

# Caratterizzazione microstrutturale ed elettrochimica di rivestimenti per applicazioni in campo energetico

A. Lanzutti, A. Bertolozzi, E. Marin, M. Lekka, M. Mangan, M. Salemi, L. Fedrizzi

*Il miglioramento delle prestazioni dei rivestimenti spessi nel campo energetico è di notevole importanza in quanto le tecnologie attualmente a disposizione sono molto costose e presentano problemi di diversa natura, principalmente nel campo della resistenza alla corrosione. Il materiale di substrato scelto è un acciaio ASTM 387 grado 22, su cui saranno depositati rivestimenti in Nichel chimico, riparti metallici o cermet depositati con tecnologia HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) e rivestimenti ceramici depositati con tecnica APS (Arc Plasma Spray). I sistemi rivestiti sono composti da: substrato + rivestimento, substrato + interlayer + rivestimento. Alcuni di questi sistemi sono stati sigillati con resina epossidica.*

*Le varie combinazioni di rivestimenti sono state caratterizzate tramite microscopia ottica, misure di microdurezza e analisi SEM con sonda EDXS, per studiare microstruttura e composizione chimica. Per testare il comportamento a corrosione dei rivestimenti sono state eseguite misure di polarizzazione potenziodinamica in soluzione simulante un ambiente simile a quello delle centrali geotermiche. I risultati hanno messo in evidenza un effetto barriera, fornito dai rivestimenti studiati in questo lavoro.*

## PAROLE CHIAVE:

acciaio, corrosione, elettrochimica, energia

## INTRODUZIONE

In questa esperienza si vuole trovare un'alternativa allo stato dell'arte attuale in merito ai rivestimenti applicati nelle condotte per il trasporto di fluidi vettori nelle centrali geotermiche ovvero il riporto saldato in stellite 6 su riporto saldato in acciaio inossidabile 309. Per risolvere tale problema ci si è indirizzati verso i rivestimenti thermal spray che sono usati estensivamente in vari campi tecnologici per le loro doti di resistenza all'usura, erosione e buona resistenza a corrosione. Le tecniche di deposizione quali HVOF sono tra le migliori in quanto spruzzano delle polveri di materiale, generalmente non puramente ceramico, ad alte velocità e basse temperature, se confrontate con gli altri metodi. Questa tecnica richiede altresì una minima preparazione superficiale e può essere applicata direttamente sull'oggetto da rivestire. La tecnica APS lavora ad alte temperature di deposizione ma a basse velocità di spruzzatura. E' da dire che minore è la temperatura di deposizione del rivestimento e minore sarà la probabilità di alterare termicamente la superficie del materiale base.

I rivestimenti in Ni chimico sono stati utilizzati in quanto previsti dalla normativa di riferimento (API) per componenti meccanici applicati nel campo energetico.

In particolare il rivestimento Ni-P ha elevate doti di barriera chimica e resistenza ad usura [1-3] in molti ambienti corrosivi.

I rivestimenti cermet e le loro proprietà corrosive e tribologiche sono state analizzate da un ampio numero di pubblicazioni

scientifiche [4-12]. In questo caso vengono considerate anche combinazioni di rivestimenti cermet (WC Co Cr) con interlayer di Ni chimico e con presenza di sigillante.

Il rivestimento in NiCr presenta buone proprietà barriera sia a caldo [13] che a freddo [1-2, 6-7, 14-17]. Questo rivestimento viene utilizzato come interlayer in molte applicazioni per la sua capacità di essere un buon aggrappante per rivestimenti top coating ceramici [16-17].

Il rivestimento thermal spray in stellite 6 è stato preso in considerazione in questo lavoro per copiare lo stato dell'arte attuale ma depositandolo con un metodo alternativo al rivestimento saldato [13-24]. I rivestimenti ceramici quali l'allumina e la cromia sono stati scelti per la loro alta durezza, abbinata, per la cromia, ad una buona resistenza a corrosione [15-17].

Il target è quello di testare a corrosione tutte queste tipologie di rivestimento in ambienti simulanti le condense dei fluidi provenienti dalle centrali geotermiche, con lo scopo di poter scegliere il rivestimento più idoneo a sostituire lo stato dell'arte attuale nel campo del trasporto dei fluidi vettori (tubi, valvole) riferiti alle centrali geotermiche.

Le prove sono state riferite all'acciaio nudo che, come riconosciuto dalla norma ASTM387, non ha buone proprietà di resistenza a corrosione.

## PROCEDURE SPERIMENTALI

I rivestimenti analizzati in questa esperienza sono stati depositati con: tecnica thermal spray (HVOF= High Velocità Oxygen Fuel o APS= arc plasma spray) e mediante nichelatura chimica. Il materiale di base è un acciaio alto resistente al creep ASTM 387 grade 22 (vedi tabella 1).

La lega è stata rivestita con 1 o 2 coating, secondo la combinazione in tabella 2.

I campioni sono piastre di dimensione 10 cm x 7 cm. Tutti i pro-

A. Lanzutti, E. Marin, M. Lekka, M. Mangan, L. Fedrizzi  
Università degli studi di Udine, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Via Cotonificio 108, 33100 Udine Italia

A. Bertolozzi, M. Salemi  
Friulco s.p.a., Via Cadorna 66, 33040 Povoletto (Ud) Italia

C	Si	Mn	Cr	Mo	Fe
0,11%	0,31%	0,5%	2,25%	0,9%	Bal.

**TAB. 1** *Composizione chimica acciaio ASTM 387 grado 22 (wt%).*

*ASTM gr.22 steel chemical composition (wt%).*

Rivestimenti metallici	Rivestimenti cermet	Rivestimenti ceramici
ASTM 387 + Stellite-6	ASTM 387 + WCCoCr sigillato e non	ASTM 387 + NiCr + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sigillato e non
ASTM 387 + Nichel chimico	ASTM 387 + Nichel chimico + WCCoCr	ASTM 387 + Nichel chimico + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sigillato e non

**TAB. 2** *Campioni analizzati.*

*Analyzed Samples.*

vini sono stati caratterizzati morfologicamente con microscopia ottica ed a scansione elettronica (SEM), meccanicamente con prove di microdurezza, chimicamente con analisi EDXS e a corrosione mediante curve di polarizzazione potenziodinamica. La caratterizzazione morfologica ha permesso di determinare, con software di analisi dell'immagine, il grado di porosità e lo spessore medio del riporto, oltre alla possibile presenza di cricche o difetti.

Le prove di microdurezza hanno permesso di verificare la qualità del riporto, confrontando i dati sperimentali con i dati presenti in letteratura.

L'analisi chimica ha permesso di individuare eventuali impurezze presenti nel rivestimento, oltre che verificare la conformità della composizione chimica del riporto.

Le prove di corrosione, mediante potenziostato, sono state eseguite in un ambiente chimico simulante la composizione delle condense presenti nelle teste di pozzo delle centrali geotermiche. La soluzione chimica è stata caricata con solfuri e cloruri per aumentare l'aggressività dell'ambiente. Le specie chimiche introdotte e le quantità per litro sono qui elencate:

- Na<sub>2</sub>S \* 9H<sub>2</sub>O (200ppm);
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (200ppm);
- NaCl (200ppm).

Le prove di corrosione sono state eseguite per evidenziare possibili effetti barriera dei rivestimenti nei confronti dell'acciaio base. I test corrosivi sono stati eseguiti su aree di 3,8 cm<sup>2</sup>. Per le prove di corrosione è stata utilizzata una cella elettrochimica a tre elettrodi di cui il contro elettrodo era costituito da un filo in Pt e l'elettrodo di riferimento era del tipo Ag/AgCl. La velocità di scansione del potenziale era fissata a 0,2mV/sec. La prova è stata eseguita dopo la stabilizzazione dell'OCP. Il punto di partenza per l'acquisizione punti è stato fissato a -0.9V vs Ag/AgCl e il fine prova è stato fissato al raggiungimento di correnti anodiche di 1 mA, tranne per il campione in acciaio nudo, o 1,5V vs Ag/AgCl. I test sono avvenuti a T ambiente.

Sono state eseguite 3 curve di polarizzazione per ogni campione allo scopo di verificare la ripetibilità del dato ottenuto.

## RISULTATI E DISCUSSIONE.

### Acciaio (substrato non rivestito)

Il materiale base è stato sottoposto ad un attacco metallografico

per evidenziarne la microstruttura che presenta una matrice ferritica con carburi dispersi, vedi Fig. 1.

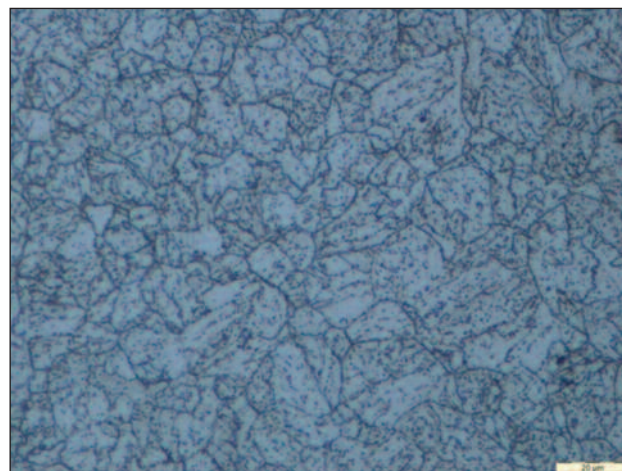
La curva di polarizzazione in Fig. 2 presenta un potenziale di libera corrosione pari a -0,68 V, rispetto al riferimento Ag/AgCl, con una densità di corrente di libera corrosione pari a circa 10<sup>-5</sup> A cm<sup>-2</sup>. La curva anodica presenta il tipico andamento di un metallo attivo.

I dati ricavati per il substrato non rivestito saranno utilizzati come riferimento per il confronto dei dati relativi ai sistemi acciaio + rivestimento/i.

### Rivestimento in Nichel chimico

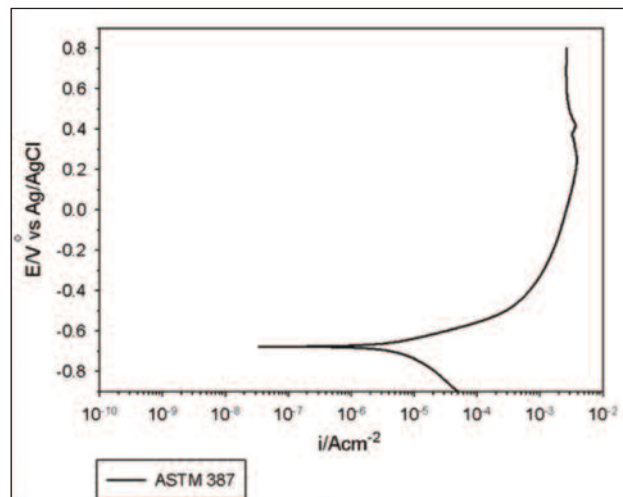
Il rivestimento in Ni chimico è stato trattato termicamente a 300°C per aumentarne le caratteristiche meccaniche. Essendo un riporto ottenuto per diretta immersione nel bagno di deposizione la porosità residua è tipicamente pressoché assente, come si può vedere dalla Fig. 3. Il rivestimento presenta uno spessore uniforme con valore medio di circa 65µm. La durezza media rilevata è pari a 1011 HV<sub>0,3</sub>, mentre la composizione chimica rilevata con sonda EDXS è espressa in Tabella 3.

La presenza di alluminio è probabilmente riconducibile al processo di sabbiatura cui è stato sottoposto il campione prima di esser rivestito. Nell'immagine SEM in figura sono infatti visibili



**FIG. 1** *Microstruttura acciaio ASTM 387 grado 22 attacco acido Nital 4.*

*ASTM gr.22 steel microstructure. Nital 4 etched.*



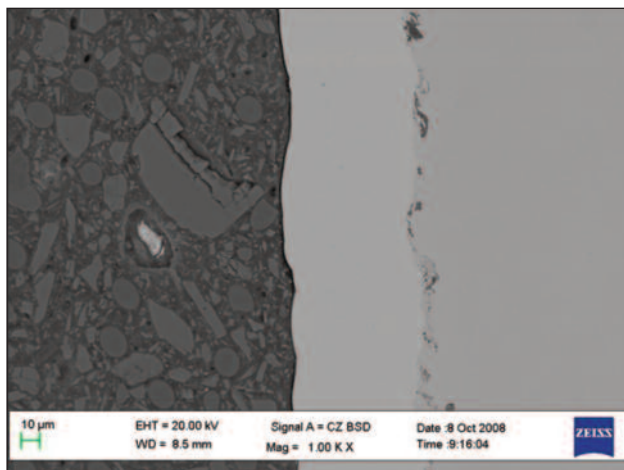
**FIG. 2** *Curva di polarizzazione sull'acciaio nudo.*

*Polarization curve on ASTM gr. 22 steel.*

Ni	P	C	Al
Bal.	11,3%	0,6%	0,6%

**TAB. 3** *Composizione chimica in peso rilevata al SEM EDXS del rivestimento Ni chimico.*

*Ni-P coating chemical composition acquired by SEM+EDXS (wt%).*



**FIG. 3** *Immagine SEM BSD (back scattered) rivestimento Ni chimico.*

*Microstructure Ni-P coating SEM micrograph.*

i granelli di sabbia inglobata e inquinata con alluminio (punti neri nell'interfaccia acciaio rivestimento).

La curva di polarizzazione relativa al rivestimento con Ni chimico è riportata in Fig. 4 e confrontata con la curva dell'acciaio nudo. Il potenziale di libera corrosione è pari a -0,2 V rispetto all'elettrodo di riferimento in Ag/AgCl, con densità di corrente di libera corrosione pari a  $8 \cdot 10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup>. Si osserva che il rivestimento in Ni chimico protegge l'acciaio da corrosione in quanto presenta correnti anodiche minori rispetto alla curva dell'acciaio nudo. Si evidenzia, inoltre, un campo di passività fino a 0,1 V, con una densità di corrente pari a  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>.

#### Rivestimento in WC Co Cr

Questo rivestimento è stato depositato con tecnica HVOF. In questo lavoro è stato realizzato in diverse varianti, ovvero acciaio più riporto in WC Co Cr o acciaio con riporto in WC Co Cr ed interlayer di Ni chimico. E' stato fatto un test anche su materiale rivestito con WC Co Cr e poi sigillato con resina epossidica. Quest'ultimo rivestimento, non ha applicazione nel campo geotermico in quanto le temperature in esercizio sono più elevate del punto di stabilità termica della resina.

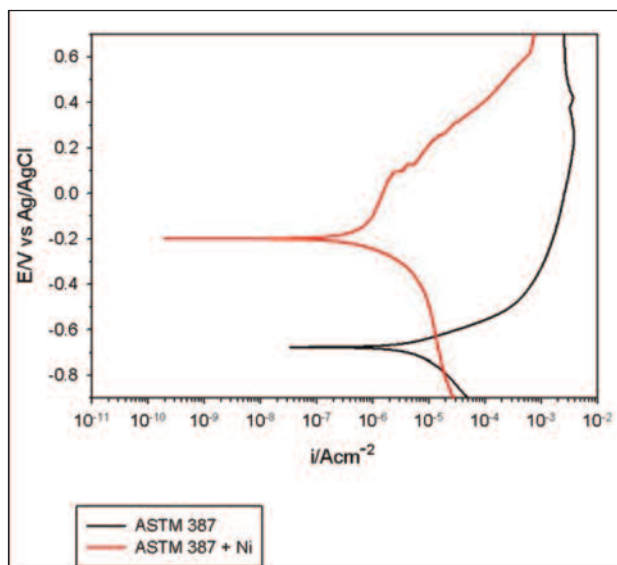
I valori della porosità, spessore medio e microdurezza sono elencati in Tabella 4. In Fig. 5 viene mostrato il riporto in cermet senza l'interlayer in Ni chimico. Dall'immagine si osserva come il riporto sia uniforme, omogeneo e con spessore abbastanza regolare. Ottima appare anche la continuità all'interfaccia tra cer-

**TAB. 4**

*Riassunto delle proprietà del rivestimento in cermet nelle varie combinazioni.*

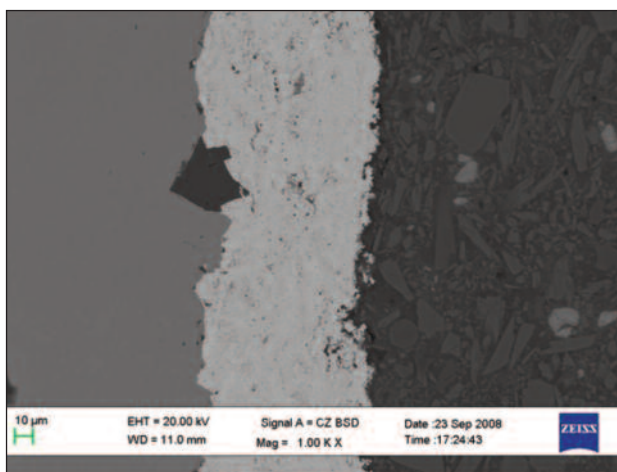
*Cermet coating properties at various configurations.*

Rivestimento	Porosità [%]	Spessore medio [µm]	Durezza HV <sub>0,3</sub>
Acciaio+WCCoCr	3,87	97,62	1402
Acciaio+Ni+WCCoCr	2,79	26,55+91,59	1400
Acciaio+WCCoCr sig.	1,4	82,76	1411



**FIG. 4** *Curva di polarizzazione sull'acciaio nudo e rivestito con Ni chimico.*

*Polarization curves acquired by tests on steel and Ni-P steel coated.*



**FIG. 5** *Immagine SEM BSD (back scattered) rivestimento WC CoCr.*

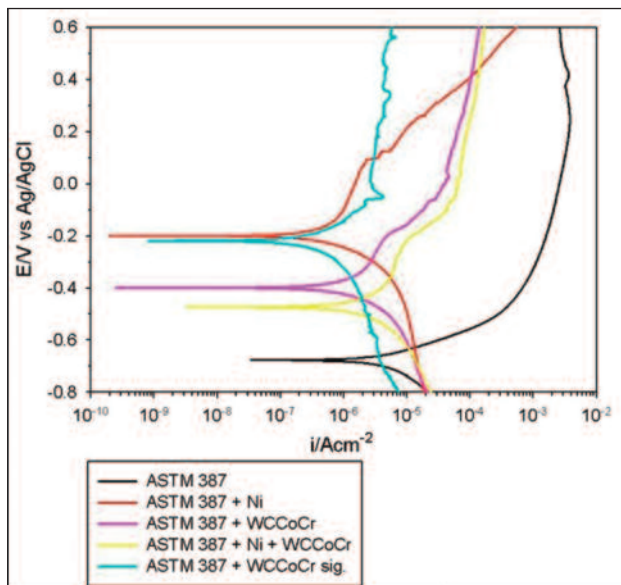
*Microstructure cermet coating SEM micrograph.*

met e acciaio base. Il punto nero è una probabile inclusione di alluminio.

Tra i vari campioni l'unico dato che ha una certa variabilità, seppur minima, è il valore della porosità. Lo spessore del riporto e la durezza rilevata sono valori piuttosto costanti.

La composizione chimica valutata mediante tecnica EDXS per il solo rivestimento in WC CoCr è espressa in Tabella 5.

L'analisi elettrochimica dei campioni rivestiti in WC Co Cr è riportata in Fig. 6. Partendo dall'acciaio rivestito con solo riporto WCCoCr si osserva che esso ha un potenziale di libera corro-



**FIG. 6** Curva di polarizzazione sull'acciaio nudo e rivestito con varie combinazioni di WC Co Cr con interlayer di Ni, sigillato e non.

*Polarization curve on steel and steel coated with various combination of WC Co Cr with and without Ni-P interlayer, sealed and not.*

C	Cr	Co	W
0,43%	3,75%	10,49%	Bal.

**TAB. 5** Composizione chimica media rilevata con sonda EDXS nel rivestimento cermet (wt%).

*Cermet coating chemical composition acquired by SEM+EDXS (wt%).*

sione di -0,4V rispetto l'elettrodo di riferimento Ag/AgCl, con una densità di corrente di corrosione di circa  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>. Si osserva un breve campo di passività che arriva fino a circa -0,2V vs Ag/AgCl con densità di corrente che si attesta su valori di circa  $5 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>. Le correnti anodiche poi crescono fino a valori dell'ordine di  $10^{-4}$  A cm<sup>-2</sup>, rivelando comunque una certa protezione dal substrato per effetto barriera. L'inserimento di un interlayer di Ni chimico tra rivestimento e acciaio non modifica in modo significativo la resistenza a corrosione. La sigillatura del rivestimento porta ad un miglioramento generale delle prestazioni del sistema rivestimento più materiale base, con potenziali e correnti di corrosione confrontabili con quelle del rivestimento in Ni chimico, nel suo campo di passività. Ad alti potenziali si osserva un elevato effetto barriera che porta la densità di corrente anodica ad attestarsi a valori di  $5 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>. Tra le varie combinazioni analizzate si può dire che il rivestimento sigillato con resina ha un comportamento a corrosione migliore, ma dato che l'impiego del rivestimento dovrebbe avvenire su componentistiche meccaniche sottoposte ad alta temperatura, non è ammissibile l'uso di questa resina. Tutte le combinazioni di rivestimenti in WCCoCr analizzate, a parte il rivestimento sigillato, hanno mostrato prestazioni inferiori al solo rivestimento in Ni chimico. Ciò è da imputarsi alla porosità del rivestimento cermet che peggiora il comportamento a corrosione del sistema.

### Rivestimento in Stellite 6

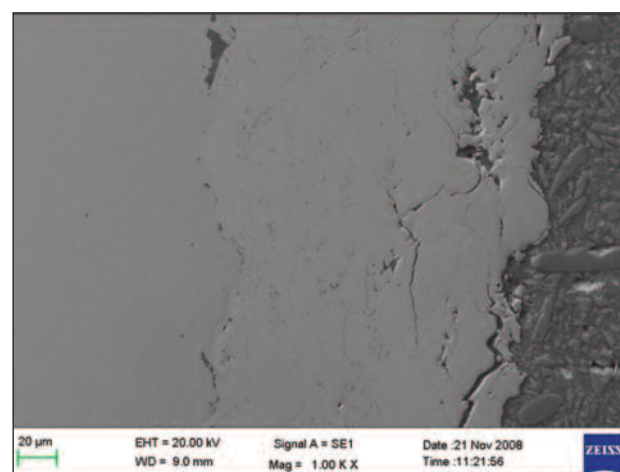
Il riporto è stato depositato mediante tecnica HVOF. In questo

caso si è analizzato il sistema acciaio + stellite 6 che si avvicina allo stato dell'arte attuale, ovvero riporto saldato in stellite 6 su acciaio inossidabile AISI 309. In questo caso il rivestimento presenta una porosità del 6,5% con uno spessore medio del riporto di 140µm ed una durezza di 480 HV<sub>0,3</sub> (vedi Fig. 7). La porosità, anche se piuttosto elevata, sembra essere piuttosto superficiale e associabile a cricche tra la struttura lamellare, tipica dei riporti thermal spray. Molto probabilmente ci sono problemi di adesione del materiale. Si osservano i tipici grani neri sull'interfaccia metallo rivestimento derivanti dal processo di sabbia-

C	Cr	Co	Ni	Fe	W
0,24%	28,75%	Bal	2,61%	2,52%	6,9%

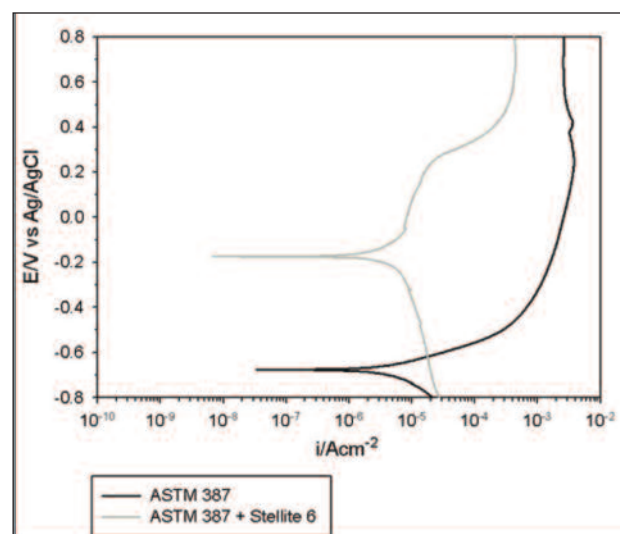
**TAB. 6** Composizione chimica rilevata con sonda EDXS del rivestimento in stellite-6 (wt%).

*Stellite-6 coating chemical composition acquired by SEM+EDXS (wt%).*



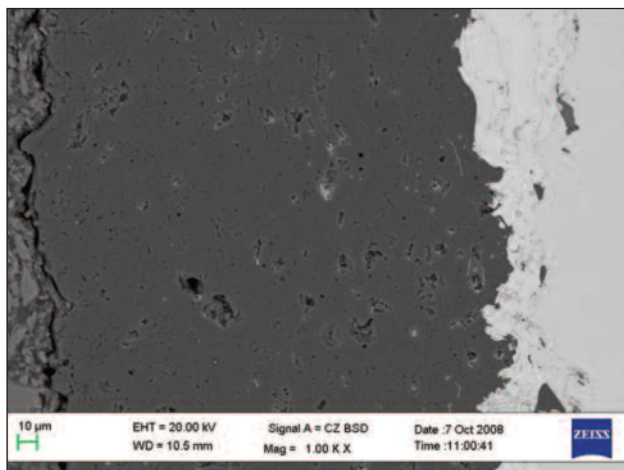
**FIG. 7** Immagine SEM BSD (back scattered) rivestimento stellite 6.

*Microstructure stellite-6 coating SEM micrograph.*

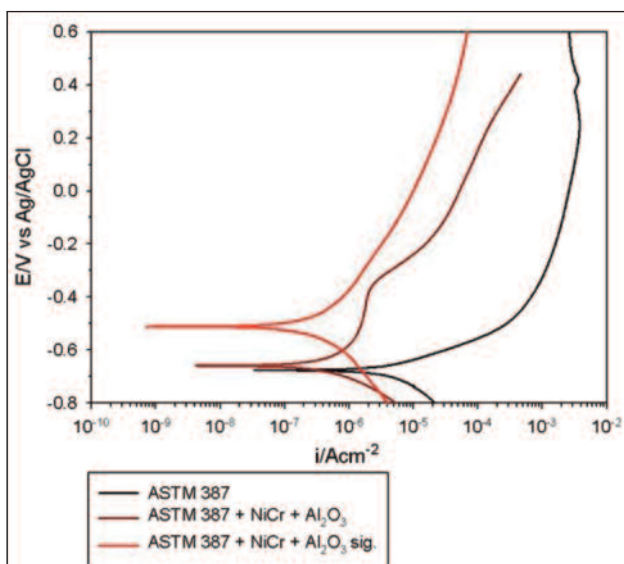


**FIG. 8** Curva di polarizzazione sull'acciaio nudo e rivestito con stellite 6.

*Polarization curves acquired by tests on steel and stellite-6 steel coated.*



**FIG. 9** Immagine SEM SE (secondario) rivestimento allumina con interlayer NiCr.  
Microstructure NiCr+alumina coating SEM micrograph.



**FIG. 10** Curva di polarizzazione sull'acciaio nudo e rivestito con allumina e interlayer NiCr, sigillato e non.  
Polarization curve on steel and steel coated with NiCr+alumina, sealed and not.

tura avvenuto prima della deposizione. La composizione chimica del rivestimento è rappresentata in Tabella 6. La curva di polarizzazione (Fig. 8) rilevata, per il rivestimento in stellite-6, presenta un potenziale di libera corrosione pari a -0,19V vs Ag/AgCl associato ad una densità di corrente di  $9 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>. Si osserva un campo di passività fino a 0,23 V cui è associata una densità di corrente pari a  $2 \times 10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup>. La rottura della passività è evidente al di sopra di potenziali di +0,3V, pur mantenendo un certo effetto barriera.

### Rivestimento in NiCr + allumina

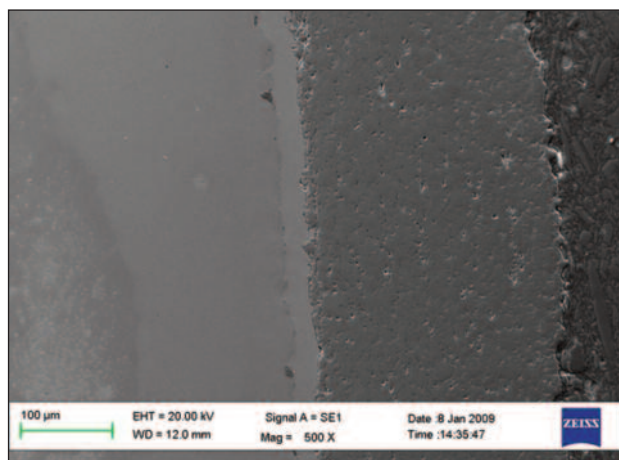
In questo caso il rivestimento è stato analizzato in due varianti: con e senza un impregnatura finale di sigillante. Le tecniche di deposizione sono APS per la parte ceramica e HVOF per la parte metallica. I rivestimenti presentano, in entrambi i casi, dei riporti molto porosi; l'interlayer in NiCr ha uno spessore disomogeneo (vedi Fig. 9). La porosità, calcolata solo nella parte di rivestimento associata all'allumina, è molto alta e pari a circa il

14%. Gli spessori dell'interlayer di NiCr si attestano sui 35µm, mentre lo spessore dell'allumina è mediamente di 230µm. La durezza rilevata, in entrambi i casi, è di circa 930 HV<sub>0,3</sub>. L'analisi con sonda EDXS ha confermato la composizione stechiometrica dell'ossido di alluminio.

Il comportamento elettrochimico (vedi Fig. 10) del sistema acciaio + interlayer + rivestimento è influenzato molto dall'elevata porosità. Nel caso del riporto non sigillato il potenziale di libera corrosione è di -0,67 V vs Ag/AgCl con una densità di corrente di corrosione pari a  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>. E' presente un effetto barriera che si estende dal potenziale di libera corrosione fino a -0,35V vs Ag/AgCl. La densità di corrente associata è di  $2 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>. Ad alti potenziali le correnti sono elevate. Il rivestimento sigillato presenta delle densità di corrente più basse rispetto al rivestimento non sigillato.

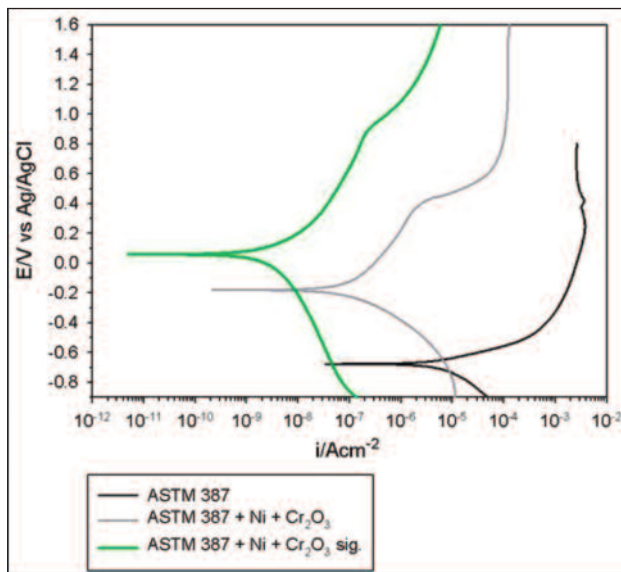
### Rivestimento in Ni+ cromia

La tecnica di deposizione è ad immersione per l'interlayer di Ni chimico e APS per la componente ceramica. Anche in questo caso i rivestimenti analizzati sono due, uno con presenza di resina epossidica sigillante ed uno senza. La morfologia (Fig. 11) e le proprietà meccaniche sono simili nei due campioni in quanto depositati con la stessa tecnica. La porosità percentuale si attesta su 8,5%. Lo spessore medio dello strato in Ni chimico è pari a 30µm e lo spessore dello strato ceramico è di circa 255 µm. In questo caso il riporto è abbastanza regolare ed omogeneo. La durezza media rilevata sulla parte ceramica è di 1200 HV<sub>0,3</sub>. L'analisi di questa parte con sonda EDXS ha rilevato anche in questo caso la composizione stechiometrica dell'ossido di cromo.



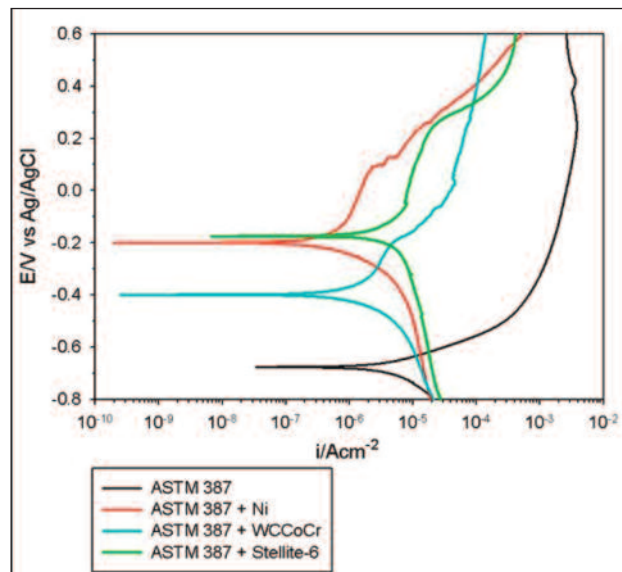
**FIG. 11** Immagine SEM SE (secondario) rivestimento cromia con interlayer Ni chimico.  
Microstructure Ni-P+cromia coating SEM micrograph.

Le curve di polarizzazione (Fig. 12), nel campione non sigillato, presentano un potenziale di libera corrosione pari a -0,2 V vs Ag/AgCl con una densità di corrente di libera corrosione pari a  $10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup>. E' presente un effetto barriera che parte dal potenziale di libera corrosione fino a 0,4 V vs Ag/AgCl, le densità di corrente associate a questa barriera anticorrosiva sono di  $7 \times 10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup>. Ad alti potenziali queste densità di corrente si stabilizzano a  $10^{-4}$  A cm<sup>-2</sup>. Nel caso del rivestimento sigillato si ha un notevole miglioramento del comportamento del materiale a polarizzazione in quanto le densità di corrente sono ulteriormente abbassate. In definitiva anche in questo caso il materiale base viene protetto maggiormente se dopo deposizione thermal spray viene eseguita una sigillatura della superficie del sistema.



**FIG. 12** Curva di polarizzazione sull'acciaio nudo e rivestito con cromia avente come interlayer Ni chimico sigillato e non.

*Polarization curve on steel and steel coated with Ni+P+cromia sealed and not.*



**FIG. 13** Confronto tra le curve di polarizzazione ricavate nell'esperienza su rivestimenti metallici e cermet non sigillati.

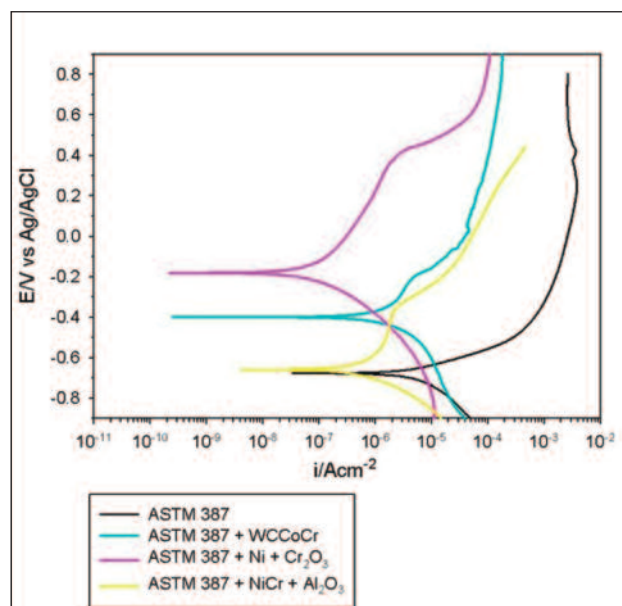
*Comparison between polarization curves acquired for metal alloy coatings and cermet coatings, not sealed.*

### Confronti e discussione risultati

I confronti tra le curve di polarizzazione dei vari materiali analizzati viene fatto tra le seguenti classi di rivestimento: rivestimenti metallici più cermet, rivestimenti ceramici più cermet e rivestimenti sigillati con resina epossidica.

Analizzando le curve di polarizzazione dei rivestimenti metallici più cermet (Fig. 13) si può osservare come tutti i rivestimenti forniscano un effetto barriera al materiale base. Il miglior rivestimento tra quelli analizzati è il Ni chimico, seguito da stellite-6 e WC CoCr. Quest'ultimo è il migliore se si analizzano le curve ad elevati potenziali. Il miglior comportamento a corrosione del rivestimento in Ni chimico è dovuto principalmente al fatto che il rivestimento non presenta porosità ed è costituito da un materiale molto resistente all'ambiente considerato (Ni). Il rivestimento in stellite-6 si comporta peggio del rivestimento in Ni chimico perché presenta una discreta porosità, causa della tecnica di deposizione. Comunque tale rivestimento è migliore del riporto in cermet principalmente perché contiene un maggior quantitativo di Cr, elemento che in tale ambiente chimico probabilmente passiva, e ha una maggiore omogeneità in quanto non sono presenti carburi dispersi (WC), possibili zone di inizio cedimento della passività della matrice metallica di Co-Cr.

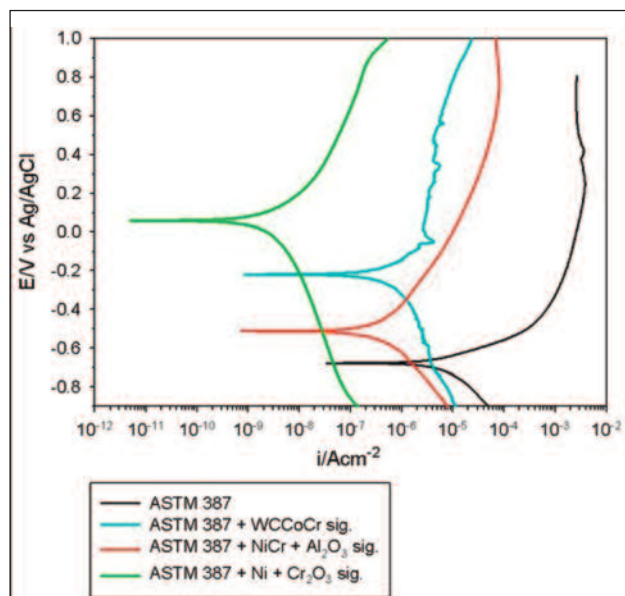
Dalle curve di polarizzazione dei rivestimenti ceramici più cermet (Fig. 14), si osserva come il rivestimento in cromia con interlayer in Ni chimico sia il migliore. Tale rivestimento ha una porosità elevata rispetto ai rivestimenti metallici o cermet, ma inferiore a quella del riporto in allumina, rivestimento che ha il peggior comportamento a corrosione in tale classe di materiali. Evidentemente l'interlayer di Ni chimico ha ancora effetti notevoli di resistenza a corrosione, incrementati dal riporto in cromia, che sebbene sia poroso un suo effetto anticorrosivo lo presenta comunque. Il riporto in allumina presenta anch'esso un effetto barriera, riconducibile però all'interlayer di NiCr. Il suo scarso comportamento anticorrosivo viene ricondotto all'elevata porosità del rivestimento, derivante dal processo di deposizione. Il rivestimento in cermet, in questo caso, ha dei comportamenti di resistenza a corrosione più bassi rispetto alla cromia per le stesse cause espresse precedentemente.



**FIG. 14** Confronto tra le curve di polarizzazione ricavate nell'esperienza su rivestimenti ceramici e cermet non sigillati.

*Comparison between polarization curves acquired for ceramic coatings and cermet coatings, not sealed.*

Confrontando i rivestimenti sigillati (Fig. 15) si osserva che il miglior rivestimento risulta confermarsi quello costituito da cromia con interlayer di Ni chimico. Evidentemente la porosità elevata dell'allumina non consente al sigillante di effettuare una chiusura totale dei pori, lasciando zone dove l'elettrolita può inserirsi efficacemente. Nel caso invece del rivestimento in cermet probabilmente la componente metallica presente in superficie e costituente il riporto consente l'attivazione di minimi processi corrosivi che lo rendono peggiore rispetto al rivestimento costituito da ossido di cromo.



**FIG. 15** Confronto tra le curve di polarizzazione ricavate nell'esperienza su rivestimenti sigillati.

Comparison between polarization curves acquired for sealed coatings.

Rivestimenti	Valore medio	Valore teorico	$E_{rel}$ [%]
Ni	1006.40	1011	0.45
Ni+WCCoCr	1327.20	1400	5.20
NiCr+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	927.60	1022	9.24
Stellite-6	479.80	490	2.08
Ni+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1215.80	1290	5.75

**TAB. 7** Tabella di durezza per i rivestimenti analizzati.

Microhardness  $HV_{0,3}$  for tested coatings.

Analizzando i valori di durezza (Tabella 7), rispetto al valore teorico, si osserva come l'errore percentuale sia correlato alla porosità residua del rivestimento, tranne nel caso della stellite-6. In quest'ultimo caso probabilmente il comportamento è riconducibile sia alla morfologia delle porosità (lamellari), sia alla tenacità del materiale.

In definitiva si può dire che la combinazione Ni chimico con cromia sia la migliore dal punto di vista della resistenza a corrosione, mentre il rivestimento di Ni chimico si comporta molto bene, nonostante gli spessori del riporto siano molto bassi rispetto agli altri rivestimenti. In quest'ultimo caso si osserva come la mancanza di porosità sia fondamentale per avere delle elevate resistenze a corrosione.

I dati presi in considerazione per i riporti con sigillante non sono applicabili nel campo geotermico in quanto le componenti meccaniche lavorano a circa 573K, 100K superiore al punto di decadimento termico della resina.

## CONCLUSIONI

In questo lavoro sono stati studiati dei rivestimenti depositati

con tecnica di spruzzatura termica e deposizione chimica, con lo scopo di poter sostituire i rivestimenti attualmente utilizzati per la protezione delle componenti meccaniche operanti nel campo energetico e in caso particolare sulle valvole di testa di pozzo.

I risultati ottenuti, valutati in termini di morfologia, fanno osservare che i rivestimenti in Ni chimico sono privi di porosità, mentre i riporti thermal spray presentano una porosità residua tipica del processo, più elevata nel caso di rivestimenti depositi tramite tecnica APS. Le proprietà di durezza, invece, sono confrontabili, in prima approssimazione, con i valori di letteratura e dipendono dal grado di porosità del riporto.

I test potenziodinamici hanno messo in evidenza come i sistemi sigillati siano metodi validi per incrementare notevolmente la resistenza a corrosione dei rivestimenti, l'unico limite è la temperatura di impiego superiore al punto di decadimento termico della resina. È da osservare come il riporto in Ni chimico abbia buone proprietà barriera, nonostante il basso spessore. Il merito è attribuito al fatto che il riporto è privo di porosità, oltre all'elevata resistenza alla corrosione del nichel. I risultati ottenuti dalle varie combinazioni di rivestimenti ci consentono di dire che la combinazione Ni chimico più cromia sia il riporto più indicato per l'ambiente di lavoro considerato.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la ditta Corbellini spa, in particolare il Dott. Flavio Bianchi, per la realizzazione dei campioni thermal spray e per il supporto tecnico fornito.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Guojin Lu, Giovanni Zangari, electrochemical acta 47 (2002), pgg. 2969-2979;
- 2) T. Mimani, S.M. Mayanna, surface and coatings technology 79 (1996), pgg. 246-251;
- 3) W.Brandl, C.Gendig, thin solid films 290-291 (1996), pgg. 343-347;
- 4) V.A.D. Souza, A. Neville, materials science & engineering A352 (2003), pgg. 202-211;
- 5) P.M Natishan, S.H.Lawrence, R.L. Foster, J. Lewis, B.D. Sartwell, surface & coatings technology 130 (200), pgg. 218-223;
- 6) V.A.D. Souza, A. Neville, wear 255 (2003), pgg. 146-156;
- 7) J.M. Perry, A. Neville, V.A.Wilson, T. Hodgkiess, surface & coatings technology 137 (2001), pgg. 43-51;
- 8) L. Fedrizzi, S. Rossi, R. Cristel, P.L. Bonora, electrochimica acta 49 (2004), pgg. 2803-2814;
- 9) L. Fedrizzi, L. Valentinelli, S. Rossi, S. Segna, corrosion science 49 (2007), pgg. 2781-2799;
- 10) J.E.Cho, S.Y. Hwang, K.Y.Kim, surface and coatings technology 200 (2006), pgg. 2653-2662;
- 11) C. Monticelli, A. Frignani, F.Zucchi, corrosion science 46 (2004), pgg. 1225-1237;
- 12) D.Toma, W. Brandl, G. marginean, surface and coatings technology 138 (2001), pgg. 149-158;
- 13) Harpreet Singh, D. Puri, S. Prakash, surface and coatings technology 192 (2005), pgg. 27-38;
- 14) Buta Sing Sidhu, D. Puri, S. Prakash, journal of materials processing and technology 159 (2005), pgg. 347-355;
- 15) E. Celik, I. Ozdemir, E. Avci, Y. Tsunekawa, surface and coatings technology 193 (2005), pgg. 297-302;
- 16) C.L.Li, H.X. Zhao, M. Matsumura, T. Takahashi, M. Ashara, H. Yamaguchi, surface and coatings technology 124 (2000), pgg. 53-60;
- 17) C.L. Li, H.X. Zhao, T.Takahashi, M. Matsumura, Materials science and engineering A308 (2001) 268-276;
- 18) N.F. Ak, C. Tekemen, I. Ozdemir, H.S. Soykan, E. Celik, surface and coatings technology 173-174 (2003), pgg. 1070-1073.

**Abstract****Microstructural and electrochemical characterization of coatings used in energy field applications**

**Keywords:** steel, corrosion, electrochemistry, energy

Research and development is very important in energy field as far as the available technologies are too expensive and show some problems regarding the corrosion resistance. The exploited energy reservoirs contain an high amount of aggressive chemical species, for this reason the mechanical components, employed in power plants, require high mechanical strength, thermal stability and high resistance to aggressive environments.

The aim of this work was the comparison of different coatings, possible candidates for energy field applications, by means of microstructure and corrosion resistance.

These coatings were deposited on ASTM 387 grade 22 steel, an alloy with high creep strength but low corrosion resistance.

The selected coatings were deposited with three different technologies: 2 thermal spray processes and Ni-P electroless deposition. In particular the steel substrate was coated with: Ni-P coatings obtained by electroless process, cermet or metal alloy coatings sprayed with HVOF technology and ceramic coatings sprayed with APS technology. The tested coated systems configuration were: substrate+coating, substrate+interlayer+coating and some of this systems were also treated with epossidic resin to seal the porosity and increase the corrosion resistance of the coated steel.

The various samples were morphologically characterized with optical microscope, determining the coating thickness and the porosity; the microstructure and chemical composition was verified with SEM EDXS and the average micro hardness was acquired.

The corrosion resistance was evaluated by polarization curves. These curves were acquired using a potentiostat with a three electrode configuration in sulphide and chloride containing media. The solution composition simulate an aggressive environment, similar to petrochemical or geothermal one.