



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

ANNEX I

La projecció tèrmica i Sistemes d'optimització

La projecció tèrmica es defineix com una tècnica per a generar recobriments mitjançant l'aportació d'energia cinètica i tèrmica al material. Aquests recobriments milloren les propietats superficials de les peces que es recobreixen mitjançant un procés econòmic que genera peces d'un alt valor afegit; ja que permet la millora de les propietats en servei de la peça tractada utilitzant només una capa superficial del material que les posseeix, minimitzant així la inversió ^[1-4]. Sota aquesta definició s'engloben diferents tècniques que s'agrupen de la següent manera:

- Projecció tèrmica de flama oxiacetilènica (FS)
- Projecció tèrmica de Plasma atmosfèric (APS)
- Projecció tèrmica de alta velocitat (HVOF)
- Projecció tèrmica per arc elèctric (EA)

Durant la present investigació s'ha utilitzat bàsicament la projecció tèrmica d'alta velocitat (HVOF). La tècnica de HVOF és una tecnologia emergent però extensament utilitzada ja industrialment degut a la seva versatilitat i viabilitat econòmica ^[5]. S'utilitza majoritàriament per a l'aplicació de recobriments resistents a processos d'erosió, corrosió i desgast ^[6]. Si s'avalua les necessitats de l'aplicació de recobriments en una planta incineradora se'n destaca una baixa porositat, baixa oxidació, bona adherència i espessors relativament importants ^[6-8]. Tots aquests paràmetres mostren importants millores per HVOF en relació a la resta de tècniques, tal i com mostra la gràfica de la figura A.1

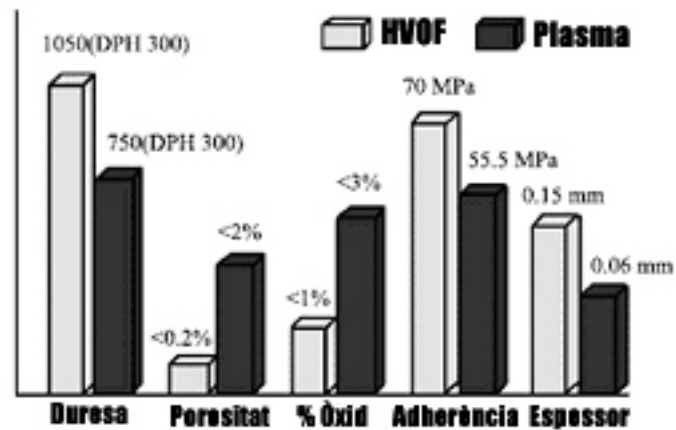


Fig. A.1 Comparació entre les propietats obtingudes entre la projecció HVOF i APS

La projecció tèrmica d'alta velocitat HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) està basada en la reacció entre un gas combustible i un gas comburent. La característica principal d'aquesta tècnica és l'elevada velocitat que és capaç de donar a les partícules. Els valors en els que es treballen per HVOF van de velocitats entre els 450 i 800 m/s i temperatures entre 1700 i 2100 °C [9, 10].

Es possible la utilització de diferents gasos combustibles com l'acetilè, querosè, propà, propilè, hidrogen [11, 12]. S'han utilitzat per a aquest estudi el Propilè i l'Hidrogen. Mentre que el comburent és en tots els casos el Oxigen. Els recobriments HVOF presenten molt baixa porositat, elevada duresa, resistència a la abrasió, resistència al desgast, elevada resistència a la corrosió a temperatura, alts valors d'adherència amb el substrat, així com amplíssim rang de materials i formes compatibles com a substrat. Aquesta versatilitat, de la que gaudeixen poques tècniques per a generar recobriments, permet l'obtenció del recobriments en taller o bé la possibilitat de portar a terme la projecció directament en planta [6].

Els equips de HVOF utilitzats per a la obtenció dels recobriments han estat diferents segons els gasos i el tipus de material d'aportació. Els diferents comportaments de cada un dels combustibles porta a que els dissenys de les

pistoles siguin diferents segons els gasos a utilitzar. Utilitzant Hidrogen com a combustible s'ha emprat la pistola de pols Diamond Jet Hybrid DJH-26000 de Sulzer Metco. En el cas del propilè com a gas portador s'ha utilitzat la homologa a l'anterior, la DJH-2700, i una High velocity technology HVT en el cas dels materials projectats a partir de fil. Tots aquests equips es componen, a part de la pistola de projecció, d'una consola de control, una font d'alimentació, reguladors de cabals de gasos, tolves volumètriques d'alimentació i un complex sistema de refrigeració per aigua que mantén la zona de reacció i tractament de la pistola a uns 25-30°C.

L'alimentació de la matèria primera ha estat axial en el cas de les pistoles de pols i longitudinal per les matèries primeres que es presentaven en forma de fil. La reacció de combustió entre els gasos té lloc a l'interior de la pistola de projecció. Aquí és on arriben els gasos a pressió, reaccionen i transfereixen el calor al material, alimentat en forma de fil o pols. S'utilitza Nitrogen com a gas portador en els casos de projecció de pols. La pistola de projecció serà dirigida mitjançant un robot programable, per tal d'aplicar el material sobre la superfície a recobrir en les direccions òptimes i amb la màxima seguretat. En casos de projecció en planta o peces de morfologies molt determinades existeix la possibilitat de la projecció manual.

En l'esquema de la figura A.2 s'observen les diferents parts de la pistola de projecció, així com les zones d'alimentació tant dels gasos com del material com les zones on es produeix la combustió i expulsió del material ja en estat fos o semifós.

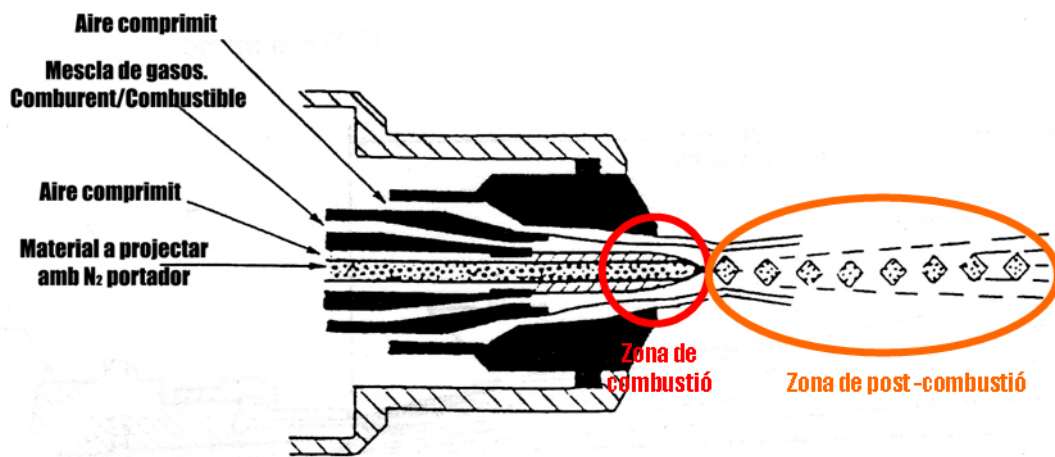
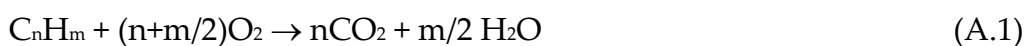


Fig. A.2 Esquema d'una pistola de projecció i les diferents parts que la conformen.

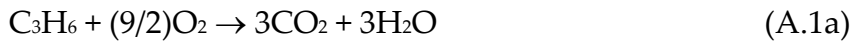
El disseny dels equips de HVOF està pensat per a produir una deflagració en el moment de la reacció, és a dir que la zona on es produeix la reacció o “ona de combustió” es desplaça a velocitats subsòniques. També es pot donar, segons les condicions utilitzades per la projecció, altres fenòmens com la detonació (velocitats supersòniques) o explosió (no es crea ona de combustió).

En les pistoles de HVOF es distingeixen clarament dues zones de reacció que es poden també observar en la figura 2.8. La cambra de combustió és on s'esdevé la deflagració i expansió dels gasos. L'injecció d'aire comprimit en aquest punt evita temps de residència massa llargs del material en la cambra de combustió, però cal tenir-lo en compte en la estequiometria de la reacció. La zona de combustió està localitzada en la cambra i és on els gasos obtenen l'energia pel tractament tèrmic i la cessió d'energia cinètica a la pols, i la zona de postcombustió que té lloc en el canó de la pistola i és on tenen lloc aquestes transferències energètiques.

La reacció emprada pels càlculs teòrics sobre el que succeeix en la combustió és la següent (A.1):



que expressada pels gasos utilitzats porta a obtenir (A.1a) i (A.1b):



Aquestes dues reaccions i concretament l'estequiometria entre l'oxigen i el gas combustible determinarà els cabals de gasos utilitzats per aconseguir donar les temperatures i velocitats adequades per a cada tipus de recobriment que es requereix^[13]. Experimentalment la reacció no és mai 100% estequiomètrica, així que si es treballa en la proporció per sota de l'estequiometria de la reacció i es pot donar lloc a productes com CO, OH, H₂, O, etc...

La part del canó està dissenyada en forma de doble con per tal de proporcionar una major velocitat y homogeneïtat en l'intercanvi energètic, tant cinètic com tèrmic, amb les partícules. Aquesta zona, anomenada "zona de postcombustió", és on els gasos donen a les partícules la velocitat supersònica que dona nom a la projecció tèrmica d'alta velocitat (HVOF). La diferència de pressions entre els gasos i la pressió atmosfèrica exterior produeix l'efecte característic de les ones de Match en forma de diamant a l'interior de la flama, es tracta d'una morfologia de la flama que es produeix per les successives compressions i depressions que pateix el gas de la flama. Aquesta morfologia molt característica de la HVOF s'observa en la figura 2.9 en una fotografia de la flama, mentre que l'esquema inferior indica els punts de compressió (zones lluminoses en la imatge) i descompressió (zones fosques en la imatge) responsables del fenomen ^[14]. Aquest fenomen va desapareixent al llarg de la flama ja que les pressions dels gasos i de l'atmosfera es van igualant ^[15].

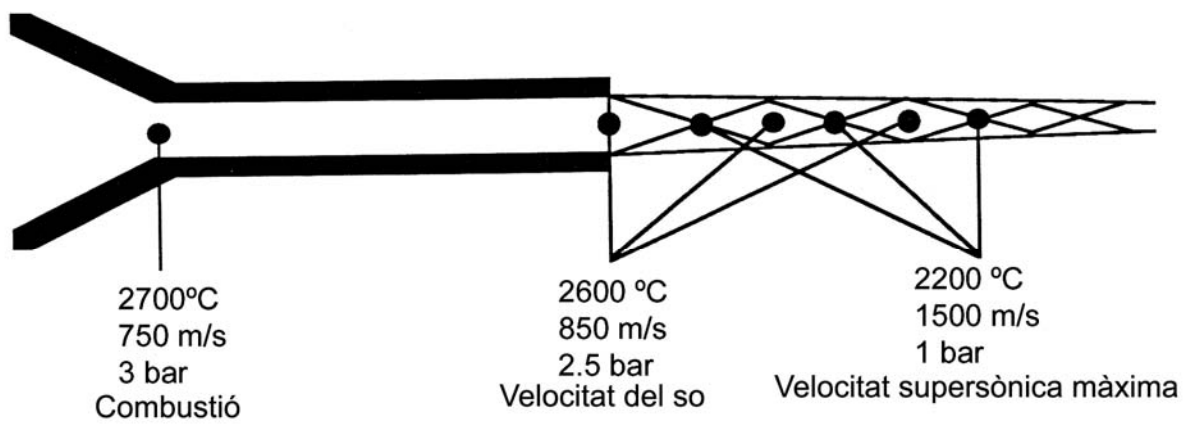
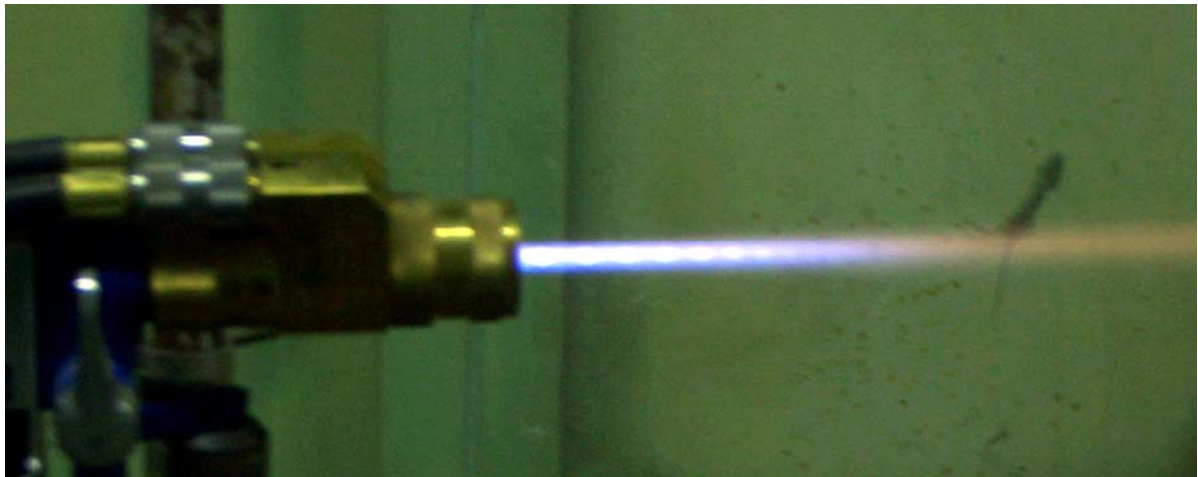


Fig. A.3. Imatge de la flama amb les característiques ones de Match i esquema de les mateixes [14, 16].

Per obtenir un comportament òptim dels recobriments en servei és tant important la composició d'aquests com la forma en que han estat produïts. És per això que en els processos de projecció tèrmica cal un procés d'optimització de les condicions d'aplicació. L'objectiu és obtenir les millors prestacions dels millors materials mitjançant les tècniques més innovadores. Amb aquesta finalitat com a un dels primers objectius de l'estudi, s'han utilitzat diferents sistemes d'optimització dels recobriments obtinguts.

Cada material a projectar mostra temperatures de fusió, morfologies i mides totalment diferents. Aquestes diferents característiques fan que sigui necessari optimitzar cada un dels materials abans de recobrir les peces definitives. D'aquesta manera s'obtenen els recobriments amb les millors estructures, evitant la possible descomposició del material o un baixa proporció de material fos que arriba a la superfície a recobrir. Tots aquests fenòmens dependran del nivell i moment d'escalfament de les partícules, la transferència de calor que existeixi entre el material i la flama així com el temps de residència en que tindrà lloc la interacció. Aquest conjunt de factors es denominen la història tèrmica de la partícula que determinarà la estructura i morfologia del recobriment obtingut i per tant, les propietats que mostrarà al ser aplicat en servei. En la figura A.4 es mostra l'esquema d'un recobriment de projecció tèrmica amb tots els defectes i particularitats que s'hi poden presentar, en major o menor grau, segons les condicions de projecció utilitzades.

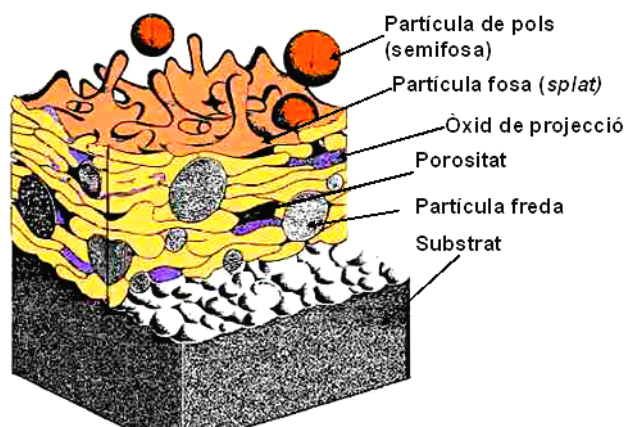


Fig A.4 Estructura d'un recobriments de projecció tèrmica.

S'ha utilitzat des del mètode purament experimental fins a l'aplicació de les últimes tecnologies d'observació *on-line* passant per les simulacions matemàtiques teòriques, intentant en tot moment la interconnexió entre ells. Existeixen dues maneres d'optimitzar aquests factors, per tal d'obtenir recobriments amb estructures òptimes que portaran a millorar-ne la funció i augmentar-ne la vida en servei. El mètode científic tradicional porta a canviar totes aquelles variables que es controlen seguint paràmetres experimentals, i coneixent les reaccions que s'esdevenen i el seu efecte sobre el sistema. Es realitzen projeccions sota diferents proporcions de combustible i comburent a diferents distàncies entre la mostra i el canó de la pistola, és el que s'anomena "roda de projecció". Es tracta de projectar el material sobre un conjunt de mostres col·locades a diferents distàncies (un rang d'uns 40 cm) sota unes condicions de proporció de gasos determinades. La imatge A.5 mostra una "roda de distàncies" durant un procés d'optimització de condicions de projecció.

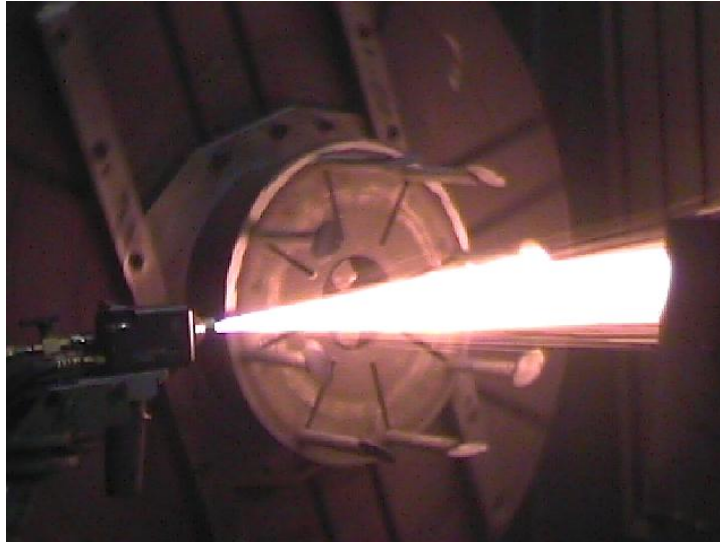


Fig. A.5 Projectió a diferents distàncies durant un procés de optimització.

Les mostres obtingudes són observades mitjançant tècniques microscòpiques amb les que la seva estructura és avaluada. Finalment es troba una distancia i una proporció de gasos òptima valida pel material tractat. En el cas que s'utilitzin materials de partida comercials, s'inicia el procés a partir de les condicions recomanades pel fabricant. Una manera de quantificar l'eficàcia que es té en cada una de les distàncies és per la massa de pols adherida a la peça. D'aquesta manera es pesen les mostres abans i després del procés de projecció. S'agafa com a referència la distancia mitjana o recomanada i es compara la quantitat de material adherit, corregint mitjançant l'equació A.2 que reajusta les diferents velocitats angulars, les diferències de temps d'exposició al feix de la pistola.

$$M_{\text{corr}} = M_{\text{real}} \cdot r^{\text{ref}} / r^i \quad (\text{A.2})$$

Majors quantitats de material adherit indica una major eficiència per tant que les partícules han arribat a la superfície de la peça en les millors condicions per generar el recobriment. En els casos en que es busquen característiques concretes del material, cal fer sempre una avaluació microscòpica per estudiar l'estructura del material.

El mètode experimental necessita d'una base teòrica basada en models de simulació, com és el cas dels estudis de McBrida [17] o Sobolev [18], que permeten ajustar perfils de temperatura i velocitat, segons la relació de combustible-comburent a la que s'està treballant. Altres estudis com els mostrats en les gràfiques mostrades en la fig A.6 mostren relacions, per a diferents mides mitjanes de partícula, entre la velocitat i la temperatura amb la distancia de projecció, així com la dependència de la temperatura de flama amb la relació de gasos utilitzada.

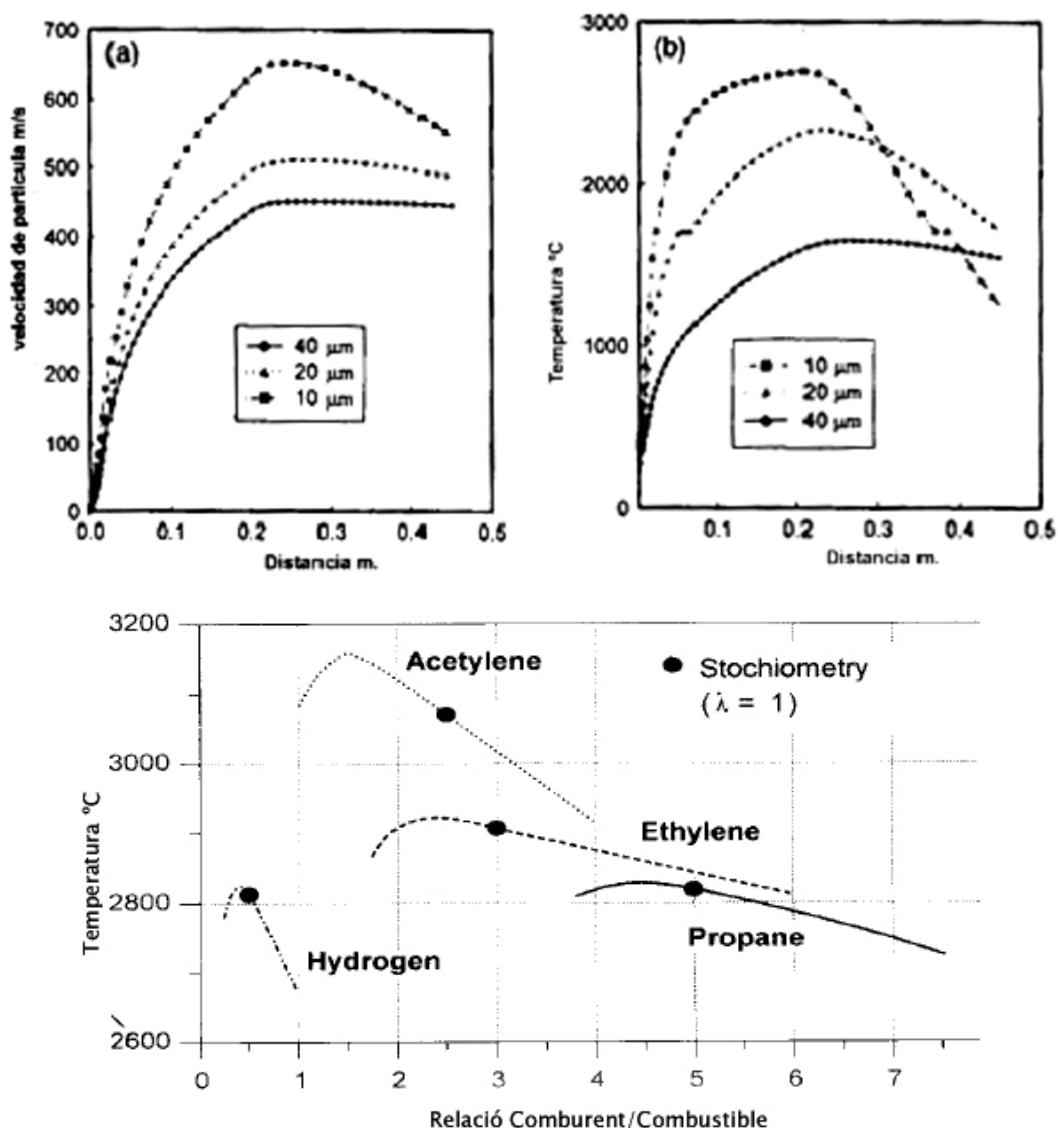


Fig A.6 Perfils de velocitat (a) i temperatura (b) segons McBrida i temperatures de flama.

Les aproximacions teòriques utilitzades tenen validesa quan es pretén predir, de forma general, les diferències que s'esdevindran a l'interior de diferents tipus de flama. Amb l'objectiu d'obtenir valors reals del que succeeix en la flama, s'han desenvolupat en els últims 20 anys els anomenats sistemes *on-line monitoring* (Control en línia), nom que fa referència a la visualització en temps real mitjançant una càmera d'alta resolució. És a dir, utilitzant sistemes de control en temps real, es poden obtenir dades de velocitat i temperatura dins del feix de partícules calentes provinents del canó. En aquest estudi s'ha utilitzat un equip de "Spray-Watch," que utilitza una càmera o sensor CCD Sensicam SVGA (PCO Kelehim) amb una resolució de 1024x1024 píxels que extreu la informació mitjançant imatges digitals obtingudes per un sistema òptic. Un cop es focalitza la càmera al feix de projecció, permet obtenir un registre continu de varies propietats de les partícules amb una certa estadística que les fa fiables. Els paràmetres que permet controlar són, a part de la temperatura, la velocitat i el flux de partícules, el volum del feix i la posició i angle d'aquest. Aquest sensor es connecta mitjançant fibra òptica a una computadora, que processa les dades, i en fa representacions en temps real.

La base de la mesura de la temperatura de les partícules és la seva emissió a certa longitud d'ona electromagnètica, la distribució i intensitat de la qual depenen directament de la temperatura a la que es troben. Aquest sistema es basa en la pirometria de dos colors ^[19], es a dir la càmera té un filtre de dues franges a certes longituds d'ona (680 i 870 nm) amb les quals mesura la temperatura del material, és l'anomenat càlcul per temperatura de color. Aquest model de càlcul està limitat a temperatures entre 1000 i 4000°C. Caldria l'aportació de longituds d'ona externes per a mesures fora d'aquests rangs.

El càlcul de la velocitat està basat en un principi més senzill, el paràmetre utilitzat per a la mesura de la velocitat de partícula dins el feix és el temps de vol d'aquesta dins el feix. El volum de feix analitzat pel sensor és conegut, per

tant és coneguda la distància que recorre la partícula mentre es detectada. La presa de mesura és d'aquest mateix ordre i la distància recorreguda es transforma en un nombre concret de *pixels* en la pantalla. Amb aquesta relació s'obté de forma directa la velocitat de la partícula. La resolució es troba entre 0,1 i 5 m/s en un rang de velocitats que pot arribar als 2000m/s. En la figura A.7 s'observa un esquema del muntatge per a la monitorització on-line del procés de projecció.

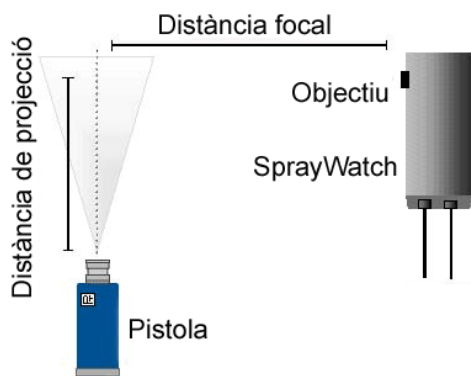


Fig A.7. Muntatge i paràmetres bàsics del "Spray-Watch"

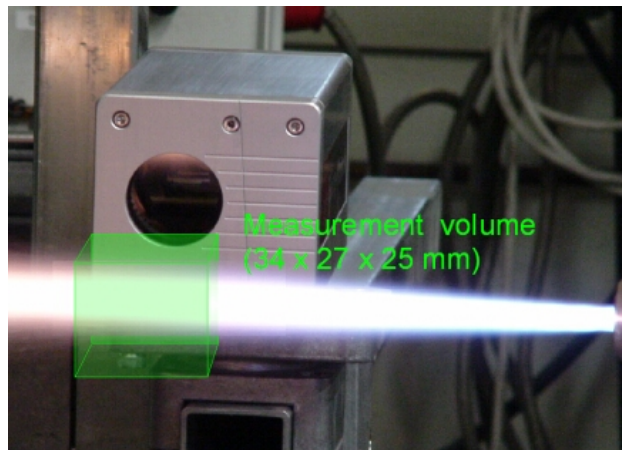


Fig. A.8 Volum de mesura del sistema "Spray-Watch"

En la figura A.8 es mostra una imatge de l'objectiu, el feix de partícules i el volum analitzat d'aquestes. Aquest volum de mesura és ajustable i es situa en la distància de la pistola a la qual se situarà la peça a recobrir, per tal de reproduir i estudiar l'estat de les partícules quan arribin a impactar sobre la superfície per tal de generar el recobriment.

Un dels avantatges enfront els sistemes òptics tradicionals ve donat pel funcionament per milers de petits fotodetectors o píxels enlloc d'un o dos fotodetectors que engloben un volum molt petit de mesura. Una altra de les avantatges d'aquest sistema és que no cal ser recalibrat degut a que utilitza un únic detector per a les dues longituds d'ona analitzades, aquest pateix les mateixes desviacions per ambdues mesures i per tant queden compensades.

L'objectiu de la utilització del "*Spray-Watch*" en l'obtenció i optimització dels recobriments estudiats queda justificada per la cerca d'una màxima reproduïbilitat de les estructures obtingudes. A la vegada que s'assegura la qualitat d'aquest gràcies al control dels paràmetres, com són la velocitat i la temperatura, directament responsables del que està succeint en el procés de projecció. El desenvolupament i optimització dels recobriments es fa més efectiu i reproduïble amb la utilització dels sistemes de control de partícules en vol, reduint-ne sensiblement els temps i el material utilitzat.

D'aquesta manera es pretén trobar el material i les condicions ideals per a projectar-lo sobre els TIC d'una planta IRSU.

Bibliografia Annex I

- ¹ D. Zhang et al. "Microstructure formation and corrosion behaviour in HVOF-sprayed Inconel 625 coatings". *Materials science and engineering*. A344 (2003) 45-56.
- ² K. Yamada et al. "Hot corrosion behaviour of boiler tube materials in refuse incineration environment". *Vacuum* 65 (2002) 533-540.
- ³ Y.S. Li et al. "Accelerated corrosion of pure Fe, Ni, Cr and several Fe- based alloys alloys induced by ZnCl₂-KCl at 450 °C in oxidizing environment". *Materials science and engineering*. A345 (2003) 64-71.
- ⁴ V. Shankar, K. Bhanu Sankara Rao, S.L. Mannan. "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy" *Journal of Nuclear Materials* 288 (2001) 22-232.
- ⁵ R.A. Mahesh, R. Jayaganthan, S. Prakash " Oxidation behaviour og HOF sprayed Ni-5Al coatings deposited on Ni and Fe- based superalloys under cyclic condition". *Materials Science & Engineering*. In press (2007).
- ⁶ T.S. Sidhu, R.D. Agrawal, S. Prakash. "Hot corrosion of some superalloys and role of high-velocity oxy-fuel spray coaings-a review". *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 441-446.
- ⁷ J.C. Tan, L. Looney, M.S.J. Hashmi. " Component repair using HVOF thermal spraying". *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999) 203.
- ⁸ M.M. Helali, M.S.J. Hashmi "A Comparative study of plasma spraying and High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Thermal Spraying". *Proc. of the 10th Conference of the Irish Manufacturing Committee (IMC 10), Irish Manufacturing Committee (1992) 377-387*
- ⁹ V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, J.Nuting. "High velocity oxy-fuel spraying". *Maney Publishing, Leeds, UK (2004)*.
- ¹⁰ P.Heinrich "Thermal spraying facts ans state-of-the-art". *Sonderdruck 10/92, Line AG, Hoellriegelskreuth, Alemania, (1992)*.

¹¹ Pawlowski, "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings". John Wiley & Sons, New York, NY, (1995).

¹² V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, J. Nutting, "High velocity oxy-fuel spraying", W.S. Maney and Son Ltd., Leeds, UK, (2004).

¹³ V. Gourlaouen E. Verna, J. Sattouet. "Comparison of different fuel gases in HVOF". ASM international I. USA (1998) ISBN: 08770-659-8.

¹⁴ "Theorie de la projection a la flame supersonique" Sulzer-Metc, Villefontaine, França (1990).

¹⁵ M.L. Torpe, H.J. Richler. "A pragmatic analysis and comparison of the HVOF process". Proceedings of 13th ITSC. Orlando, Florida (1992) 137.

¹⁶ <http://www5.ocn.ne.jp>

¹⁷ P. McBride. "Engineering thesis. University of Nottingham, 1998.

¹⁸ V.Sobolev, J.M. Guilemany, J.C. Garnier, J.A. Calero. "Modelling of particle movement and thermal behaviour during high velocity oxy-fuel spraying". Surface & Coatings Technology 63 (1994) 181-187.

¹⁹ J. Vattulainen, E. Hämmäläinen, R. Hermberg, P. Vuoristo, T.Mäntylä. "Novel Method for in-flight particle temperature and velocity measurement in plasma spraying using a single CCD camera" Journal of Thermal Spray Technology 10(1) (2001) 94-104.

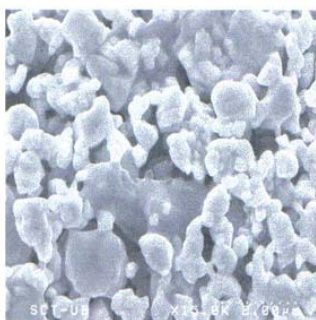
ANNEX II



La UE posa en marxa una pauta de treball per a plantes incineradores desenvolupada pel Centre de Projecció Tèrmica de la UB

Barcelona, (06/11/2007).-

La Unió Europea, mitjançant la xarxa Performance, Reliability and Emissions Reduction in Waste Incinerators (PREWIN), ha acceptat una proposta de treball en el sector de les plantes incineradores desenvolupada pel Centre de Projecció Tèrmica (CPT), amb seu a la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona. L'àmbit d'aplicació d'aquesta directriu, iniciada durant el 2007, són les instal·lacions de les plantes incineradores de residus sòlids urbans de la Unió Europea.



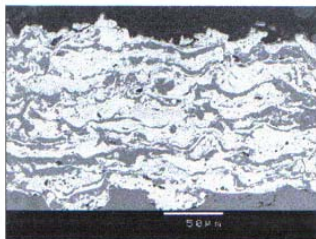
Aquest projecte, encapçalat pels investigadors del CPT, Joan-Ramon Miguel i Josep M. Guilemany, del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, es va posar en marxa el 2002 per encàrrec de la xarxa PREWIN, una entitat que depèn de l'Institut de l'Energia de la Unió Europea i que dóna suport al sector de les plantes incineradores per promoure'n un ús més efectiu.

El treball desenvolupat pel CPT estableix els paràmetres òptims per dur a terme la protecció de les plantes incineradores que utilitzen la tecnologia de projecció tèrmica. L'objectiu és ajudar als operadors de planta i a les empreses dedicades a la projecció tèrmica en l'obtenció de capes que protegeixin adequadament els components de la caldera incineradora per evitar la corrosió i l'erosió. La proposta de treball defineix les condicions per a la preparació de superfícies i estableix criteris i procediments d'aplicació i manteniment del recobriments al llarg de la seva durada.



La tecnologia de projecció tèrmica està constituïda per un conjunt de tècniques de recobriments de superfícies amb les quals s'aconsegueix donar al material de revestiment l'energia tèrmica i la velocitat suficient per tal que formi una coberta compacta amb les característiques desitjades. Les seves aplicacions abasten diversos sectors com ara l'enginyeria civil, automoció, enginyeria naval, energia i carburants, alimentació, entre d'altres.

El CPT, que va obtenir el Premi Ciutat de Barcelona 2005 en la categoria d'Investigació Tecnològica, té per objectiu investigar nous recobriments, fomentar la innovació tecnològica, treballar amb una àmplia gamma de materials mitjançant l'ús d'aquesta tècnica, potenciar la difusió i l'assessorament tecnològic i col·laborar amb el món de la indústria per assolir un grau més elevat de competitivitat i obtenir productes i serveis de qualitat.



Per ampliar-ne la informació, consulteu:

Centre de Projecció Tèrmica (CPT): www.cptub.com

Xarxa PREWIN: <http://prewin.jrc.nl>

Peu de foto: *primera imatge de la pols abans de sotmetre-la al procés de projecció tèrmica. Segona imatge del feix de pols i la darrera, recobriments realitzats amb aquesta tècnica.*