

Rivestimenti anticorrosione per serpentini SH di inceneritori

V. Fantini, G.M. Quaglia

La politica "waste to energy" sostenuta in sede UE e dalla recente legislazione italiana, unitamente alla convenienza economica di migliorare il rendimento termodinamico del ciclo, riducendo nel contempo le emissioni di gas serra, hanno portato ad un aumento delle temperature di ciclo negli inceneritori. Inoltre la presenza di composti clorurati nei rifiuti, di sali fusi e miscele eutettiche bassofondenti nelle ceneri depositate sui componenti dell'impianto di smaltimento determinano un ambiente estremamente aggressivo. L'insieme dei due fattori sopra menzionati comporta che in molti inceneritori il fenomeno della corrosione di alcuni componenti di impianto, quali i tubi dei serpentini surriscaldatori (SH) e i tubi/pannelli di parete di caldaia del primo condotto fumi, risulti particolarmente rilevante al punto che, secondo alcune stime (1), la corrosione è responsabile di circa un terzo delle avarie totali degli impianti.

Parole chiave: rivestimenti, corrosione, impieghi in temperatura, ecologia

INTRODUZIONE

La temperatura di pelle in esercizio dei tubi dei serpentini SH dipende dai dati di progetto dell'inceneritore, dal tipo di ciclo adottato e dalla geometria dell'impianto ed è variabile in molti casi nell'intervallo 400-470 °C. In queste condizioni di esercizio i tubi SH, normalmente realizzati in P11 o T22 con spessori tipici di 5 mm, sono sottoposti a forte corrosione, che in alcuni casi può raggiungere il "rate" di qualche mm/anno. Tale fenomeno costringe spesso alla sostituzione frequente dei tubi, che per lo più avviene quando lo spessore corrosivo raggiunge tipicamente i 2-3 mm con conseguente fermata dell'impianto. A questo proposito occorre tenere presente il pesante impatto economico negativo generato dal fermo impianto che, in dipendenza della taglia dell'impianto, può raggiungere costi anche dell'ordine di 105 Euro al giorno(2).

Per porre rimedio al problema della corrosione dei tubi SH alcune strategie manutentive in uso prevedono la placcatura a TIG, di tipo manuale, semi-automatica o automatica, con IN625 dei tubi o la loro sostituzione con tubi composti coestrusi, che presentano all'esterno, a contatto con i gas di combustione, un materiale più resistente all'attacco corrosivo. CESI ha avviato da alcuni anni studi sulle diverse problematiche di resistenza dei materiali nei differenti ambienti ipotizzabili, partecipando a progetti nazionali ed internazionali ed arrivando a sviluppare rivestimenti anti-corrosione adatti a componenti di impianti di produzione di energia con combustibili poveri e di incenerimento rifiuti. I principali obiettivi della ricerca sono:

- prolungare la vita del componente soggetto a corrosione ad almeno due-tre anni di esercizio
- sviluppare rivestimenti con caratteristiche controllate, più

omogenee e di qualità superiore rispetto alla placcatura a TIG manuale

- fornire un'alternativa economicamente vantaggiosa rispetto ad altre soluzioni tecnologiche presenti sul mercato

CARATTERIZZAZIONE DEI RIVESTIMENTI

Nell'ambito del Progetto INCOBOIL sono stati selezionati alcuni materiali ed alcune tecnologie di applicazione di rivestimenti adatti alla specifica applicazione. Le Tab.1 e 2 riportano i materiali selezionati e le tecnologie considerate.

Materiale di rivestimento	Fornitore	Tipo	Tecnologia di deposizione
46Ni51Cr3Fe (Ni-Cr 50/50)	Flame Spray Technologies (NL)	polvere	HVOF
IN625	Flame Spray Technologies (NL)	polvere	HVOF
Fe32Cr21Ni11Co (Amarcor C)	Amarcor (USA)	polvere	HVOF
IN625 + W	Flame Spray Technologies (NL)	filo	Torcia a fiamma + sigillatura
IN625	Anval - IWS (I)	polvere	Ripporto laser

Tab. 1 - Selezione dei materiali e delle tecnologie di rivestimento

Tab.1 - Coating materials and technologies selection

Rivestimento - Tecnologia	Porosità (%)	Campioni tal quali Ossidi (%)	Spessore (%)
IN625 -HVOF	0.3 ± 0.1	2.7 ± 0.9	381± 41
Amarcor C - HVOF	0.8 ± 0.2	0.3 ± 0.1	250± 14
Ni-Cr 50/50 - HVOF	0.3 ± 0.1	2.6 ± 0.8	236± 16
IN 625 - fiamma + sigillatura	2.6 ± 1.5	15.2 ± 1.9	210± 40
IN625 - laser	0.05 ± 0.07	-	364± 12

Tab. 2 - Caratterizzazione dei rivestimenti tal quali

Tab. 2 - Coatings characterization after deposition

V. Fantini, G.M. Quaglia - CESI S.p.A.

Temperatura	450 ± 2 °C
Ambiente (in accordo a TESTCORR, nov. 2000)	O ₂ 4 % H ₂ O 2.5 % HCl 0.2 % SO ₂ 0.05 % N ₂ resto Cenere da scaglia sminuzzata di inceneritore
Pressione gas	1.2 bar
Flusso gas	20 NI/h
Durata test	1000 h (4 x 250 h) con rinnovo cenere ad ogni step
Campioni	Barrette diam. 7 mm x 10 mm (L) ricoperte di cenere
Contenitori campioni	Crogioli di quarzo
Valutazione del comportamento a corrosione	Misura spessore residuo del rivestimento

Tab.3 – Condizioni del test di corrosione in ambiente simulato

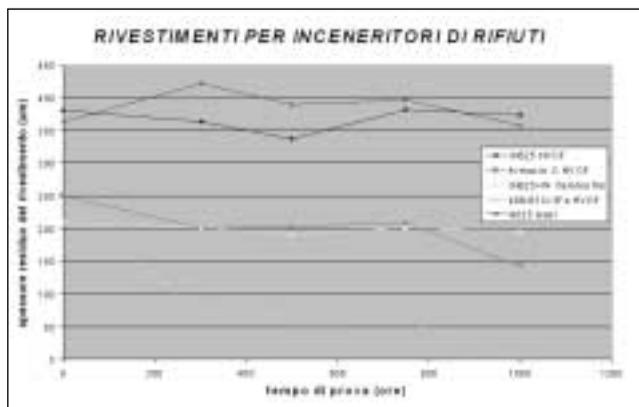
Tab.3 – Test conditions of the laboratory simulated test environment

Fig.1 – Risultati del test di corrosione dei rivestimenti in ambiente simulato

Fig.1 – High temperature corrosion tests results of the tube coatings, tested in laboratory simulated environment

I materiali considerati sono IN625, già ampiamente utilizzato in funzione anticorrosione, Ni-Cr 50/50 e Armacor C, quest'ultimo di costo più elevato rispetto ai precedenti ed appositamente studiato, secondo la casa produttrice, per la specifica applicazione. Le tecnologie considerate sono il riporto laser, che è una saldatura overlay del materiale protettivo sul materiale base, e due tecniche "thermal spray". La prima, HVOF (High Velocity Oxi-Fuel), permette di depositare rivestimenti densi di alta qualità (bassa porosità e presenza di ossidi) a costi più elevati della seconda, torcia a fiamma, che è decisamente più economica. Poiché la qualità dei rivestimenti applicati con una torcia a fiamma è decisamente inferiore a quella ottenuta con le altre tecniche, si ricorre (3) a una successiva sigillatura, spruzzando una vernice a base Al sulla superficie del rivestimento e facendola poi ceramizzare tramite un trattamento termico.

I rivestimenti selezionati sono stati sottoposti presso CESI a test di corrosione a caldo in ambienti che simulano le condizioni di esercizio dei tubi SH di un inceneritore, e secondo metodologie di prova riconosciute in ambito internazionale(4). La Tab. 3 riporta le condizioni di test. I campioni sono ricoperti con ceneri ricavate dallo sminuzzamento della scaglia presente su tubi corrosi di un inceneritore. La durata complessiva del test è stata di 1000 ore; ogni 250 ore alcuni campioni vengono estratti e, con tecniche metallografiche, si misura lo spessore medio residuo del rivestimento, depurato ovviamente dello spessore della scaglia formata. La cenere è quindi rinnovata a ogni apertura del forno. I rivesti-



menti sono stati appositamente applicati in spessori iniziali limitati per meglio apprezzare l'eventuale corrosione e la sua entità.

La Fig.1 riporta i risultati dei test di corrosione. Come si vede lo spessore dei rivestimenti di IN625, applicati con le tecnologie laser e HVOF, che consentono di ottenere rivestimenti di qualità più elevata, non presenta variazioni significative alla conclusione del test. Al contrario Armacor C e Ni-Cr 50/50, pur applicati con tecnologia HVOF, non sembrano risultare idonei per l'applicazione (perforazione del rivestimento nel caso di quest'ultimo). Infine IN625, applicato con torcia a fiamma e quindi sigillato, presenta una lenta diminuzione dello spessore residuo che può risultare ac-

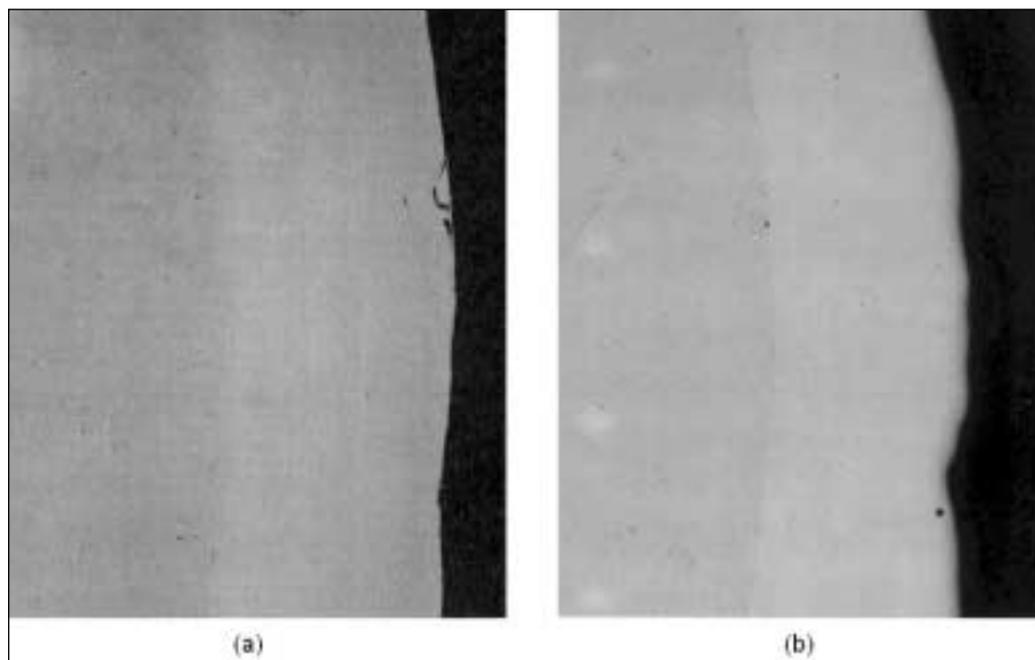
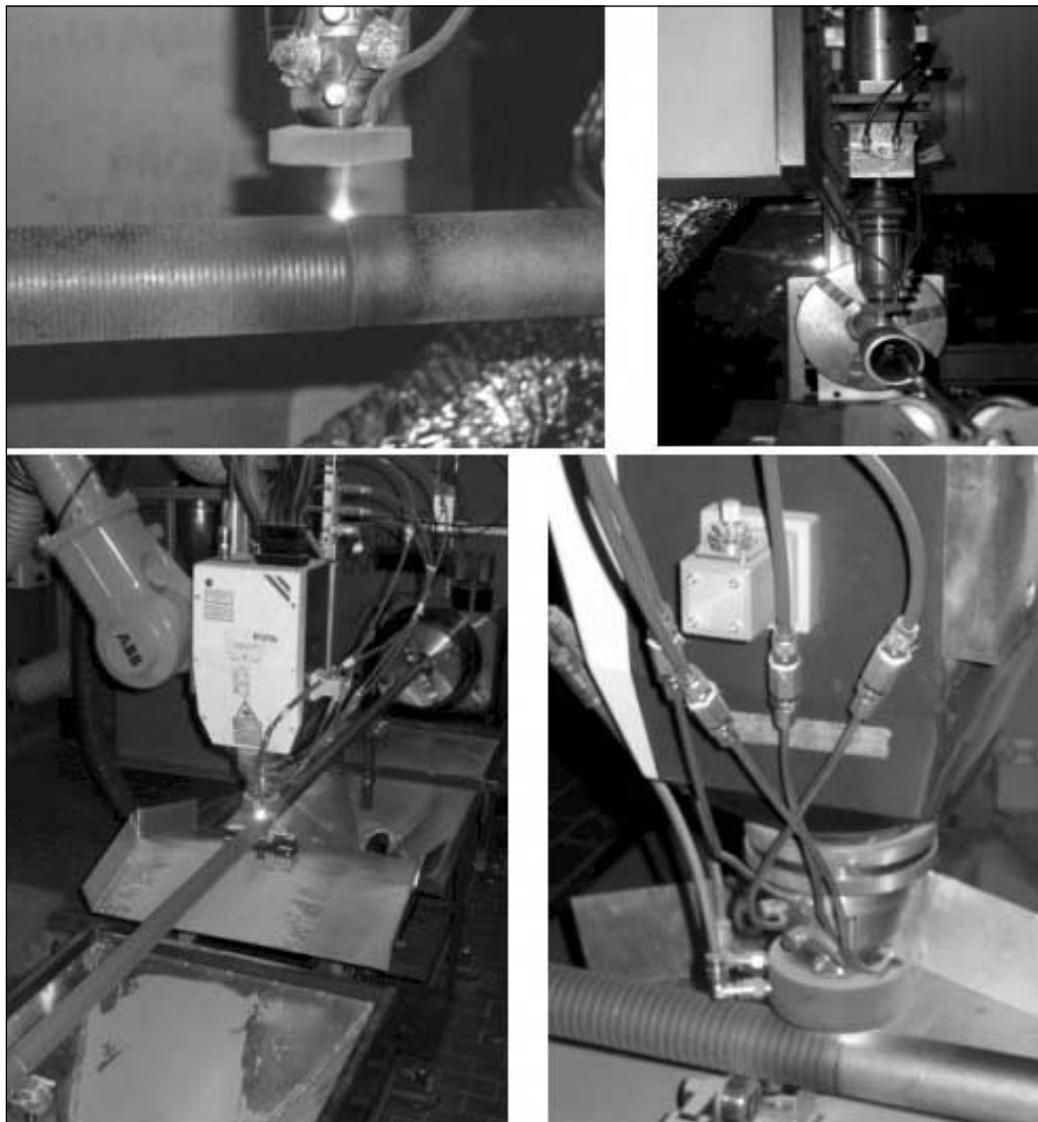


Fig.2 – Sezioni del rivestimento laser di IN625 (ingrandimento 100 X, materiale base a sinistra): (a) tal quale; (b) dopo 1000 ore di test di corrosione in ambiente che simula le condizioni di esercizio

Fig.2 – Section of IN625 coating by laser cladding (100X magnification, base material on the left): (a) as sprayed; (b) after 1000 h of high temperature corrosion test in simulated environment

Fig.3 – Rivestimenti di tubi SH di inceneritori attuati con le stazioni laser a CO₂ e a diodi presso ĆESI

Fig.3 – Incinerator superheater tubes coating facilities by power diodes and CO₂ laser cladding at ĆESI



cettabile a patto che periodicamente venga rinnovata la sigillatura superficiale, che costituisce la vera protezione contro la corrosione.

La Fig. 2 mostra la sezione del rivestimento laser di IN625, che tra tutti è quello di qualità più elevata, all'inizio e a fine test. Come si vede la formazione della scaglia superficiale è veramente minima e il rivestimento rimane molto omogeneo e compatto.

RIVESTIMENTI LASER

ĆESI da alcuni anni ha sviluppato la tecnologia del riporto laser industriale. Un fascio laser di potenza è focalizzato sulla superficie da rivestire, che viene fusa dalla radiazione. Il materiale di rivestimento in polvere è iniettato nel bagno fuso coassialmente al fascio laser. Il risultato del processo è una saldatura "overlay" del materiale di rivestimento sul base. A differenza dei rivestimenti di tipo "thermal spray", il riporto laser ha un aggancio metallurgico al substrato analogamente alla placcatura TIG.

Rispetto alla saldatura TIG il riporto laser risulta molto meno invasivo per il basso apporto termico al pezzo. Questa circostanza si ripercuote pesantemente sulle caratteristiche del rivestimento, in quanto la diluizione degli elementi del materiale base nel riporto sono minimi e pertanto il materiale d'apporto conserva intatte le sue caratteristiche iniziali, anticorrosive nel caso specifico. Grazie a questa caratteristica è possibile ottenere con il laser rivestimenti con spessori

compresi tra 0.5 e 1 mm in un'unica passata in cui la composizione chimica del materiale d'apporto è praticamente inalterata. Non è così invece per la placcatura TIG dove l'alta diluizione del materiale base nel riporto (migrazione del ferro dal base nel riporto) costringe ad effettuare riporti con spessori di 2- 3 mm, attuati in più passate sovrapposte allo scopo di ridurre l'alterazione della composizione del materiale d'apporto, qui in funzione anticorrosiva, almeno nella zona situata presso la superficie esterna del rivestimento.

Un'altra importante caratteristica del riporto laser dovuta al basso apporto termico del processo è che la zona termicamente alterata nel materiale base è minima (< 0.5 mm) e molto minore rispetto alla saldatura TIG; pertanto l'alterazione delle caratteristiche strutturali dei tubi SH risulta molto contenuta.

La Fig. 3 mostra le stazioni laser di ĆESI che rivestono tubi SH di inceneritori.

Una caratteristica essenziale del riporto laser di IN625, che lo differenzia da quello HVOF o con torcia a fiamma e sigillatura, è la possibilità di effettuare la piega del tubo rivestito. Nel caso dei rivestimenti di tipo "thermal spray" ciò non è infatti possibile, perché la piega genera fessurazioni e distacchi del rivestimento.

I tubi SH lineari possono quindi essere rivestiti con il laser e in seguito essere sottoposti a piegatura per realizzare i serpentine, senza danneggiare in alcun modo il rivestimento di IN625.

Il grado di qualità di un rivestimento di IN625 in funzione anticorrosiva è sostanzialmente legato a due parametri rile-

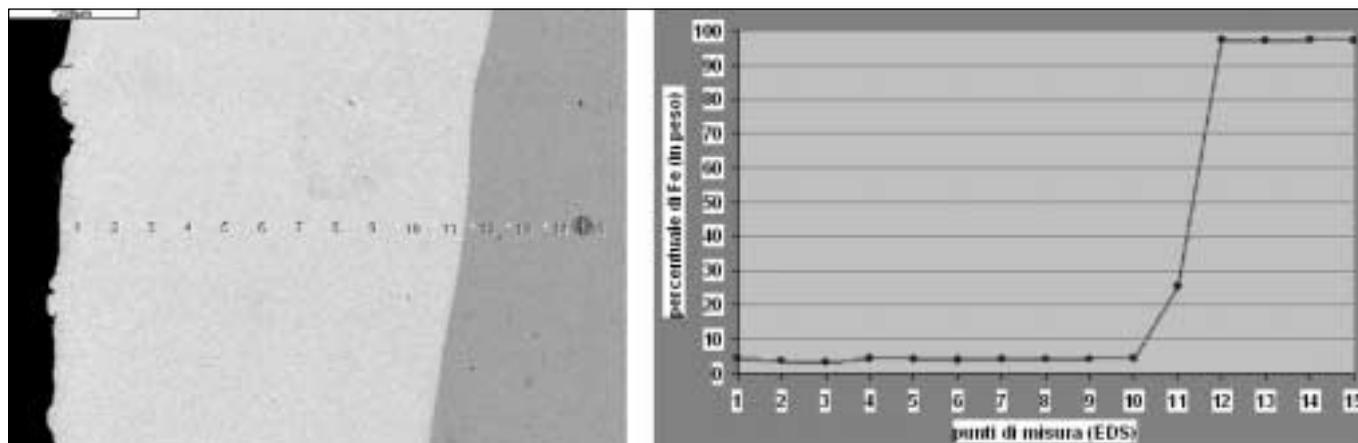


Fig.4 – Concentrazione del Fe in un riporto laser di IN625 in singola passata su un tubo SH con diametro di 42 mm: spessore del rivestimento ca. 0.7 mm (materiale base a destra in figura); contenuto di Fe nel rivestimento 3-4 % (misura EDS)

Fig.4 – Fe content of IN625 laser cladding by single pass on SH tubes of 42 mm in diameter: coating thickness 0.7 mm (base material on the left in the figure); 3-4 % of Fe content into the coating

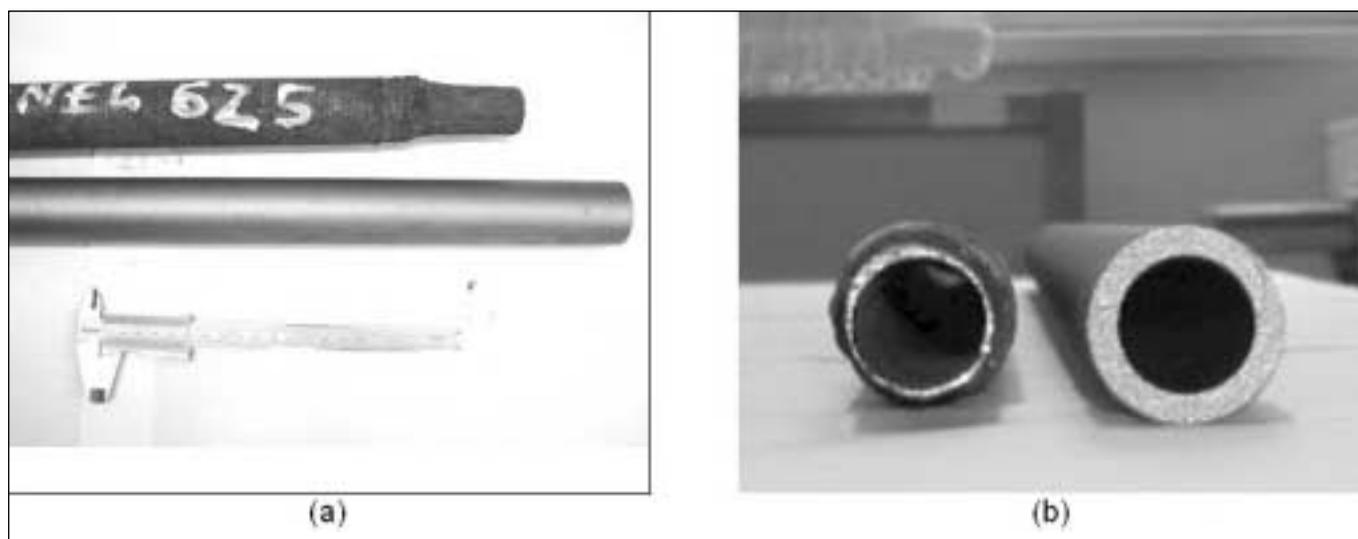


Fig. 5 – Confronto tra un tubo SH nuovo e un tubo parzialmente rivestito con IN625 mediante laser e dopo 6 mesi di esercizio: (a) sopra tubo parzialmente rivestito con estremità nuda a destra, sotto tubo nuovo; (b) a sinistra sezione corrosa del tubo dopo l'esercizio (spessore 1.3-1.6 mm) e a destra sezione del tubo nuovo (spessore 4.8 mm)

Fig. 5 – Comparison between a new SH tube and a partially IN625 coated tube by laser cladding after 6 months of operation: (a) upper part: partially coated tube with nude end on the right, below new tube; (b) on the left: corroded section of the tube (residual thickness 1.3-1.6 mm); on the right: section of the new tube (thickness 4.8 mm)

vanti: la bassa porosità del rivestimento stesso e la sua bassa concentrazione di ferro. Da parte di molti gestori di inceneritori a livello europeo è in via di definizione (rete PREWIN) una procedura unificata relativa alla placcatura di IN625 su componenti di impianto in funzione anticorrosiva. Secondo questa procedura il contenuto massivo di ferro sulla superficie del rivestimento di IN625 non deve superare il 7-8 %.

Il rivestimento laser di IN625 ha le condizioni ottimali per la protezione anticorrosiva, in quanto la porosità del riporto è la più bassa (< 0.1 %) rispetto a tutti i rivestimenti applicati con le tecnologie concorrenti e inoltre la concentrazione di ferro nel rivestimento è tipicamente del 3-4 %. La Fig. 4 mostra la sezione metallografica e la percentuale di ferro misurata lungo lo spessore di un rivestimento di IN625 realizzato con un laser a diodi da 6kW presso CESI. In Fig. 4 il contenuto di ferro è misurato con tecnica distruttiva mediante una sonda EDS (Electron Diffraction Scattering). La misura è stata quindi ripetuta con uno strumento commerciale (Metallurgist Pro) a tecnica non distruttiva (diffrazione X, profondità di misura dalla superficie 10 mm), rilevando un contenuto di Fe alla superficie analogo.

VALIDAZIONE IN UN INCENERITORE DEI TUBI SH RIVESTITI

Alcuni tubi SH rivestiti con IN625 a mezzo laser per campionatura sono stati montati nel serpentino SH di un inceneritore del nord Italia ove normalmente i tubi sono soggetti a forte corrosione (qualche mm/anno). La temperatura di pelle dei tubi SH in esercizio è stimata in circa 420 °C. Dopo sei mesi di esercizio alcuni tubi non rivestiti del banco si sono bucati a causa della forte corrosione presente e l'impianto è stato fermato. I tubi rivestiti laser con IN625 sono stati prelevati in questa occasione, esaminati e confrontati con i tubi nudi convenzionali del banco SH. I tubi sono realizzati in P11 e hanno diametro di 41.8 mm e spessore di 4.8 mm. Il rivestimento laser di IN625 applicato ha uno spessore medio di 0.7mm. La Fig. 5 mostra il risultato del test in impianto. Come si vede l'estremità non rivestita del tubo (Fig. 5''a'' a destra), dopo sei mesi di esercizio appare fortemente corrosa e lo spessore residuo del tubo è variabile tra 1.3 e 1.6 mm a partire dai 4.8 mm del tubo nuovo. Al contrario il tubo rivestito non mostra una significativa corrosione né presenza di scaglia sulla superficie del rivestimento sulla cui superficie

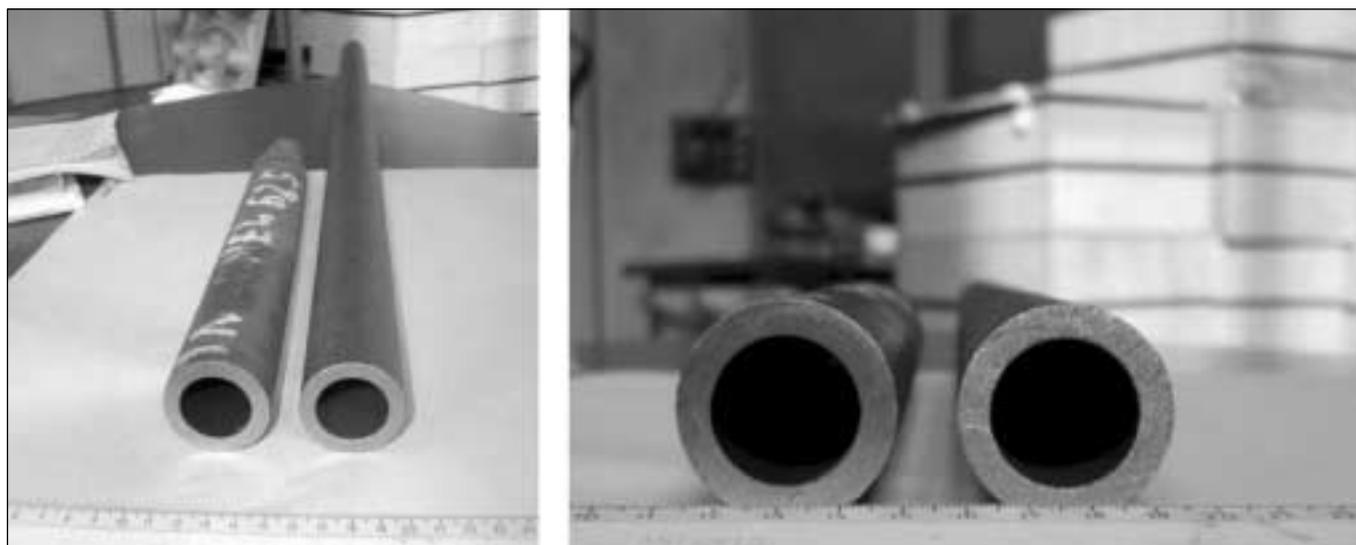


Fig. 6 – Confronto tra le sezioni del tubo SH rivestito di IN625 con laser dopo 6 mesi di esercizio in un inceneritore e del tubo nuovo (a sinistra tubo rivestito dopo il test, a destra tubo nuovo): non si hanno riduzioni apprezzabili dello spessore causate dalla forte corrosione presente nell’impianto

Fig.6 – Comparison between the sections of a tube IN625 coated by laser cladding after 6 months of operation (left) and a new one (right): no significant coating thickness reduction or damage due to the aggressive corrosion environment are detected

Tipologia del banco SH	Lotto di tubi con diametro di 42 mm e lunghezza totale di 450 m
Spessore del rivestimento in singola passata	0.55 - 0.85 mm
Produttività oraria con una stazione di lavoro laser (dipendentemente dallo spessore richiesto)	1.4 – 1.8 m/h
“rate” di deposizione del rivestimento laser di IN625	1 Kg/h

Tab. 4 – Dati salienti del processo di rivestimento con IN625 a mezzo laser di tubi SH di inceneritore sviluppato da CESI

Tab.4 – Relevant parameters of IN625 coating by laser cladding process on incinerator superheater tubes at CESI production facilities

è ancora visibile la traccia elicoidale del cordone del riporto laser.

La Fig. 6 mostra il confronto tra la sezione del tubo dotato di rivestimento (quello a sinistra in Fig. 5a in alto) e quello nuovo. Lo spessore del rivestimento di IN625 non risulta ridotto rispetto a quello iniziale del rivestimento applicato (0.7 mm).

A completamento della caratterizzazione del rivestimento laser di IN625, successivo alla conclusione del test di validazione in impianto, è stato misurato il profilo di concentrazione del ferro lungo il suo spessore e confrontato con l’analogo profilo misurato prima dell’inizio del test. Dopo sei mesi di esercizio in impianto in un ambiente altamente corrosivo il contenuto di Fe in prossimità della superficie del rivestimento (per circa 0.2 mm di spessore) è inferiore al 5% a garanzia di una buona e ulteriore resistenza alla corrosione.

ASPETTI ECONOMICI

La Tab. 4 riporta a titolo esemplificativo i dati salienti relativi al processo di rivestimento via laser di tubi di serpentina SH di inceneritori e una stima indicativa del prezzo di mercato di tale rivestimento.

Il “rate” di deposizione del rivestimento laser di IN625 ha un valore medio (5) se paragonato a tecnologie concorrenti in uso (es. placcatura automatica TIG) e ben si presta al rivestimento di superfici di ampiezza non elevata, come è il caso dei tubi dei serpentina SH. Il prezzo risulta competitivo rispetto alle altre soluzioni tecnologiche disponibili sul mercato.

CONCLUSIONI

CESI, anche grazie alla partecipazione a progetti di ricerca nazionali ed internazionali, ha sviluppato la tecnologia del rivestimento a mezzo laser di componenti industriali.

Relativamente al problema della protezione della corrosione che si manifesta in modo rilevante su alcuni componenti degli inceneritori di rifiuti, quali i tubi dei serpentina SH o di caldaia, CESI ha realizzato un nuovo processo di rivestimento con IN625 dei tubi attuato tramite un riporto laser.

Per validare il rivestimento alcuni tubi rivestiti sono stati montati in un banco SH e posti in esercizio in un inceneritore ove era presente un forte problema di corrosione. I risultati del test sono stati positivi, dimostrando la buona resistenza alla corrosione del rivestimento sviluppato, che comporta un notevole aumento della vita del componente.

CESI è oggi in grado porre sul mercato tubi rivestiti via laser con IN625 a un prezzo competitivo rispetto alle tecnologie di protezione concorrenti.

REFERENZE

- (1) G.A.Camona: Smaltimento dei rifiuti con produzione di energia: problemi dei materiali” AIM conf. Processi e impianti di termoutilizzazione di RSU: ruolo dei materiali- Milano 4/4/2000
- (2) U.Forsberg, A.Wilson, M.Lundberg, L.Nylof: ” Composite tubes in waste incineration boilers” AIM conf. Processi e impianti di termoutilizzazione di RSU: ruolo dei materiali- Milano 4/4/2000

- (3) G.P. Mor, "Tecnologia thermal spray e slurry per le protezione di impianti di incenerimento rifiuti", Innovazione nella termoutilizzazione di rifiuti solidi urbani: materiali e processi, Giornata di studio AIM, 18.03.2003, Milano
- (4) Code of practice "Discontinuous corrosion testing in high temperature gaseous atmospheres" SMT4-CT95-2001 Nov. 2000
- (5) J.J.K. Stekly, "In situ weldcladding of abraded boiler tube walls: materials and programmable portable equipment", International Conference on Advances on Life Assessment of Fossil Power Plants, 11-13.03.2002, Orlando (USA)

A B S T R A C T

**ANTICORROSION COATINGS
FOR INCINERATOR SUPERHEATER COILS**

KEYWORDS:
coatings, corrosion, high temperature applications,
environment

In the frame of National and International Research Projects CESI developed and tested different materials and deposition technologies for protective coatings against corrosion of superheater coil tubes of incinerator plants. IN625, Ni-Cr 50/50 and Fe32Cr12Ni11Co coatings deposited by HVOF, sealed flame thermal spray and laser cladding technologies were tested in high temperature gas combustion simulated environment. After 1000 hours of test IN625 resulted the best material for SH tube applications and highest coating quality is achieved by laser cladding technology, especially in terms of very low porosity, no significant coating thickness reduction during the test and very compact scale formation.

CESI developed industrial processes of CO₂ and power di-

de laser cladding for coating SH tubes. In comparison to TIG welding the main advantages of laser cladding technology are the very low dilution of the base material into the coating (3-4 % in IN625 coating compared to 20-30% in TIG welding) even in single pass deposition (coating thickness 0.5-0.9 mm), the very thin heat affected zone into the base material and the possibility of bending the coated tubes after the deposition, without detaching or cracking the coating itself.

Following the interesting results obtained in CESI laboratory, IN625 coated tubes by laser cladding were tested also into an incinerator plant where a very aggressive corrosion environment was present: starting from a tube thickness of 4.8 mm after 6 months of operation the thickness of the nude tube was reduced to 1.3-1.6 mm, while no significant thickness reduction of the coating and tube were detected in the case of the tube coated by IN625 laser cladding.

A production facilities of superheater coated tubes by laser cladding is now in operation at CESI: market price of laser clad tubes are very competitive with the existing technologies.