important problem in the Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) superheaters. This problem causes the plant stops and tube replacements, promoting the loss of energy generation rate. The main corrosion agent is the chlorine deposits. HVOF coatings have been sprayed to improve corrosion resistance of the superheaters inside the MSWI boilers. Inconel 625 and Hastelloy C22 alloys have been sprayed as a powder feedstock material. The spray process has been analyzed by a Spray Watch system that allows carrying out the temperature and velocity measurements of the particles in flight in order to optimize the spraying process. The produced coatings have been characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD) to evaluate the porosity and oxidation produced in the spray process. Laboratory oxidation test have revealed the formation of Cr_2O_3 , NiO and Fe_2O_3 as corrosion products as well as Microanalysis by Energy dispersion Spectroscopy (EDS) composition profiles have been used to evaluate the penetration of the corrosion front inside the coating. The Nickel alloys show a good resistance in aggressive environment test and can be a good solution for the corrosion problems in the superheater tubes in MSWI.

Introduction:

Improving the efficiency of power generation causes increases of the temperature of the exchanger. Moreover on severe corrosion process in boilers of MSWI takes place usually in the first sets of superheater tubes. Depending on the temperature and flue gas composition, boiler conditions can be more severe for the superheater tubes resistance. HVOF thermal spray coatings could be a successful alternative for their protection. This work has been done to evaluate this protection of two different Ni based alloys.

Increasing the working time between the maintenance stops is one way to improve the efficiency. Corrosion of this kind of tubes is related to the chemical composition of deposits formed during waste combustion. Chloride low melting point mixtures as the KCl: ZnCl_2 mixture is one of the main corrosion agents [1-3]. Chloride accelerates the oxidation process through the active oxidation process in oxidizing environments [5-7].

In this process, Ni alloys shows higher resistance in absence of passivation mechanisms to protect it. Protection with thermal spray coatings has been already further studied to increase the life time of the superheaters. HVOF is a new technology for this application that it is not as expensive as the conventional techniques such as overlay or self structured alloyed. Temperature of the first set of the superheater is around 750 °C providing 400 °C on the surface of the coating. At this temperature, the evaluation in the laboratory with more aggressive deposits could show the behavior of these alloys on the plant in an accelerated way. All coating structures have

been studied and optimized with Spray-watch on-line monitoring technology. Spray-watch allows obtaining in flight measurements of the particles during the spray process. Temperature and velocity of the particles has been reported and studied to optimize the process.

Experimental method.

Materials

Tested coatings have been obtained using a DJH 2600 and DJH 2700. Their composition has been summarised on table I. Both feedstock powders were obtained by an atomization process. The steel used as a substrate was an AISI 1055.

Table I. Composition of the feedstock materials

Feedstock	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Si	W
D-1005	Bal	5	21.2	8.3	1.21	0.12	--
C-6119	Bal	4.01	22.6	12.8	--	0.26	2.63

Nanoindentation- Youngs Modulus determination

Young Modulus of the coatings has been determined by nanoindentation through a Nanoindenter XP MTS instrument. 40 measurements have been done for each coating at 5 gf and 50 gf.

Salt Fog test

The ASTM B-117 salt fog test has been done during 1500 hours for all produced coatings, evaluating the appearing of corrosion products on the coatings surface.

Static Corrosion Test

The KCl-ZnCl₂ eutectic mixture was used in static corrosion test at 400 °C during 240 h. The cross section of these samples was studied by SEM-EDS in order to

evaluate the corrosion agents in the inner layers of the coating. The surface of these coatings was studied by XRD to find main corrosion products formed.

Results and Discussion

Materials Structure and on-line monitoring optimization

Feedstock powder materials and as-sprayed coatings have been studied by SEM and XRD. Table II summarize all the obtained results such as powder size distribution, coating thickness as well as the detected phases in powder and as sprayed coatings.

Table II. Feedstock and as-sprayed characterization

		Size (Powder)	Coating thickness	Powder phases	Coating phases
D 1005	H ₂	-40+5	270	γ-NiFe	γ-NiFe Cr ₂ O ₃
	C ₃ H ₆		320		γ-NiFe Cr ₂ O ₃ NiO
C-6119	H ₂	-80+20	280	γ-NiFe	γ-NiFe
	C ₃ H ₆		290		γ-NiFe

Different spray conditions have been used for different feedstock materials with different combustion gases. Table II shows the optimal parameters. All of them have been studied by the Spray-Watch on-line monitoring technology and related with the obtained results for each coating.

Table III. Spraying optimised conditions

		Fuel (slpm)	Air (slpm)	Spraying Distance (mm)
D 1005	H ₂	615-635	330-350	240-260
	C ₃ H ₆	80-90	377-397	240-260
C-6119	H ₂	605-655	310-330	245-265
	C ₃ H ₆	70-80	350-370	230-250

These spraying conditions attain low oxidation and porosity rates of the coating, showed on the cross sections of figure 1 and 2 SEM images.

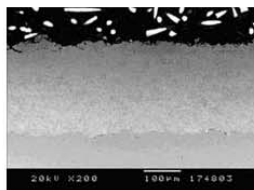


Figure 1a. Cross section of D-1005 sprayed by Hydrogen

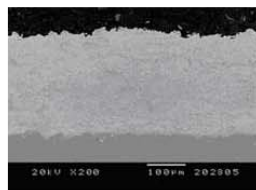


Figure 1b. Cross section of D-1005 sprayed by Propylene

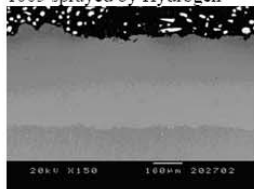


Figure 2a. Cross section of C-6119 sprayed by Hydrogen

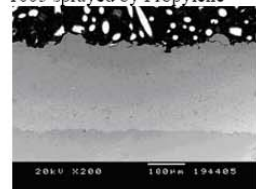


Figure 2b. Cross section of C-6119 sprayed by Propylene

Velocity and Temperature, reached through these conditions key factors of the spray process, could be determined by the on-line monitoring technology. Table IV summarized the reported values of these parameters. These measurements have been carried out at optimal spray distance.

Table IV. On-line parameters

		V m/s	T °C
D 1005	H ₂	619±13	1950±5
	C ₃ H ₆	566±10	1981±4
C-6119	H ₂	547±16	1788±2
	C ₃ H ₆	461±7	1919±4

Through in-flight measurement results, it can be concluded that velocities are higher and temperatures are lower when H₂ is used as fuel. Temperatures are higher for C₃H₆ due to the higher combustion reaction temperature reached (2900°C) when compared with H₂ (2800°C). On the other hand, velocities are higher for H₂ due to the higher gases rates used for this fuel. The more gas pressure the more particle velocity [4, 5].

Nanoindentation Youngs Modulus determination

Young modulus allows characterizing the coating mechanical properties and the defects on their structure. Figure 3 shows the different values of the E (GPa) for coatings at different load. At major loads there is a higher volume of interaction, and the defects of the coatings structure are shown as a decreasing of the Young's Modulus value.

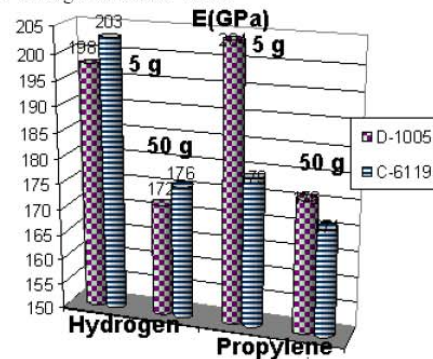


Figure 3. Young's Modulus of the different coatings at different load.

Differences between 5 g and 50 g E values conclude that D-1005 shows less defects sprayed by Hydrogen while C-6119 sprayed by Propylene. The E values are close to the 207 GPa of the substrate steel, so no mechanical difficulties are expected in this field.

Salt Fog test

Corrosion resistance of the studied coatings under Salt Fog test has been reported on the figure 4. It can be seen that the D-1005 show the best corrosion resistance with more than 1500 hours under Salt Fog test. The other coatings show a very high corrosion resistance as well. The worst value in the C-6119 sprayed by Hydrogen with 800 hours, six times more that the substrate that are protecting.

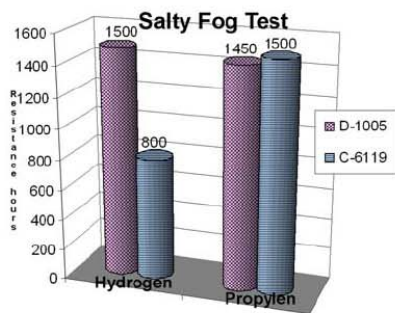


Figure 4. Resistance under Salty Fog test

Static Corrosion Test

Static corrosion test has been designed to simulate, in accelerated way, the final applications of the coatings inside the MSWI. So it has an especial importance on the final evaluation of the coatings. Test results have been evaluated after 240 hours by EDS and XRD to found the corrosion products as well as the penetration of this corrosion front. Table V shows the main phases detected by XRD.

Table V. XRD detected phases

		Main Phase
D	H ₂	NiO, Fe ₂ O ₃
1005	C ₃ H ₆	NiO, Fe ₂ O ₃
C-	H ₂	NiO Fe ₂ O ₄
6119	C ₃ H ₆	NiO Fe ₂ O ₄

Figure 5 shows the loss of thickness of the different coatings after 240 hours under the melted salt mixture. It can be seen that the C-6119 sprayed by Hydrogen presents some resistance problems.

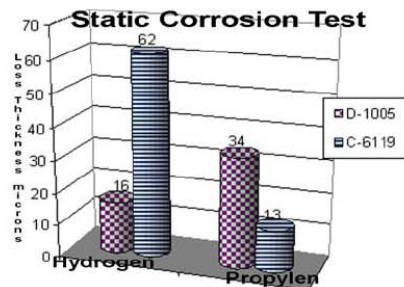


Figure 5. Loss of thickness under 240 hours of static corrosion test.

This fact can be confirmed by EDS studies. Figures 6 show the EDS profiles of the Hydrogen coatings cross section after 240 hours under the static corrosion test. It can be seen that there are no significant penetrations on D-1005 coatings, whereas C-6119 shows some localized penetrations.

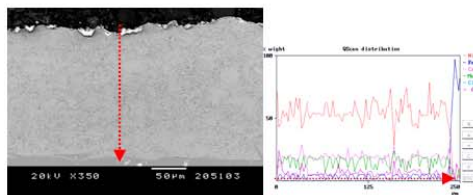


Figure 6 a. EDS profile of D-1005

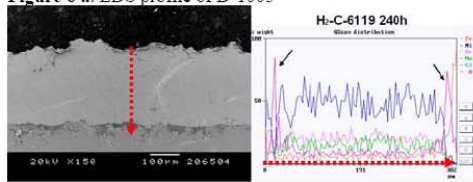


Figure 6 b. EDS profile of C-6119

Conclusions

- Non porous and less oxidized coatings has been attained by HVOF Thermal Spray optimized by Online monitoring techniques
- Hydrogen give at the sprayed powder more velocity and less temperature than Propylene
- HVOF coatings have good properties to protect steel exchanger pipes against the corrosion process due to the eutectic salt mixtures.
- The density of defects does not show big difference between all coatings, only in the C-6119 Hydrogen that show a higher defect concentration confirmed by the Salt Fog and Static Corrosion test.
- XRD shows NiO signals in all the studied coatings and different Iron oxides depending on the Fe amount on the feedstock composition.
- The best behaviors have been obtained by D-1005 sprayed by Hydrogen and C-6119 by Propylene.

Acknowledgments

M. Torrell would like to thank the Thermal Spray Center (University of Barcelona) as well as the Generalitat of Catalunya for the project 2001 SGR 00145 and the Ministerio de Educación y Ciencia for the project MAT2000-0418-P4-03.

Bibliography

- ¹ Bani P. Mohanty and David A. Shores, *Corrosion Science* 46, 12, (2004) 2893-2907.
- ² Y. S. Li, M. Spiegel et al. , *Material Chemistry and Physics* 93 (2005) 217-223.
- ³ A. Ruh, M. Spiegel. , *Corrosion Science* 48 (2006) 679-695.
- ⁴ V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, J.Nuting. "High velocity oxy-fuel spraying". Maney Publishing, Leeds, UK (2004). ISBN:1-902-653-72-6
- ⁵ Pawlowski, "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings". Jonh Wiley & Sons, New York, NY, (1995)

