



Desarrollo y Optimización de Recubrimientos de Superaleaciones con Adición de Cargas Cerámicas y Elementos Reactivos Obtenidos por Proyección Térmica para Aplicaciones de Resistencia a Oxidación a Alta Temperatura y Desgaste

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

IVÁN CERVERA GONZÁLEZ

Dirigida por:

Dr. D. KUDAMA A. RAZZAQ HABIB

Dr. D. JUAN JOSÉ SAURA BARREDA

Castellón, Mayo de 2011

“When I find myself in times of trouble Mother Mary comes to
me, speaking words of wisdom, let it be”

Lennon & McCartney

Agradecimientos:

En primer lugar mi agradecimiento a la Universidad Jaume I, por haberme permitido realizar este trabajo en sus instalaciones. A mis directores de tesis Juan y Kudama, que me han aportado tanta luz y a los que considero como unos amigos. A los técnicos de SCIC de la UJI, Javier y Gabriel por su asesoramiento para el SEM y el equipo de XRD. A mis compañeros y amigos, que me han mostrado su apoyo y afecto, en ocasiones apenas perceptible, pero que tanto me ha ayudado. Por último a todos mis profesores y todas aquellas personas que me han servido de modelo y motivación para superar las vicisitudes de la ciencia...y de la vida (Julio, Fernando, J. Puig, Federico, etc.), sin los cuales este trabajo hubiera sido, evidentemente, imposible.

A todos vosotros, de corazón, muchas gracias.

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1. ANTECEDENTES | 1 |
| 1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 13 |
| 1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN | 15 |
| 1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN..... | 17 |
| 1.5. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN..... | 20 |
| 1.5.1. ENSAYOS PREVIOS..... | 20 |
| 1.5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS | 20 |
| 1.5.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS | 21 |
| 1.5.4. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS | 21 |
| 1.5.4.1. Probetas para ensayo a alta temperatura. | 21 |
| 1.5.4.2. Probetas para ensayo de desgaste..... | 21 |
| 1.5.5. ENSAYOS Y CARACTERIZACIÓN | 21 |
| 1.5.5.1. Termogravimetría..... | 21 |
| 1.5.5.2. Microdureza | 22 |
| 1.5.5.3. Desgaste abrasivo | 22 |
| 1.5.6. CONCLUSIONES | 22 |
| 1.5.7. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN (DIAGRAMA)..... | 23 |
| 1.6. REFERENCIAS..... | 25 |

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 2: OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA..... | 1 |
| 2.1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2.1.1. CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS..... | 1 |
| 2.1.2. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN | 3 |
| 2.1.2.1.- Oxidación lineal..... | 4 |
| 2.1.2.2.- Oxidación logarítmica | 4 |
| 2.1.2.3.- Oxidación parabólica..... | 5 |
| 2.2. OXIDACIÓN DE METALES Y ALEACIONES..... | 7 |
| 2.2.1. OXIDACIÓN DE METALES PUROS..... | 7 |
| 2.2.1.1.- Oxidación del níquel..... | 7 |
| 2.2.1.2.- Oxidación del cromo | 8 |
| 2.2.1.3.- Oxidación del hierro..... | 9 |
| 2.2.2. OXIDACIÓN DE ALEACIONES | 12 |
| 2.2.2.1.- Oxidación del acero inoxidable | 12 |
| 2.2.2.2.- Influencia de los elementos de aleación..... | 13 |
| 2.2.2.2.1. Efecto de la adición de níquel | 13 |
| 2.2.2.2.2. Efecto de la adición de cromo..... | 14 |
| 2.2.2.2.3. Efecto de la adición de aluminio | 15 |
| 2.3. MATERIALES PARA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA..... | 16 |
| 2.3.1. REQUISITOS DE LOS MATERIALES PARA ALTA TEMPERATURA..... | 18 |
| 2.3.1.1.- Resistencia al medio..... | 19 |
| 2.3.1.2.- Resistencia al desgaste | 20 |
| 2.3.1.3.- Resistencia al creep..... | 20 |
| 2.3.1.5.- Corrosión-fatiga | 21 |
| 2.3.1.6.- Conductividad térmica | 21 |
| 2.3.2. ACEROS..... | 21 |
| 2.3.2.1.- Aceros al carbono y ferríticos de baja aleación | 21 |
| 2.3.2.2.- Aceros inoxidables | 22 |
| 2.3.3. ALEACIONES BASE NÍQUEL Y SUPERALEACIONES | 23 |
| 2.3.4. METALES REFRACTARIOS | 25 |
| 2.3.4.1.- Tungsteno | 25 |
| 2.3.4.2.- Molibdeno..... | 26 |
| 2.3.4.3.- Tántalo | 26 |
| 2.3.4.4.- Circonio | 27 |

| | |
|--|----|
| 2.3.4.5.- Cromo..... | 27 |
| 2.3.4.6.- Niobio..... | 27 |
| 2.4. recubrimientos resistentes A ALTA TEMPERATURA | 28 |
| 2.4.1. INTRODUCCIÓN | 28 |
| 2.4.2. ALEACIONES Ni-Cr | 29 |
| 2.4.3. SUPERALEACIONES..... | 30 |
| 2.4.3.1.- Superalaciones base hierro..... | 30 |
| 2.4.3.2.- Superalaciones base níquel y cobalto (MCrAlY) | 30 |
| 2.4.4. BARRERAS TÉRMICAS (TBC's)..... | 32 |
| 2.4.5. RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS | 33 |
| 2.4.5.1.- Introducción..... | 33 |
| 2.4.5.2.- Recubrimientos obtenidos por proyección térmica | 35 |
| 2.4.5.3.- Propiedades | 36 |
| 2.5. PROYECCIÓN TÉRMICA..... | 39 |
| 2.5.1.- INTRODUCCIÓN..... | 39 |
| 2.5.1.1. Definición | 39 |
| 2.5.1.2. Antecedentes históricos..... | 39 |
| 2.5.1.3. Descripción del proceso | 40 |
| 2.5.1.3.1. Deposición de las partículas..... | 40 |
| 2.5.1.3.2. Formación del recubrimiento..... | 42 |
| 2.5.1.4. Adherencia al sustrato | 43 |
| 2.5.1.5. Propiedades de los recubrimientos | 45 |
| 2.5.2.- CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS | 46 |
| 2.5.3.- TÉCNICAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA | 47 |
| 2.5.3.1. Calentamiento eléctrico..... | 47 |
| 2.5.3.1.1. Proyección térmica por plasma..... | 47 |
| 2.5.3.1.2. Proyección térmica por arco voltaico | 48 |
| 2.5.3.2. Calentamiento por combustión | 49 |
| 2.5.3.2.1. Oxifuel de alta velocidad (HVOF) | 49 |
| 2.5.3.2.2. Proyección térmica por detonación (D-gun)..... | 50 |
| 2.5.3.2.3. Proyección térmica oxifuel..... | 51 |
| 2.6. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS | 53 |
| 2.6.1. INTRODUCCIÓN | 53 |
| 2.6.2. PLASTICIDAD DEL RECUBRIMIENTO | 57 |

ÍNDICE

| | |
|--------------------------------------|----|
| 2.6.3. MECANISMO DE DIFUSIÓN | 57 |
| 2.6.4. FORMACIÓN DE ÓXIDOS | 57 |
| 2.6.5. CRECIMIENTO DE ÓXIDOS | 58 |
| 2.6.6. FALLO DEL RECUBRIMIENTO | 59 |
| 2.7. REFERENCIAS..... | 60 |

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 3: DESGASTE DE MATERIALES | 1 |
| 3.1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 3.1.1. DEFINICIÓN..... | 1 |
| 3.1.2. FRICCIÓN | 4 |
| 3.1.2.1.- Leyes de la fricción | 4 |
| 3.1.2.2.- Mecanismos de fricción en deslizamiento..... | 6 |
| 3.1.2.3.- Caracterización de la fricción en deslizamiento sin lubricación | 9 |
| 3.1.3. DESGASTE | 11 |
| 3.1.3.1.- Desgaste adhesivo | 13 |
| 3.1.3.2.- Desgaste abrasivo | 14 |
| 3.1.3.3.- Desgaste por fatiga | 16 |
| 3.1.3.4.- Desgaste por impacto | 16 |
| 3.1.3.5.- Desgaste químico..... | 17 |
| 3.1.3.6.- Desgaste por cavitación | 18 |
| 3.1.3.7.- Desgaste por vibraciones “fretting” | 18 |
| 3.1.4. FRICCIÓN Y DESGASTE DE METALES | 19 |
| 3.1.5. FRICCIÓN Y DESGASTE DE MATERIALES CERÁMICOS..... | 19 |
| 3.1.6. TASA DE DESGASTE | 19 |
| 3.2. materiales resistentes al desgaste ABRASIVO..... | 21 |
| 3.2.1. ALÚMINA..... | 21 |
| 3.2.2. ZIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ)..... | 21 |
| 3.2.3. SISTEMA ALÚMINA/TITANIA | 22 |
| 3.2.4. SISTEMA WC/Co | 22 |
| 3.3. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS | 23 |
| 3.4. REFERENCIAS..... | 26 |

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 4: MATERIALES, TÉCNICAS DE APLICACIÓN Y ENSAYOS PARA SU CARACTERIZACIÓN ... | 1 |
| 4.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS..... | 1 |
| 4.1.1. ACERO F-1110..... | 1 |
| 4.1.2. SUPERALEACIÓN NiCrAlY..... | 1 |
| 4.1.3. ALÚMINA..... | 2 |
| 4.1.3.1. Alúmina micrométrica..... | 3 |
| 4.1.3.2. Alúmina nanoestructurada | 3 |
| 4.1.4. ELEMENTOS REACTIVOS..... | 4 |
| 4.1.3.1. Hafnio | 4 |
| 4.1.3.2. Cerio | 4 |
| 4.1.4.3. Tántalo..... | 4 |
| 4.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS..... | 5 |
| 4.2.1. OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA | 5 |
| 4.2.1.1. Corte..... | 5 |
| 4.2.1.2. Granallado | 5 |
| 4.2.1.3. Limpieza y desengrase | 6 |
| 4.2.1.4. Mezclado de polvos..... | 7 |
| 4.2.1.5. Proyección térmica..... | 8 |
| 4.2.1.5.1. Pistola de proyección térmica..... | 8 |
| 4.2.1.5.2. Portamuestras | 11 |
| 4.2.1.6. Desbaste y pulido | 12 |
| 4.2.1.7. Tratamiento térmico | 14 |
| 4.2.2. DESGASTE ABRASIVO | 15 |
| 4.2.2.1. Corte..... | 15 |
| 4.2.2.2. Desbaste | 16 |
| 4.2.2.3. Granallado | 16 |
| 4.2.2.4. Limpieza y desengrase | 16 |
| 4.2.2.5. Mezclado de polvos..... | 16 |
| 4.2.2.6. Proyección térmica..... | 17 |
| 4.2.2.7. Desbaste | 17 |
| 4.2.2.8. Tratamiento térmico | 17 |
| 4.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)..... | 17 |
| 4.4. ANÁLISIS TRIBOLÓGICO (“PIN ON DISK”) | 20 |
| 4.5. ANÁLISIS DE MICRODUREZA | 22 |

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 4.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X | 24 |
| 4.7. MICROSCOPIA OPTICA | 25 |
| 4.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) | 26 |
| 4.9. ANÁLISIS DE ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS-X..... | 28 |
| 4.10. REFERENCIAS..... | 29 |

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 5: RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA | 1 |
| 5.1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 5.2. ACERO F-1110..... | 2 |
| 5.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 2 |
| 5.3. ACERO F-1110+superaleación | 3 |
| 5.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 3 |
| 5.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 5 |
| 5.3.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 5 |
| 5.3.2.2. Análisis en línea..... | 9 |
| 5.3.2.3. Estudio de la distribución de fases/elementos (mapping)..... | 12 |
| 5.3.3. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)..... | 14 |
| 5.4. ACERO F-1110+superaleación/Al ₂ O ₃ (60/40) | 16 |
| 5.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 16 |
| 5.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 18 |
| 5.4.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 18 |
| 5.4.2.2. Análisis en línea..... | 24 |
| 5.4.2.3. Estudio de la distribución de fases/elementos (Mapping) | 28 |
| 5.4.3. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)..... | 32 |
| 5.5. ACERO F-1110+superaleación/Al ₂ O ₃ (60/40)+0.05% Hf..... | 37 |
| 5.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 37 |
| 5.5.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 39 |
| 5.5.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 39 |
| 5.5.2.2. Análisis en línea..... | 42 |
| 5.6. ACERO F-1110+superaleación/Al ₂ O ₃ (60/40)+0.1% Hf..... | 43 |
| 5.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 43 |
| 5.6.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 45 |
| 5.6.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 45 |
| 5.6.2.2. Análisis en línea..... | 47 |
| 5.7. ACERO F-1110+superaleación/Al ₂ O ₃ (60/40)+0.05% Ta | 48 |
| 5.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 48 |
| 5.7.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 50 |
| 5.7.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 50 |
| 5.7.2.2. Análisis en línea..... | 52 |
| 5.8. ACERO F-1110+superaleación/Al ₂ O ₃ (60/40)+0.1% Ta | 53 |

| | |
|---|----|
| 5.8.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO | 53 |
| 5.8.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 55 |
| 5.8.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 55 |
| 5.8.2.2. Análisis en línea..... | 57 |
| 5.9. ACERO F-1110+superaleación/Al ₂ O ₃ (60/40)+0.05% Ce | 58 |
| 5.9.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO | 58 |
| 5.9.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 60 |
| 5.9.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 60 |
| 5.9.2.2. Análisis en línea..... | 63 |
| 5.10. ACERO F-1110+superaleación/Al ₂ O ₃ (60/40)+0.1% Ce | 64 |
| 5.10.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 64 |
| 5.8.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 66 |
| 5.8.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 66 |
| 5.10.2.2. Análisis en línea..... | 69 |
| 5.11. Resumen de resultados oxidación alta temperatura | 71 |
| 5.11.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 71 |
| 5.11.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... | 74 |
| 5.11.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema | 74 |
| 5.11.2.2. Análisis en línea..... | 75 |
| 5.11.3. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)..... | 76 |

CAPÍTULO 6: RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS 1

6.1. INTRODUCCIÓN 1

6.2. ACERO F-1110+superaleación/ Al_2O_3 (60/40) 2

6.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO 2

6.2.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)..... 5

6.2.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema 5

6.2.2.2. Análisis en línea 9

6.2.2.3. Estudio de la distribución de fases/elementos (Mapping) 12

6.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)..... 16

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 7: RESULTADOS DE DESGASTE ABRASIVO..... | 1 |
| 7.1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 7.2. RESULTADOS ENSAYO DESGASTE..... | 3 |
| 7.2.1. RECUBRIMIENTOS MICROMÉTRICOS..... | 3 |
| 7.2.2. RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS..... | 6 |
| 7.3. RESULTADOS ENSAYO DUREZA | 9 |
| 7.3.1. RECUBRIMIENTOS MICROMÉTRICOS..... | 9 |
| 7.3.2. RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS..... | 11 |

ÍNDICE

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS 1

 8.1. CONCLUSIONES 1

 8.2. TRABAJOS FUTUROS..... 3

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

La degradación de materiales a altas temperaturas es un serio problema en numerosas industrias, tanto tradicionales como de alta tecnología. Las turbinas de gas en aeronáutica, centrales de producción de energía mediante combustibles fósiles, refinerías e industrias petroquímicas, industrias de cerámica y vidrio, así como elementos de caldeo para hornos de alta temperatura son ejemplos donde la corrosión y el desgaste, bien limitan el uso de materiales, bien reducen su vida útil. Además, este fenómeno juega un papel de gran importancia en la selección de materiales para la construcción de equipamiento industrial [1,2].

El término *corrosión a alta temperatura* se refiere a la degradación química de un material a temperaturas mayores a la ambiental, cuando es expuesto a un ambiente corrosivo. Cómo de alta es la temperatura es un término relativo que varía de un material a otro y, en muchos casos del medio de trabajo [1].

Cuando hablamos de corrosión a alta temperatura tratamos con dos términos diferentes al mismo tiempo; el primero es la *alta temperatura* en sí misma, y el segundo es el medio o ambiente donde se encuentra.

Los mayores requerimientos de energía han hecho necesario tener sistemas de operación de mayor eficiencia. Por ejemplo en el caso de las turbinas de gas, existe una tendencia a incrementar de forma continua la temperatura de los gases de admisión para mejorar su rendimiento. Con el incremento de la temperatura, las especificaciones de los materiales se vuelven más exigentes. Los requisitos no incluyen únicamente buena resistencia a oxidación a esas temperaturas, sino también estabilidad en sus propiedades mecánicas y suficiente resistencia al desgaste. El cumplimiento de estos requisitos simultáneamente no siempre puede ser conseguido por una determinada aleación. Por ejemplo, en el caso del desarrollo de superaleaciones, la alta resistencia mecánica se consigue con altos contenidos de aluminio y relativamente bajos de cromo. Pero esto es a expensas de la resistencia a corrosión, que requiere un alto contenido en este último. Por tanto es necesario utilizar una vía alternativa para aunar los altos requerimientos de resistencia tanto al deterioro mecánico (desgaste) como químico (oxidación/corrosión).

La ingeniería de superficies es una actividad multidisciplinar cuyo objetivo es adecuar la superficie de componentes de ingeniería para mejorar su funcionalidad. El *Handbook ASM* [3] define la ingeniería de superficies como el “tratamiento de la superficie y subsuperficie de un material para que ésta pueda desempeñar funciones distintas de las que se demandan del material en su conjunto”. Las propiedades o características superficiales de componentes ingenieriles pueden ser:

- Mejora de la resistencia a corrosión mediante barreras o material de sacrificio
- Mejora de la resistencia a oxidación, sulfuración, etc.
- Mejora de la resistencia al desgaste
- Reducción de las pérdidas por fricción
- Mejora de propiedades mecánicas, por ejemplo resistencia a fatiga y tenacidad
- Modificación de las propiedades eléctricas o electrónicas
- Aislamiento térmico
- Mejora de la apariencia estética

Tal y como se indica en la **Tabla 1.1** estas propiedades se pueden modificar metalúrgicamente, mecánicamente, químicamente o mediante la adición de un recubrimiento.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

| Tratamiento superficial/tipo de recubrimiento | Beneficios principales |
|--|--|
| Modificación metalúrgica superficial | |
| Endurecimiento superficial localizado (llama, inducción, láser, haz de electrones) | Mejora la resistencia al desgaste debido a la formación de una superficie martensítica de alta dureza |
| Fusión por láser | Mejora la resistencia al desgaste debido al afino de grano y la formación de finos precipitados dispersos |
| Shot peening | Mejora la resistencia a fatiga debido a la inducción de fuerzas de compresión superficiales. Además reduce las tensiones de tracción que producen grietas por corrosión bajo tensiones |
| Modificación de la composición superficial | |
| Fosfatado | Mejora la resistencia a corrosión de los aceros, así como la adherencia de posteriores recubrimientos y la lubricación |
| Cromado electrolítico | Mejora la resistencia a corrosión, así como la adherencia de recubrimientos orgánicos y proporciona un acabado superficial de alto valor estético |
| Pavonado | Utilizado para aplicaciones decorativas |
| Anodizado | Mejora la resistencia a corrosión del aluminio. También su apariencia y estética, resistencia a la abrasión y adherencia de pinturas |
| Tratamiento con vapor | Utilizado en pulvimetalurgia de metales ferrosos para incrementar la resistencia al desgaste |
| Cementación | Utilizado principalmente en aceros para mejorar su resistencia al desgaste y a fatiga |
| Nitruración | Utilizado principalmente en aceros para mejorar su resistencia al desgaste, a fatiga y a corrosión (excepto aceros inoxidable) |
| Carbonitruración | Utilizado principalmente en aceros para mejorar su resistencia al desgaste |
| Nitrocarbización | Mejora la resistencia al rayado de aleaciones férreas |
| Cromado por difusión | Mejora la resistencia a corrosión por sales fundidas |
| Pack cementation (aluminio) | Mejora la resistencia a oxidación, sulfidación y carburización |
| Pack cementation (silicio) | Mejora la resistencia a oxidación |
| Borizado | Mejora la resistencia al desgaste, desgaste por oxidación y fatiga |
| Implantación iónica | Mejora la fricción y resistencia al desgaste para gran variedad de sustratos |
| Aleación por láser | Mejora la resistencia al desgaste |
| Adición de una capa superficial o recubrimiento | |
| Recubrimientos orgánicos | Mejora la resistencia a corrosión, desgaste y aspecto estético |
| Recubrimientos cerámicos | Mejora la resistencia a corrosión |
| Recubrimientos cerámicos por sinterización | Mejora la resistencia térmica y al desgaste |
| Galvanizado en caliente | Mejora la resistencia a corrosión de sustratos de acero |
| Inmersión en aluminio | Mejora la resistencia a oxidación y corrosión de sustratos de acero |
| Inmersión en plomo-estaño | Mejora la resistencia a corrosión de sustratos de acero |
| Estañado electrolítico | Mejora la resistencia a corrosión de sustratos de acero |
| Zincado-niquelado electrolítico | Mejora la resistencia a corrosión de sustratos de acero |
| Electrodeposición | Dependiendo de los materiales a recubrir, mejora de la resistencia a corrosión, resistencia al desgaste, propiedades eléctricas o aspecto estético |
| Depósitos no electrolíticos | Mejora la resistencia a corrosión y al desgaste |
| Recubrimientos mecánicos | Mejora la resistencia a corrosión |
| Soldadura | Mejora la resistencia a corrosión y al desgaste. Permite la recuperación de piezas desgastadas |
| Proyección térmica | Mejora la resistencia al desgaste principalmente. También utilizada para incrementar la resistencia a corrosión y como barrera térmica. Permite la modificación de las propiedades dieléctricas así como la recuperación de piezas desgastadas |
| Unión metálica (cladding) | Mejora la resistencia a corrosión |
| Láser cladding | Mejora la resistencia al desgaste |
| Difusión de carburos (baño de sales) | Principalmente utilizada para mejorar la resistencia al desgaste de aceros de herramientas |
| CVD | Mejora la resistencia al desgaste y a corrosión. Permite el crecimiento epitaxial en semiconductores |
| PVD | Mejora la resistencia al desgaste y a corrosión. También las propiedades ópticas y electrónicas. Así mismo se utiliza por su alto valor estético |

Tabla 1.1. Tratamientos superficiales y beneficios obtenidos

No se puede considerar al material masivo o sustrato totalmente independiente del tratamiento superficial. Muchos procesos superficiales no se limitan a la zona inmediatamente inferior a la superficie y pueden afectar al sustrato debido a su exposición a ciclos térmicos o tensiones mecánicas. Por ejemplo, en los tratamientos de difusión (cementación, nitruración, etc.) es frecuente que los ciclos térmicos a los que se ve sometido el sustrato provoquen transformaciones de fase y así cambio de propiedades. También en los tratamientos de shot-peening que deforman deliberadamente la superficie del sustrato para inducir tensiones de compresión que mejoran la vida a fatiga.

El deterioro progresivo debido a la corrosión y al desgaste conlleva pérdida de eficiencia en las industrias y en el peor de los casos a su cierre. Esto provoca, de forma directa o indirecta, unas pérdidas de cientos de billones de dólares anualmente. Por ejemplo, la corrosión de metales cuesta a la economía mundial del orden de 600 billones de dólares al año, a los precios actuales.

De todos modos, alrededor del 40% de los costes totales podrían ser evitados mediante la correcta aplicación de los métodos preventivos. La Tabla 1.2 muestra un listado desglosado de los costes de la corrosión de metales en los Estados Unidos, mientras que en la Tabla 1.3 se puede ver un listado análogo de los costes por desgaste.

| Industria | Billones de dólares | |
|--------------------|---------------------|-------|
| | 1975 | 1995 |
| Total industrias | | |
| Total | 82,0 | 296,0 |
| Evitables | 33,0 | 104,0 |
| Vehículos de motor | | |
| Total | 31,4 | 94,0 |
| Evitables | 23,1 | 65,0 |
| Aeronáutica | | |
| Total | 3,0 | 13,0 |
| Evitables | 0,6 | 3,0 |
| Otras industrias | | |
| Total | 47,6 | 189,0 |
| Evitables | 9,3 | 36,0 |

Tabla 1.2. Coste de la corrosión metálica en Estados Unidos

| Industria | Operación | Pérdida de masa (a), 10¹² Btu |
|--------------------------------|----------------------|---|
| Servicios (28% consumo total) | Sellado | 185,00 |
| | Accesorios | 120,00 |
| | Rodamientos | 55,00 |
| | Seguridad | 145,00 |
| | Total | 505,00 |
| Transporte (26% consumo total) | Frenos | - |
| | Válvulas | - |
| | Pistones | - |
| | Transmisiones | - |
| | Rodamientos | - |
| | Engranajes | - |
| | Total | - |
| Minería | Procesado | 22,80 |
| | Minería superficial | 13,26 |
| | Ejes | 10,70 |
| | Perforación | 5,58 |
| | Total | 52,34 |
| Agricultura | Cultivo | 16,85 |
| | Siembra | 2,47 |
| | Total | 19,32 |
| Metalurgia primaria | Laminado en caliente | 14,30 |
| | Laminado en frío | 0,14 |
| | Total | 14,44 |

Tabla 1.3. Operaciones industriales con significativo coste económico por desgaste

La complejidad aumenta cuando tratamos los efectos combinados del desgaste y la corrosión, que generan pérdidas de material mucho mayores a los efectos de cada proceso por separado, lo que indica una sinergia entre ambos. Aunque la corrosión puede tener lugar en ausencia de desgaste lo contrario raramente ocurre. La corrosión acompaña a los procesos de desgaste en todos los medios exceptuando el vacío o las atmósferas protectoras. La corrosión y el desgaste se combinan frecuentemente causando daños muy agresivos en industrias tales como minería, procesado de minerales, procesos químicos, papeleras e industrias productoras de energía. Los procesos de corrosión y desgaste involucran muchos mecanismos cuya acción combinada produce el refuerzo mutuo de su efectividad. La Tabla 1.4 muestra las relaciones que se han identificado entre el desgaste abrasivo y la corrosión que podrían incrementar significativamente la degradación del material en ambientes húmedos.

Abrasión

Elimina los óxidos protectores y los recubrimientos dejando a exposición el metal desnudo, además de eliminar partículas metálicas

Forma surcos y abolladuras microscópicas donde se producen celdas de corrosión

Elimina superficies endurecidas por deformación plástica

Las grietas de los constituyentes frágiles forman lugares preferentes para la rotura por presión hidráulica

La deformación plástica originada por altas tensiones de contacto metal-mineral provoca susceptibilidad al ataque químico

Corrosión

Provoca picaduras que inducen la formación de microgrietas

Las microgrietas y picaduras favorecen la rotura por impactos

Aumenta la rugosidad superficial lo que reduce la energía necesaria para erosionar el metal

Puede producir hidrógeno con su consiguiente absorción e inducción a la formación de grietas en el acero

Ataca selectivamente a los bordes de grano y a las fases menos nobles de las estructuras multifásicas, debilitando el material adyacente

Impacto

La deformación plástica hace a algunos constituyentes más susceptibles a la corrosión

Grietas de constituyentes frágiles, dividen los constituyentes dúctiles para formar sitios para la corrosión en resquicio

Suministra energía cinética para favorecer los mecanismos de abrasión

Aumenta la presión de agua en molinos provocando roturas, cavitación y erosión en metales y metales protegidos mediante óxidos

Aumenta la presión del agua y los gases provocando temperaturas desconocidas, cambios de fase y reacciones de descomposición

Calienta los metales, minerales o fluidos, incrementando los efectos corrosivos

Tabla 1.4. Relaciones sinérgicas entre los mecanismos de corrosión y desgaste

Los efectos combinados de desgaste y corrosión también pueden producir corrosión galvánica en algunas aplicaciones, tales como la trituración y molienda de minerales. Las partículas de desgaste (debris) y los productos de corrosión que se forman durante estos procesos influyen en la calidad del producto y pueden afectar adversamente a sus propiedades [4, 5, 6, 7]. Las interacciones electroquímicas entre los minerales y el medio de trituración pueden provocar pares galvánicos que lleva a un incremento en el desgaste por corrosión.

Gracias a sus buenas propiedades el acero resulta un material muy adecuado y utilizado en un amplio rango de aplicaciones de ingeniería. Posee una variedad de excelentes propiedades mecánicas, como resistencia, tenacidad, ductilidad. Además resulta fácil de trabajar, se puede soldar y pintar. Otros factores positivos incluyen su disponibilidad, capacidad de reciclado y bajo coste. Debido a que el acero es susceptible de corroerse en presencia de humedad y de oxidarse a altas temperaturas, su uso satisfactorio en estas condiciones requiere de métodos de protección.

Los métodos de protección frente a la corrosión de los aceros incluyen:

- Modificación de su composición química, utilizando aceros de alta aleación o inoxidables en lugar de aceros al carbono o de baja aleación.
- Modificación del medio de trabajo mediante desecación o el uso de inhibidores.
- Control del potencial electroquímico mediante la aplicación de corrientes anódicas o catódicas.
- Aplicación de recubrimientos orgánicos, metálicos o inorgánicos (cerámicas y vidrios).

La aplicación de recubrimientos resistentes a la corrosión es uno de los medios más utilizados para proteger el acero. Tal y como se muestra en la Tabla 1 existe una amplia variedad de recubrimientos para elegir y la elección correcta depende del tamaño y accesibilidad del componente, el medio corrosivo, la temperatura prevista, la distorsión producida en el componente, el espesor del recubrimiento obtenido (Figura 1.1), el coste, etc. El uso de recubrimientos ha progresado desde el inicial de tipo “problem solving” a la situación actual en la que recubrimientos de distinto tipo forman parte del proceso integral de diseño.

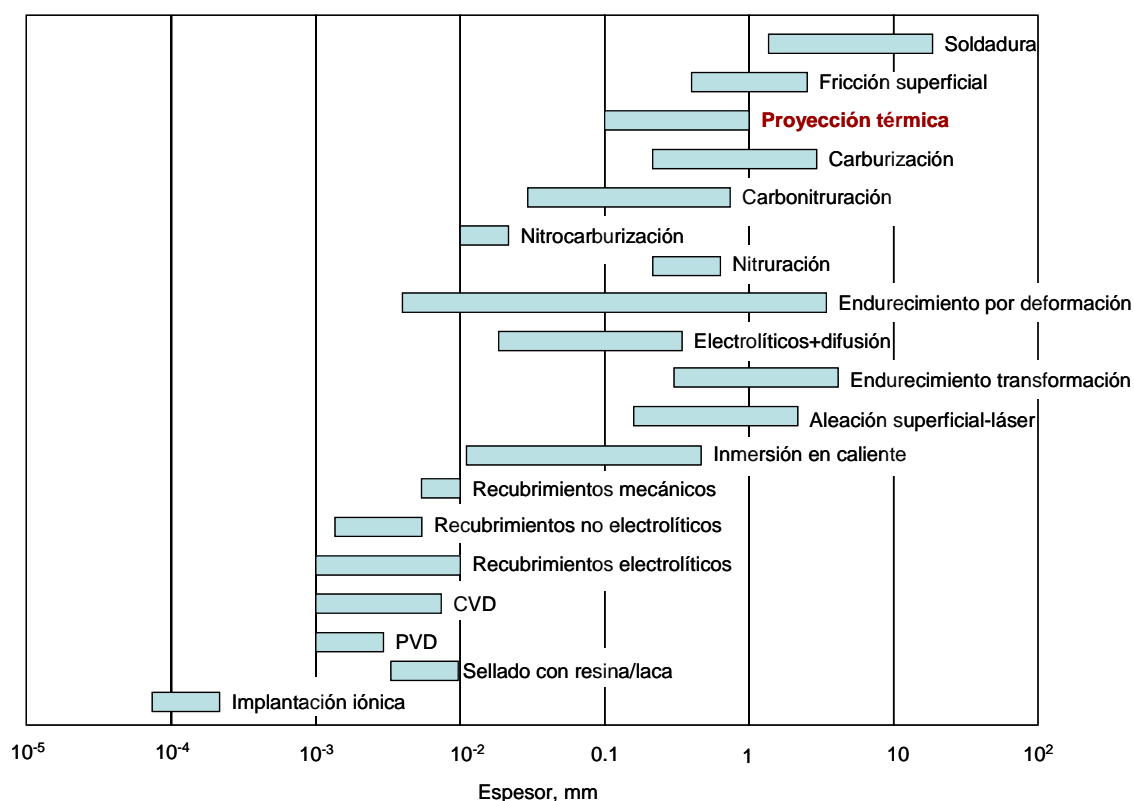


FIGURA 1.1. Espesor aproximado de varios tratamientos superficiales en ingeniería

Un requerimiento esencial para la aplicación de un material metálico a altas temperaturas es su resistencia a corrosión u oxidación en esas condiciones. Esto se consigue si forma capas protectoras de óxidos en su superficie. Las capas de óxidos pueden formarse durante el servicio por la reacción de los elementos del material con el oxígeno del ambiente o pueden ser producidas mediante una deliberada pre-oxidación en atmósferas y temperaturas adecuadas.

La acción protectora de estas capas de óxidos depende de su capacidad de reducir la velocidad de la reacción de oxidación/corrosión, actuando como una barrera para la difusión entre el sustrato y el medio. Por tanto, juegan un papel clave en la aplicación de materiales para alta temperatura, así como en su comportamiento termo-mecánico. La barrera a la difusión que previene de un ataque químico severo puede deteriorarse debido a cargas mecánicas. Para una evaluación del comportamiento del material fiable es necesario, además poseer la máxima información cuantitativa posible sobre el comportamiento de las capas bajo las condiciones de servicio.

Para promover la formación de las capas protectoras en la superficie del material se añaden los elementos de aleación adecuados durante el proceso de fabricación del material. Los más importantes son el cromo y el aluminio. En algunos casos el silicio es también importante. Con frecuencia se encuentran otros elementos en la superficie, incluyendo los propios del material base.

Es frecuente que los materiales utilizados en aplicaciones tecnológicas, estén formados por diferentes capas, con fases de varias composiciones. La distribución de dichos componentes tras largos periodos de tiempo es determinada por su estabilidad y el gradiente de la presión parcial de oxígeno a través de todo el recubrimiento.

Estos recubrimientos implican la presencia de los óxidos protectores Cr_2O_3 y Al_2O_3 como para las aleaciones en masa, pero con la ventaja de poder contener mayor cantidad de aluminio y/o cromo que la aleación base, ya que su composición no está limitada por consideraciones mecánicas. El efecto protector del Cr_2O_3 está limitado a temperaturas del orden de 1000°C debido a la formación de Cr_2O_3 volátil, mientras que el Al_2O_3 es efectivo a mayor temperatura [8,9].

Otro problema de importancia que se debe resolver, tal y como se ha expresado con anterioridad, es la resistencia al desgaste de los materiales o de los recubrimientos que se apliquen sobre estos. Tal y como se describirá en el *capítulo 3*, existen distintos tipos de desgaste, pero hay solamente cuatro sistemas principales de desgaste.

Estos son:

- Sólidos con baja rugosidad superficial deslizando sobre otros
- Sólidos irregulares, duros deslizando sobre superficies más blandas
- Fatiga por tensiones alternantes
- Fluidos, con o sin partículas en suspensión, en movimiento relativo a una superficie sólida

Tal y como se muestra en la figura 1.2, el desgaste que tiene lugar en estos sistemas tribológicos puede ser corregido y solucionado mediante recubrimientos o modificando la composición química o metalúrgica del sustrato.

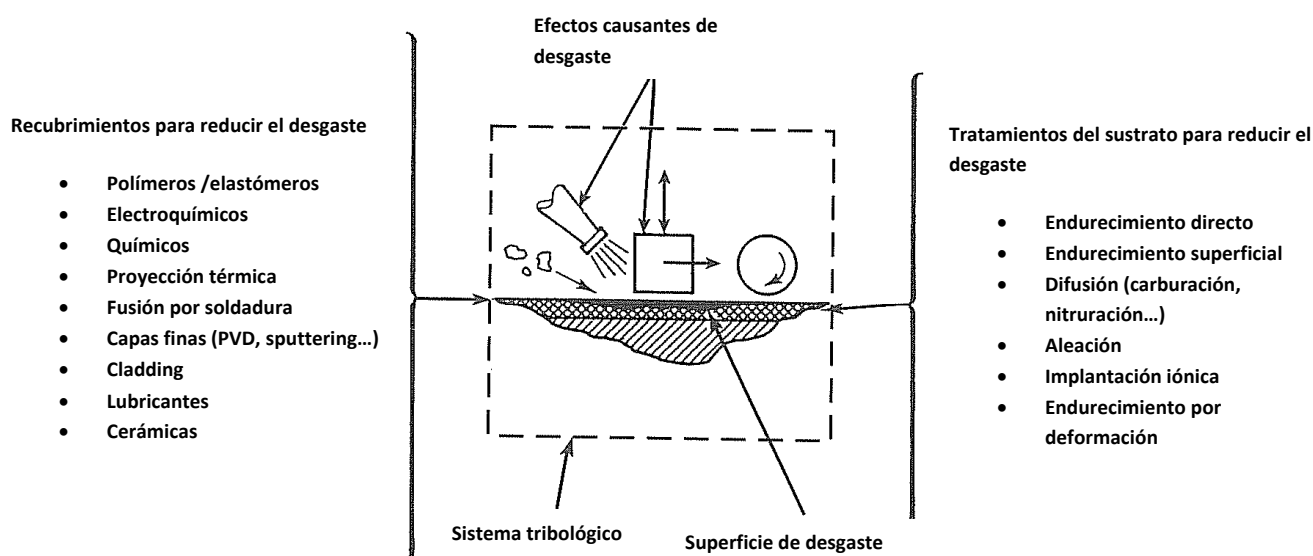


FIGURA 1.2. Técnicas superficiales utilizadas para prevenir el desgaste

Las seis técnicas tradicionales aplicadas a los materiales para tratar el desgaste producido en los sistemas tribológicos anteriores incluyen:

- Separación de las superficies rozantes mediante la aplicación de capas lubricantes.
- Endurecimiento de la superficie de rozamiento mediante tratamientos como cementación, nitruración, cromado duro electrolítico o los más recientes CVD, PVD o implantación iónica.
- Incrementar la resistencia a fractura de la superficie rozante. Muchos procesos de desgaste están determinados por la fractura superficial de los componentes, así la tenacidad y la resistencia a la fractura juegan un papel importante en las superficies resistentes a desgaste. El uso de materiales de muy alta dureza tales

como cerámicas, carburos y cromado duro pueden acarrear problemas que anulan el beneficio de la dureza superficial.

- Mejorar la resistencia a corrosión de la superficie. Ejemplos de este tipo incluyen el uso de aleaciones base níquel o cobalto de alta resistencia a la erosión, cavitación y ataque químico.
- Selección de materiales para los pares rozantes con adecuada resistencia al desgaste metal/metal. Aleaciones base cobalto y níquel-cromo-boro han sido utilizadas durante años para estas aplicaciones. Otras alternativas como aceros para herramientas, aleaciones endurecidas por difusión o algunos recubrimientos electrolíticos pueden ser utilizadas.
- Utilización de materiales de alta resistencia a fatiga. Elementos de máquinas tales como rodamientos, engranajes, levas y otros transmisores de potencia sufren desgaste debido a fenómenos de fatiga en su superficie. Esfuerzos puntuales (o en línea) repetidos pueden conducir a la formación de grietas superficiales y provocar el fallo del componente. Se puede prevenir mediante la utilización de aceros de alta dureza, aceros cementados o endurecidos mediante llama, inducción o haz de electrones.

Existen numerosos procesos para la aplicación de recubrimientos resistentes a oxidación y al desgaste. Para grandes superficies a proteger, procesos como el chapado (cladding) o la coextrusión son ampliamente utilizados. En las primeras calderas de vapor mediante carbón, para la generación de energía, la corrosión debida a los gases de combustión y partículas de cenizas provocó severas pérdidas de material en las tuberías de los evaporadores de acero al carbono [8,10].

Este comportamiento se mejoró mediante la aplicación de capa interna de acero inoxidable (AISI 304, 316 y 310) sobre el acero al carbono. En condiciones más severas de trabajo, una combinación de 50Cr/50Ni sobre Incoloy 800 ha mostrado una mejor relación coste/beneficio. Aunque la aleación 50Cr/50 Ni tiene una excelente resistencia a corrosión, posee baja ductilidad y presenta problemas para su fabricabilidad. Una reducción del contenido en cromo para reducir el potencial de formación del cromo alfa puede ser beneficioso [11-13].

El recubrimiento con aluminio (*pack cementation*) es con mucho el más común de los recubrimientos por difusión y es utilizado para proteger un amplio rango de componentes de turbinas para aplicaciones aeroespaciales, marinas e industriales. El espesor habitual en la superficie exterior de los álabes de las turbinas de gas es de 25-

75 μm y el contenido en aluminio varía entre 25-40% dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico. Dado que el recubrimiento se forma por la interdifusión entre el aluminio depositado y el material base, la composición del primero estará influenciada significativamente por el sustrato [13,14].

A principios de los años 70 se desarrolló la aleación para recubrimientos MCrAlY, (donde M= Co, Ni o ambos Co y Ni) cuyas ventajas frente a otros materiales utilizados hasta la época eran las siguientes:

- Posibilidad de una mayor selección en la composición química.
- Superior resistencia a oxidación
- Superior ductilidad
- Mayor adherencia al sustrato para ciclos térmicos debido a la adición del itrio.

Estos recubrimientos fueron inicialmente aplicados mediante la técnica de *deposición física en fase vapor* (PVD), pero los procesos de proyección térmica han mostrado una creciente competitividad. Recientemente también se han utilizado técnicas electrolíticas para aplicar este recubrimiento. En la proyección térmica por plasma a baja presión (LPPS), también denominada proyección por plasma al vacío (VPS), una pistola proyecta polvo prealeado fundido o semifundido hacia la superficie del componente en una cámara con gas inerte a baja presión. La proyección en estas condiciones evita la oxidación del polvo. También es posible incorporar a través del polvo prealeado, elementos adicionales tales como hafnio, tántalo, cerio y otros para mejorar la resistencia a corrosión/oxidación [15-18].

La degradación del recubrimiento en servicio ocurre debido a:

- Pérdida progresiva de Cr y Al, así como otros elementos protectores desde la superficie debido a los procesos de oxidación /corrosión.
- Interdifusión entre el recubrimiento y el sustrato, generalmente resultando en la difusión de aluminio desde el recubrimiento hacia el sustrato.

Además de esto, el componente recubierto está sujeto a tensiones mecánicas y térmicas durante el servicio. Así, se requiere de ensayos termomecánicos cíclicos (fatiga) para determinar su vida. De todas formas, la tolerancia a la deformación es inherente a la composición química, que puede modificarse con relativa facilidad en estos recubrimientos [14].

También los materiales cerámicos han mostrado buen comportamiento en estas aplicaciones. La alúmina es el material más utilizado de la familia de las cerámicas de ingeniería, debido a una extraordinaria combinación entre disponibilidad, precio y propiedades. Sus fuertes enlaces iónicos le confieren una gran dureza y rigidez, así como un comportamiento refractario hasta temperaturas cercanas a los 2000° C y excelente comportamiento frente al desgaste y dieléctrico.

Estas propiedades hacen de la alúmina un material muy competitivo para aplicaciones a alta temperatura y al desgaste, tales como rodillos de hornos, cojinetes para alta temperatura y otras uniones cinemáticas. La baja tenacidad de los materiales cerámicos limita su uso como material en masa, pero resulta idóneo como material de recubrimiento para las condiciones referidas, es decir aquellas donde sea necesaria una gran resistencia a oxidación a alta temperatura y al desgaste.

La modificación de estos recubrimientos mediante la adición de titania permiten obtener sistemas alúmina/titania, actualmente utilizados en la industria, que combinan las propiedades de ambos componentes. Un mayor contenido en alúmina le confiere una mayor resistencia al desgaste abrasivo debido a la superior dureza de la alúmina aunque aumenta la porosidad superficial por su elevada temperatura de fusión, perjudicando así la resistencia a corrosión a altas temperaturas. Por otra parte el contenido en titania disminuye la porosidad de las capas depositadas pero su menor dureza implica una menor resistencia al desgaste abrasivo [19].

Los composites cerámicos de matriz metálica (*cermets*) se han desarrollado con el objetivo de combinar ambas propiedades en un mismo material. En estos materiales, como por ejemplo el WC-Co, que está formado por partículas cerámicas de gran dureza en una matriz blanda y es ampliamente utilizado en aplicaciones donde se requiere alta resistencia al desgaste, la formación de pares galvánicos entre las distintas fases supone un grave inconveniente en su comportamiento frente a corrosión a alta temperatura. Por este motivo es común la adición de cantidades variables de níquel y cromo a la matriz de cobalto que, aunque disminuyen la dureza del compuesto (y con ello la resistencia al desgaste), permite obtener un material con una combinación adecuada de ambas propiedades.

La optimización de la composición de los recubrimientos cobra pues una crucial importancia en la capacidad protectora de los mismos, para las condiciones concretas de servicio de cada componente.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales cerámicos tradicionales para revestimientos experimentan durante su procesado procesos de cocción que transforman el material moldeado “en verde” en un material de alta dureza y resistencia al agua, el ambiente e incluso a la mayoría de agentes químicos. Actualmente el diseño en la composición de las arcillas y feldespatos permite la realización del proceso de cocción o sinterizado en un solo paso, en hornos con menor velocidad de calentamiento y enfriamiento [20], permitiendo que se produzcan las diferentes reacciones, tales como deshidratación, descomposición, combustión, disociación, fusión, disolución, modificación estructural, etc.

Para llevar a cabo el proceso de sinterización, los hornos de túnel se han consolidado como los más adecuados desde el punto de vista de la eficiencia energética. Las piezas cerámicas avanzan a lo largo del horno sobre rodillos y permanecen durante el tiempo necesario a cada temperatura según el programa de cocción previamente determinado. Mediante la adecuada distribución de quemadores de gas, el calentamiento se realiza a lo largo de todo el horno de forma gradual, alcanzando temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta los 1250° C [21].

Esta elevada temperatura desarrollada en determinadas zonas del horno, acelera el deterioro de sus componentes por fenómenos de oxidación a alta temperatura, debido a la atmósfera oxidante que provoca el gas natural utilizado como combustible.

Determinados elementos del horno, como los rodillos de transporte del producto cerámico sufren el efecto combinado de la alta temperatura y el desgaste abrasivo producido por el deslizamiento de las piezas. Los cada vez mayores formatos utilizados, así como los elevados pesos de las piezas hacen necesaria la utilización de materiales con alto módulo elástico y resistencia a las exigencias térmicas y químicas.

Actualmente, la mayor parte de los rodillos para estos hornos son de tipo cerámico, y con el tiempo se ha conseguido desarrollar materiales con características adaptadas a las condiciones concretas de cada zona donde están instalados. La composición química de los mismos se basa en la alúmina, presentando contenidos superiores al 75% en peso. Otros elementos que forman parte de forma minoritaria en la composición de los rodillos son el SiO₂, el MgO, el ZrO₂ y el Fe₂O₃, entre otros.

La alta fragilidad propia de los materiales utilizados, unida a las severas condiciones mecánicas, térmicas y químicas a las que se ven sometidos hace que el principal problema de estos rodillos sea su corta vida útil. Otros aspectos como la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica entre las zonas atacadas y sin atacar también supone una merma en el comportamiento en servicio.

Problemas asociados a este deben ser tenidos en cuenta, como por ejemplo la necesidad de programar la sustitución de los rodillos tras una vida relativamente corta, la disposición de sistemas de fácil extracción y re inserción de los mismos o errores de planariedad en el transporte del material cerámico debido a la eventual rotura de varios rodillos consecutivos (roller effect). También, el deterioro de los rodillos puede suponer la aparición de diferencias del momento de giro entre unos y otros y la consecuente variación en la velocidad de avance de las piezas cerámicas en el horno, dando lugar a diferencias en la cocción o incluso abolladuras por golpes entre ellas [22,23].

1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo principal del presente trabajo es la obtención de recubrimientos con una composición optimizada para aplicaciones de elevada resistencia a alta temperatura y al desgaste, proyectados térmicamente sobre acero al carbono AISI 1110, mediante la técnica de oxifuel, basados en el sistema NiCrAlY/Al₂O₃. Estos recubrimientos deben ser capaces de proteger adecuadamente a un material de escasa resistencia mecánica y térmica para el rango de temperaturas analizado, que se sitúa entre 850 – 1150° C, con intervalos de 150° C.

Otro de los objetivos fundamentales es la supresión de la necesidad de utilizar capas intermedias entre el recubrimiento y el material base, a modo de favorecer el anclaje posterior entre ambos, con el consiguiente ahorro económico y en el tiempo de operación.

Además, se pretende mejorar los recubrimientos obtenidos mediante dos vías diferentes: la adición de distintos porcentajes de elementos reactivos y la utilización de Al₂O₃ nanoestructurada en sustitución de la alúmina convencional micrométrica.

Las técnicas de caracterización que se utilizarán son: análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), así como ensayos mecánicos tales como desgaste abrasivo “pin-on-disk” y microdureza Vickers.

Estos objetivos generales se pueden subdividir en los siguientes objetivos parciales:

- 1) Optimización de la composición de los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃ y caracterización de los mismos. Este primer objetivo se ha conseguido durante la realización de los ensayos previos para este trabajo de tesis.
- 2) Caracterización y evaluación de la influencia de la adición de elementos reactivos en la composición de los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃. Se estudiarán porcentajes entre 0 – 0.1% de Hf, Ce y Ta respectivamente.
- 3) Caracterización y evaluación de la influencia del tamaño de partículas en el material de refuerzo. Se utilizarán tanto partículas micrométricas como nanoestructuradas de Al₂O₃.
- 4) Optimización de la proporción de nanopartículas de alúmina en los recubrimientos y caracterización de los mismos.

- 5) Caracterización y evaluación de la influencia de la adición de elementos reactivos en la composición de los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurada. Se estudiarán porcentajes entre 0 – 0.1% de Hf, Ce y Ta respectivamente.
- 6) Caracterización y evaluación del comportamiento de otros recubrimientos utilizados industrialmente. Comparación de estos con los recubrimientos desarrollados en la presente tesis.
- 7) Determinación de los rangos de temperatura para la aplicación de los distintos recubrimientos en las condiciones ensayadas.

1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Este trabajo puede contribuir a mejorar los materiales actualmente utilizados en numerosos procesos industriales, lo que supondría un importante ahorro económico en costes directos de materiales, en reducción de tiempos de mantenimiento o reconstrucción, así como un incremento en el rendimiento de muchos de estos mismos procesos.

Algunos ejemplos prácticos donde se plantean problemas de oxidación y/o desgaste a altas temperaturas pueden ser los hornos y elementos de caldeo que sufren una disminución súbita de su resistencia debido a la pérdida de material provocada por la oxidación. Los requerimientos de materiales para estas aplicaciones deben ser tales que puedan soportar las altas temperaturas en la atmósfera o medio de trabajo sin que se produzca su degradación durante un tiempo suficientemente largo. Los materiales aeroespaciales y aquellos utilizados en turbinas de gas sufren degradación debido a la pérdida de resistencia que produce la oxidación y el desgaste a altas temperaturas. Se hace necesario utilizar materiales que, no sólo posean elevada resistencia mecánica, sino que sean capaces de mantener sus propiedades en estas condiciones severas.

La utilización de recubrimientos protectores se ha mostrado como una herramienta muy eficaz para resolver muchos de estos problemas de forma satisfactoria. La microestructura de estos depende de sus componentes, de su método de fabricación así como de la técnica empleada en la aplicación del mismo [24]. Una de las técnicas más utilizadas industrialmente para la aplicación de recubrimientos es la proyección térmica. Numerosas investigaciones se han llevado a cabo para estudiar el mecanismo de oxidación de aleaciones proyectadas térmicamente [17]. La mayor parte de los mismos tratan sobre recubrimientos obtenidos mediante plasma al aire (APS) o variantes como plasma al vacío (VPS) o de baja presión (LPPS).

Este conjunto de técnicas permite la utilización de materiales tanto metálicos como cerámicos, aunque las altas temperaturas desarrolladas, de hasta 20000 K, hacen del plasma la más utilizada para la proyección de materiales cerámicos, ya que debido al alto punto de fusión que estos presentan, es la única que asegura una correcta distribución de sus componentes, buena adherencia con el sustrato y baja porosidad [1, 2]. Como contrapartida, se trata de una tecnología cara, que requiere un elevado nivel de automatización de los procesos y por tanto sólo se utiliza en aplicaciones de altas prestaciones [3].

Más recientemente ha sido desarrollada una nueva técnica de proyección, oxifuel de alta velocidad (HVOF). La aplicación de recubrimientos mediante HVOF induce la oxidación parcial de las partículas debido al contenido en oxígeno de combustión y las altas temperaturas alcanzadas, del orden de 3000° C. Aunque esta temperatura no es suficiente para fundir ciertos materiales cerámicos, la alta velocidad desarrollada mediante HVOF permite obtener recubrimientos homogéneos y con buen comportamiento frente a corrosión a alta temperatura, especialmente en metales, lo que la sitúa como una alternativa a la más costosa VPS [3].

Debido a la naturaleza compuesta de los materiales utilizados, para este trabajo de tesis se ha recurrido a una técnica intermedia entre las dos anteriores, se trata de la proyección por oxifuel, con una velocidad de partículas similar a la conseguida mediante el plasma y una temperatura equivalente a la alcanzada por HVOF. Además, posee la ventaja de su facilidad de uso, versatilidad y un coste mucho menor que el de los casos anteriores.

La aplicación mediante proyección térmica de materiales compuestos cerámicos de matriz metálica (cermets) todavía no ha sido suficientemente estudiada, debido a que los trabajos realizados hasta la fecha se basan generalmente en el estudio de materiales de alta resistencia a alta temperatura o de alta resistencia al desgaste. El requerimiento combinado de ambas propiedades en un mismo material presenta pues ventajas evidentes, a la vez que numerosas aplicaciones industriales.

De este modo y siguiendo la filosofía del sistema Al_2O_3/TiO_2 , habitualmente utilizado con diferentes proporciones, se han desarrollado recubrimientos totalmente novedosos mediante la sustitución de este último elemento (TiO_2) por una superaleación del tipo NiCrAlY, donde la alúmina aporta al conjunto su alta dureza y estabilidad térmica, mientras que la superaleación permite obtener recubrimientos libres de poros, de gran compacidad y resistencia a oxidación a alta temperatura en las condiciones de proyección.

Otra de las investigaciones del trabajo se basa en la utilización de mezclas de polvos cuya diferencia en el tamaño de partícula sea de varios órdenes de magnitud (*bimodal powders*). Concretamente el uso de alúmina de tamaño nanométrico conjuntamente con la superaleación NiCrAlY de tamaño micrométrico. Una distribución más homogénea de la mezcla y consecuentemente la reducción de la porosidad del recubrimiento debe conducir a una mejora del comportamiento del componente, tanto frente a oxidación a alta temperatura como al desgaste.

Finalmente, el efecto de adicionar determinadas proporciones de elementos reactivos a las mezclas se ha demostrado como beneficioso bajo ciertas condiciones, para el comportamiento a oxidación a alta temperatura de recubrimientos NiCrAlY. De todos modos, es necesario profundizar en los mecanismos que provocan ese beneficio, así como un estudio más sistemático de las proporciones y temperaturas de servicio óptimas para cada uno. La influencia que determinados elementos puedan tener en la distribución de las fases formadas a altas temperaturas es un estudio que no se ha abordado hasta el momento y puede resultar de especial interés en el comportamiento frente al desgaste.

La formación en la superficie del recubrimiento de capas de óxidos de gran dureza, tales como Cr_2O_3 o Al_2O_3 , mejora el comportamiento del mismo tanto frente al deterioro mecánico como químico. Por tanto, el estudio de la forma en que los elementos reactivos modifiquen la distribución de las distintas fases, es de gran interés para una optimización global del material de proyección [25-32].

1.5. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Según el planteamiento teórico, se planifica la investigación de acuerdo a los seis apartados siguientes que se describen a continuación y que se muestran de forma esquemática en la Figura 1.3.

1.5.1. ENSAYOS PREVIOS

Tras definir los objetivos generales de la investigación se diseñará un sistema de ensayos que permita obtener resultados que satisfagan dichos objetivos.

Para ello se deben seleccionar los equipos que van a ser utilizados en el trabajo. De especial relevancia es el equipo de proyección térmica, ya que todos los recubrimientos a estudiar van a ser aplicados mediante este procedimiento. La técnica a utilizar es la anteriormente mencionada oxifuel, concretamente la pistola de proyección es el modelo comercial CastoDyn DS 8000, de la marca Castolin Eutectic, S.A.

Es de gran importancia optimizar los parámetros de proyección, que varían de unos materiales a otros. Así, tras haber determinado qué materiales se van a utilizar en el trabajo, habrá que definir los parámetros de proyección. Para ello se realizarán diversas pruebas para ajustarlos: la distancia entre la pistola y la pieza, la velocidad de avance de la pistola, el tipo de boquilla, el caudal de polvo, la presión de los gases (acetileno, oxígeno y aire) entre otros deberán ser optimizados para cada tipo de material.

Como uno de los requisitos que se había impuesto a esta investigación, se ha determinado la proporción máxima de Al_2O_3 que puede formar parte del sistema $NiCrAlY/Al_2O_3$ para que no sea necesaria la aplicación de capas de anclaje. De acuerdo con la técnica de proyección utilizada y con los parámetros optimizados para tal efecto, ésta composición es del 60/40% en peso de cada componente.

Del mismo modo se procederá en el caso de los ensayos mecánicos de microdureza y desgaste. En el primero habrá que seleccionar las cargas y el tiempo de aplicación de las mismas. Para el ensayo de desgaste se determinará el tipo de abrasivo, la distancia total de rozamiento, la velocidad de avance y la carga normal.

1.5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

Las materias primas utilizadas en el presente trabajo se componen de polvos de los tipos siguientes:

- * Alúmina tipo micrométrico y nanoestructurada
- * Superaleación NiCrAlY
- * Cerio
- * Hafnio
- * Tántalo

Se caracterizarán mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopio electrónico de barrido (SEM)

1.5.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS

Se prepararán mezclas binarias o ternarias con distintas proporciones mediante una mezcladora tipo orbital (modelo túbula). Dichas mezclas serán caracterizadas de la misma manera que en el caso de las materias primas, mediante XRD y SEM.

1.5.4. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

1.5.4.1. Probetas para ensayo a alta temperatura.

Se prepararán las probetas a partir de chapa de acero, según dimensiones adecuadas para el ensayo de Termogravimetría (TGA). Estas muestras, de acero AISI 1110 serán cortadas mediante láser.

Posteriormente estas probetas serán chorreadas para obtener la rugosidad superficial necesaria para la proyección térmica y posteriormente limpiadas.

Tras la proyección térmica se someterán a un tratamiento térmico con objeto de evaluar la calidad del recubrimiento así como para la compactación de la microestructura y la formación de óxidos protectores frente a las altas temperaturas.

1.5.4.2. Probetas para ensayo de desgaste

Dichas probetas se obtendrán a partir de varillas de acero AISI 304 mediante corte con tronzadora.

Posteriormente estas probetas serán chorreadas para obtener la rugosidad superficial necesaria para la proyección térmica y posteriormente limpiadas.

Tras la proyección térmica se someterán a un tratamiento térmico con objeto de evaluar la calidad del recubrimiento así como para la compactación de la microestructura y la formación de óxidos protectores frente a las altas temperaturas.

1.5.5. ENSAYOS Y CARACTERIZACIÓN

1.5.5.1. Termogravimetría

El ensayo registra la ganancia en peso de las probetas anteriormente mencionadas durante el tiempo de oxidación isotérmica, establecido en 50 horas.

Se realizará un corte transversal para su observación mediante microscopio electrónico.

Las fases presentes a lo largo de la sección del recubrimiento serán analizadas mediante microanálisis por EDX, y para el estudio de la distribución de los elementos constitutivos se utilizará la técnica de *mapping*.

También se realizará un estudio de las fases formadas en la superficie mediante XRD.

1.5.5.2. Microdureza

A través de dicho ensayo podremos obtener resultados comparativos en cuanto a las características mecánicas de los distintos recubrimientos. Dicho ensayo resulta complementario respecto al de desgaste abrasivo.

1.5.5.3. Desgaste abrasivo

Determina la pérdida de masa del material por el desgaste de las probetas (pins) contra discos abrasivos de SiC.

1.5.6. CONCLUSIONES

Síntesis de los resultados y conclusiones sobre la resistencia a oxidación a alta temperatura y al desgaste de los distintos recubrimientos.

1.5.7. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN (DIAGRAMA)

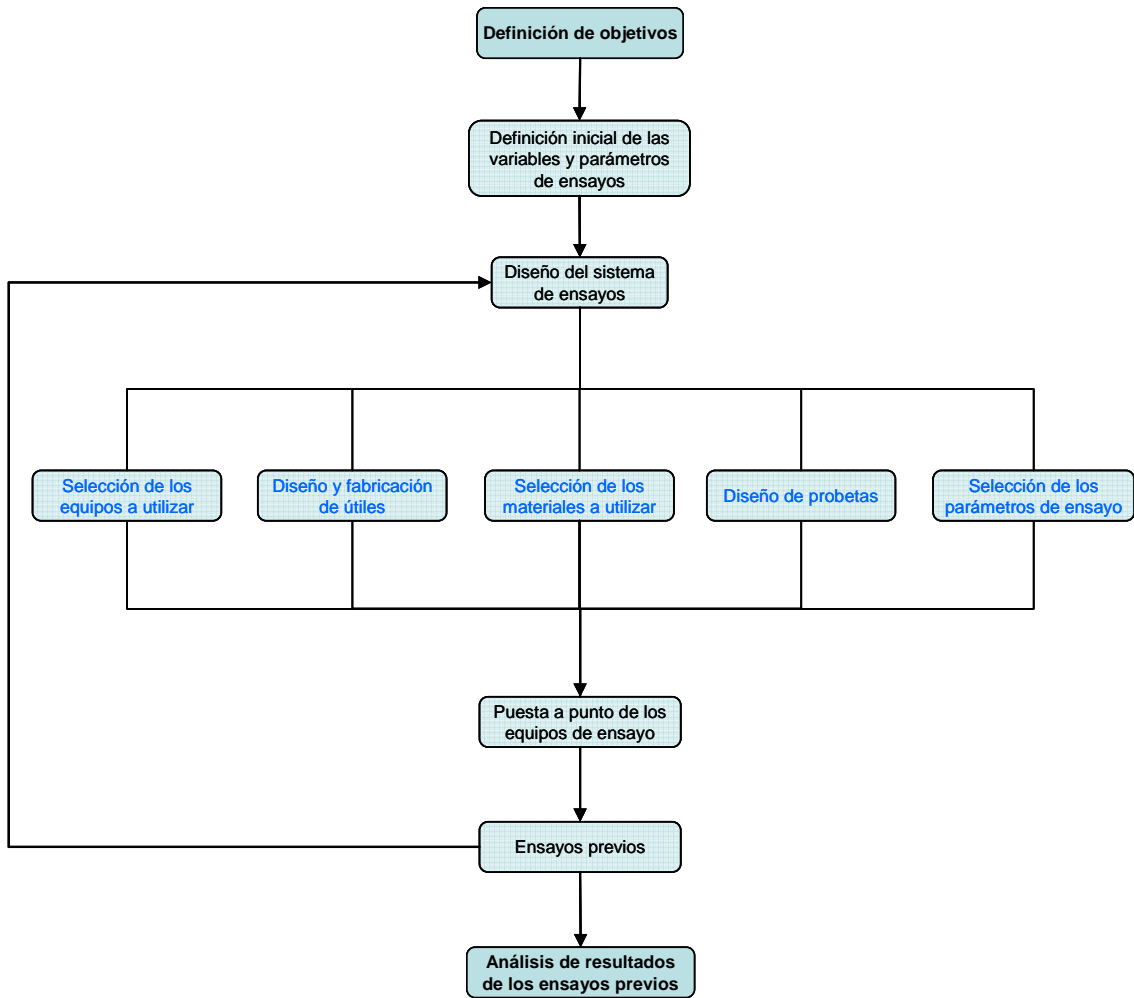


Figura 1.3 (a) Diagrama de planificación de la investigación

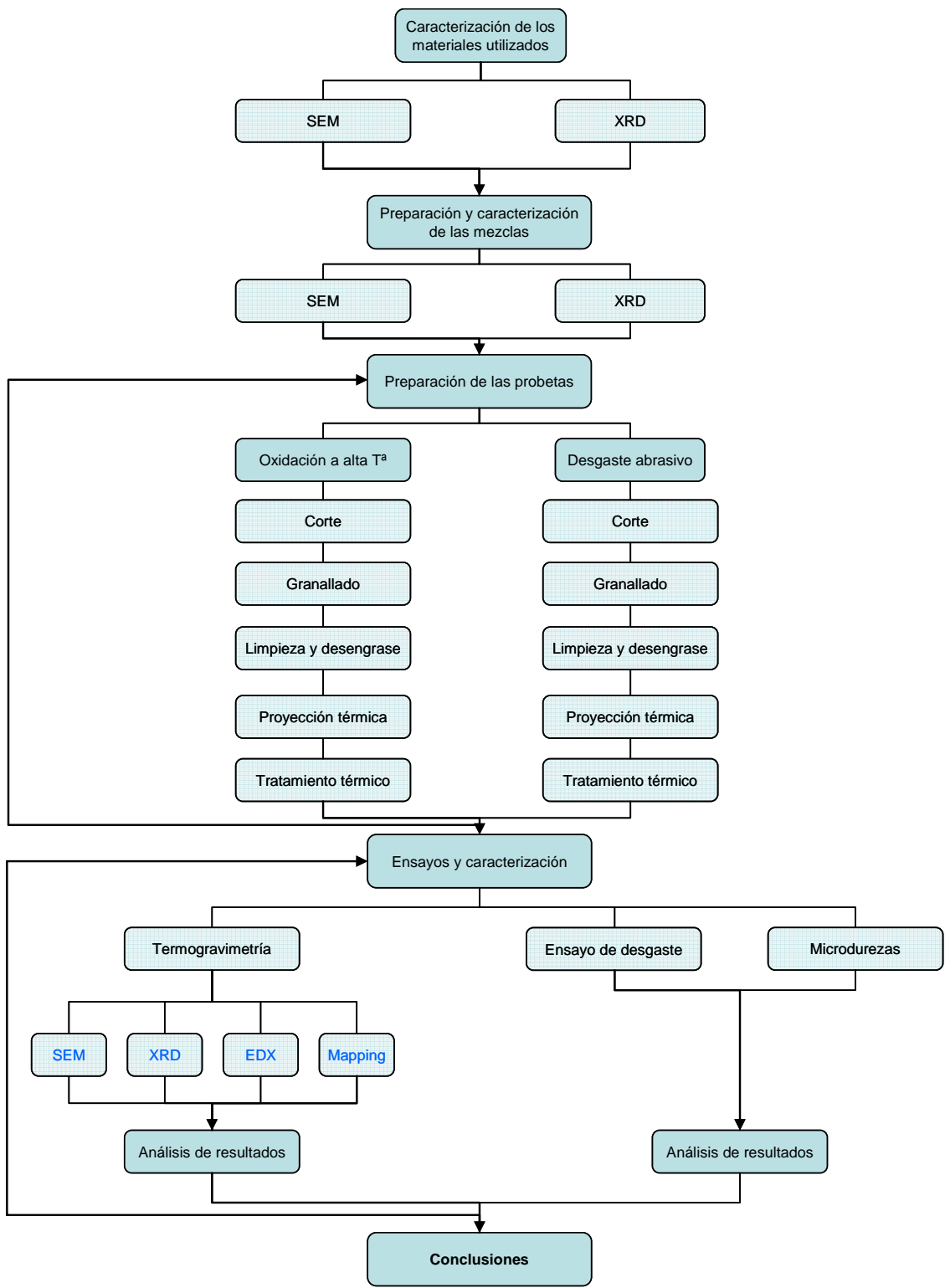


Figura 1.3 (b) Diagrama de planificación de la investigación

1.6. REFERENCIAS

1. A. S. Khanna, Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, Materials Park, OH: ASM International, 2002.
2. George Y. LaJ, High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys, Materials Park, OH: ASM International (1990).
3. C.M. Cotell, J.A. Sprague, Preface, Surface engineering, Vol. 5, ASM Handbook, ASM International 1994.
4. R.L. Pozzo, I. Iwasaki, Pyrite-Pyrrothite Grinding Media Interactions and Their Effects on Media Wear and Flotation, J. Electrochem. Soc., Vol 136 (Nº6), 1989, p 1734-1740.
5. R.L. Pozzo, I. Iwasaki, Effect of Pyrite-Pyrrothite on the corrosive wear of Grinding Media, Miner Metall Process., Aug 1987, p 166-171.
6. K.A. Natarajan, S. C. Riemer, I. Iwasaki, Effect of Pyrrothite on the corrosive wear of grinding balls in magnetic ore grinding, Int. J. Miner. Process., Vol 13 1984, p 73-81.
7. R.L. Pozzo, I. Iwasaki, An electrochemical study of Pyrrothite Grinding Media Interactions under abrasive conditions, Corrosion, Vol 43 (Nº3), 1987, p 156-169.
8. D. F. Bettridge, Surface engineering and Heat Treatment, P. H. Morton, Institute of metals, London, P. 43.
9. R. Burgel, Material Science Technology 2, 1986, P. 302.
10. A. J. B. Cutler et al, Metallurgist and materials Technologist, Feb. 1981, p. 96.
11. D. B. Meadowcroft, Material Science Engineering 88, 1987, p. 313.
12. T. Flatley and C. W. Morris in Rand D of high temperature materials for industry, E. Bullock, Elsevier Applied Science, 1989, p. 129.
13. J. E. Restaji in 'the development of gas turbine materials'. G. W. Meetham, Applied Science Publishers, 1981, p. 259.
14. G.W. Meetham, Materials Science Technology 2, 1986, p. 290.
15. D. H. Boone, Materials Science and Technology 2, 1986, p. 220.
16. A. R. Nicholl et al, Surface Engineering I, 1985, p. 59.
17. F. J. Honey et al, J. Vac. Sci. Tech. A4, No b, 1986. p. 2594.
18. A. R. Nicholl et al, Surface Engineering 2, 1986, p. 214.

19. Kudama A. Habib , Juan Jose Saura Barreda, C. Ferrer, M.S. Damra, Enrique Giménez Torres, L. Cabedo, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY. Num. 201. pp. 1436-1443. 2006
20. V. Cantavella, A. Moreno, A. Mezquita, D. Llorens. Qualicer, P. BC-151, (2006).
21. J. E. Enrique, V. Cantavella, A. Moreno, F. Negre. Am. Ceram. Soc. Bull. 77(7) 77 (1998).
22. E. F. Urano, H. G. Rilla, Qualicer, Pos-215, (20006).
23. N. Brandl, G. Marginean, N. N. Marginean, V. Chirila. Corrosion Science. Vol 49. (10) 3765(2007).
24. Corrosion of Stainless Steels, A. John Sedriks, New York Wiley (1996)
25. Whittle, D. P. and Stringer, J., Improvement in properties: Additives in oxidation resistance. Philos. Trans. R. Soc. London, A, 295, 309-29 (1980).
26. Lang, E. (Ed.), The Role of Active Elements in the Oxidation Behavior of High Temperature Metals and Alloys. Elsevier Applied Science, London, U.K., 1989.
27. King, W. E. (Ed.), Mater. Sci. Forum, Vol. 43, The Reactive Element Effect on High Temperature Oxidation -- After Fifty Years. Trans Tech Publications, Winterthur, Switzerland, 1989.
28. Moon, D. P. Role of reactive elements in alloy protection. Mater. Sci. Technol., 5, 754-64 (1989).
29. Strawbridge, A. and Hou, P.Y. The role of reactive elements in oxide scale adhesion. Mater. High Temp., 12, 177-81 (1994).
30. Pint, B. A. Experimental observations in support of the dynamic segregation theory to explain the reactive element effect. Oxid. Met., 45, 1-37 (1996).
31. Pint, B. A. Optimization of reactive element additions to improve oxidation performance of alumina-forming alloys. submitted to J. Am. Ceram. Soc. (2002).
32. Pint, B. A., Tortorelli, P. F., and Wright, I. G., Effect of cycle frequency on high temperature oxidation behavior of alumina-forming alloys. Oxid. Met., 58, 73-101 (2002)

CAPÍTULO 2: OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

2.1. INTRODUCCIÓN

La reacción de oxidación es la más importante en los procesos a alta temperatura. La oxidación de metales y aleaciones tiene lugar cuando estos son calentados en atmósferas altamente oxidantes como el aire u oxígeno. Esta reacción también puede producirse en otros ambientes como dióxido de azufre (SO₂) o dióxido de carbono (CO₂), con potenciales de oxidación relativamente bajos.

En su forma más simple, una reacción de oxidación está representada por la interacción de un metal con el oxígeno para formar un óxido. De todos modos, existen numerosos factores que influyen en el comportamiento a oxidación de los metales y son, en numerosas ocasiones, de naturaleza compleja.

Una reacción de oxidación se inicia con la adsorción de moléculas de oxígeno de la atmósfera, continua con la nucleación de óxidos, formación de una fina capa de óxido superficial, seguido de su crecimiento hasta la obtención de una capa más gruesa. Otros procesos, como formación de nódulos y fractura de la capa de óxidos, también pueden ocurrir durante este periodo. Además, el camino que siguen las especies portadoras durante el crecimiento de la capa será clave en la naturaleza de los óxidos formados [1-5].

2.1.1. CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

El factor más importante para la formación de óxidos es su estabilidad termodinámica. La reacción de oxidación entre un metal (M) y el oxígeno (O₂) se puede escribir como:



Desde el punto de vista termodinámico, un óxido se formará en la superficie de un metal cuando el potencial de oxígeno en el ambiente sea mayor que su presión parcial en equilibrio con el óxido. Esta presión de equilibrio, también llamada presión de disociación, está determinada por la energía libre de formación del óxido. La energía libre de la reacción de oxidación (ecuación 2.1) es:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(a_{MO_2}/a_M \cdot p_{(O_2)}) \quad (2.2)$$

donde a_{MO_2} y a_M son las actividades del óxido y del metal respectivamente y $p_{(O_2)}$ es la presión parcial de oxígeno. En general la actividad de un elemento de la aleación se obtiene de la siguiente expresión: $a_M = \gamma_M \cdot X_M$, donde γ_M y X_M son el coeficiente de actividad y la fracción molar de M respectivamente. Si el valor del coeficiente γ_M no es conocido se asume un valor ideal igual a la unidad. Tomando este valor unidad para los constituyentes sólidos, la ecuación (2.2) se puede escribir como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln p_{(O_2)} \quad (2.3)$$

$$p_{(O_2)} = \exp(\Delta G^0 / RT) \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 permite la determinación de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido a partir de la energía libre de formación de éste. Representando gráficamente la energía libre de la formación de óxidos en función de la temperatura obtenemos los diagramas de Ellingham/Richardson, de gran utilidad para obtener información acerca de la presión parcial de oxígeno necesaria para que un metal se oxide a cualquier temperatura. La figura 2.1 muestra el diagrama de Ellingham/Richardson [1-3].

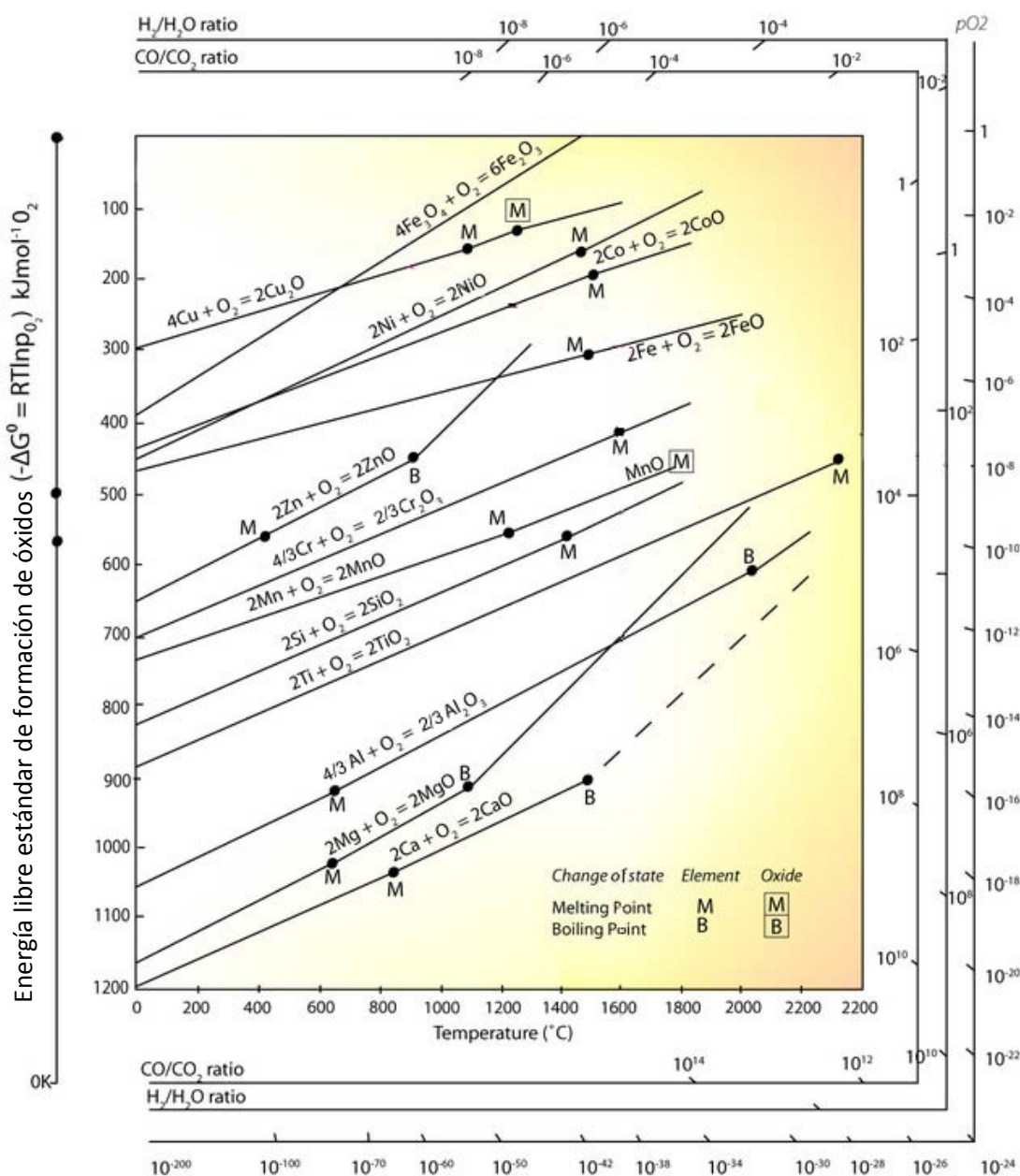


Figura 2.1. Diagrama de Ellingham/Richardson.

2.1.2. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN

Una de las limitaciones del diagrama de Ellingham/Richardson es que no tiene en cuenta la cinética de la reacción. Estos diagramas de equilibrio sólo nos indican si bajo ciertas condiciones de temperatura y presión parcial la formación de óxidos es o no posible. En ocasiones, es posible que la cinética de un proceso sea tan lenta que, incluso aunque desde el punto de vista termodinámico la reacción tenga lugar, ésta se produzca de un modo tan lento que parezca que no ha ocurrido. Así, se hace necesario conocer la cinética de las reacciones de oxidación. Además, si la formación de más de un óxido es posible, los diagramas no nos pueden informar a priori de cuál

se formará en un determinado ambiente. Por tanto, la cinética de la reacción de formación de los distintos óxidos debe ser tomada en consideración. La combinación de la información obtenida de los estudios termodinámico y cinético puede ofrecer un adecuado conocimiento del comportamiento del óxido, así como la velocidad de reacción sirve de base para comprender su mecanismo.

La velocidad de las distintas reacciones de oxidación de un material y sus correspondientes ecuaciones matemáticas dependen de un gran número de factores. Los más importantes son: temperatura, presión de oxígeno, preparación superficial y pretratamiento del material. Para la ingeniería de diseño, la cinética de la oxidación es un parámetro fundamental ya que ofrece una estimación de la vida en servicio del material utilizado para una determinada temperatura y ambiente.

Las leyes más frecuentes que determinan la velocidad de la reacción de oxidación son: lineal, parabólica, logarítmica y combinaciones de estas.

2.1.2.1.- Oxidación lineal

Algunos materiales tienen una velocidad de oxidación constante con el tiempo e independiente de la cantidad de gas o material previamente consumido en la reacción. Para tales casos, la velocidad de reacción es directamente proporcional al tiempo:

$$dx/dt = K_l \cdot t \quad (2.5)$$

después de la integración:

$$x = K_l \cdot t + C \quad (2.6)$$

donde K_l es la constante de oxidación lineal. Estas reacciones se producen habitualmente por reacciones superficiales, a través de borde de grano entre fases o por la rotura de la capa de protección y dan como resultado tasas de oxidación muy elevadas.

2.1.2.2.- Oxidación logarítmica

Representa habitualmente la oxidación en régimen de capa fina. Es el caso de la mayoría de metales sometidos a bajas temperaturas, cuya cinética sigue un modelo logarítmico. La velocidad de la reacción aumenta muy rápido al principio para posteriormente reducirse en gran medida, siguiendo una ley logarítmica directa o inversa.

Ley logarítmica directa:

$$x = K \cdot \log t + A \quad (2.7)$$

Ley logarítmica inversa:

$$\frac{1}{x} = K' \cdot \log t + B \quad (2.8)$$

Donde x puede ser el cambio de peso como resultado de la oxidación, espesor de óxido formado, la cantidad de oxígeno consumido por unidad de área del material o la cantidad de metal transformada en óxido. El valor de t representa el tiempo y K y K' son las constantes de oxidación para los procesos logarítmicos directo e inverso respectivamente. A y B son las constantes de integración. La variación de x con el tiempo se muestra en la figura 2.2.

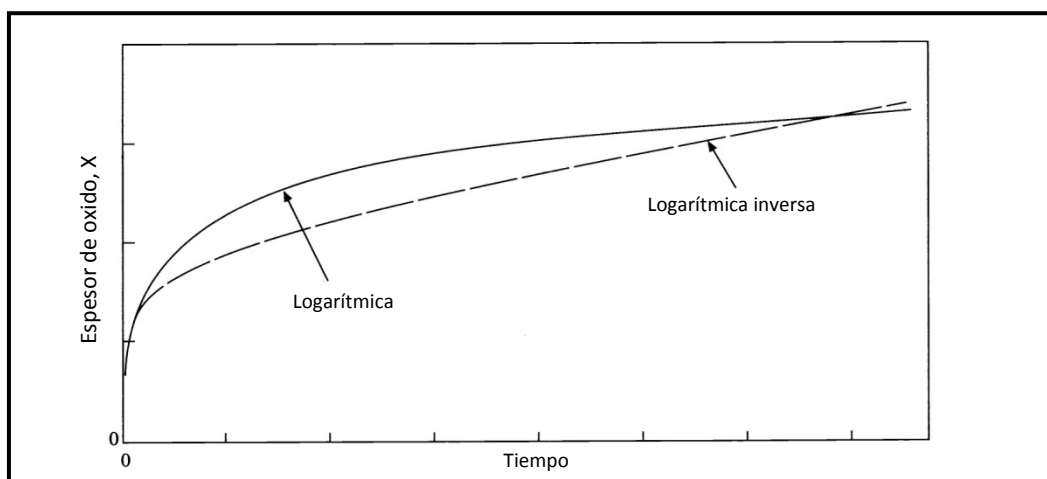


Figura 2.2. Cinética de oxidación logarítmica y logarítmica inversa.

2.1.2.3.- Oxidación parabólica

La ley de oxidación parabólica es de una gran importancia. El crecimiento del óxido va acompañado por una disminución continua en la velocidad de oxidación. La velocidad de la reacción es, por tanto, inversamente proporcional al espesor de la capa formada o al peso de óxido formado. Sigue la siguiente ley matemática:

$$dx/dt = K_p/x \quad (2.9)$$

después de la integración:

$$x^2 = 2 \cdot K_p \cdot t + C \quad (2.10)$$

donde K_p es la constante de oxidación parabólica y la variación de x con el tiempo se muestra en la figura 2.3.

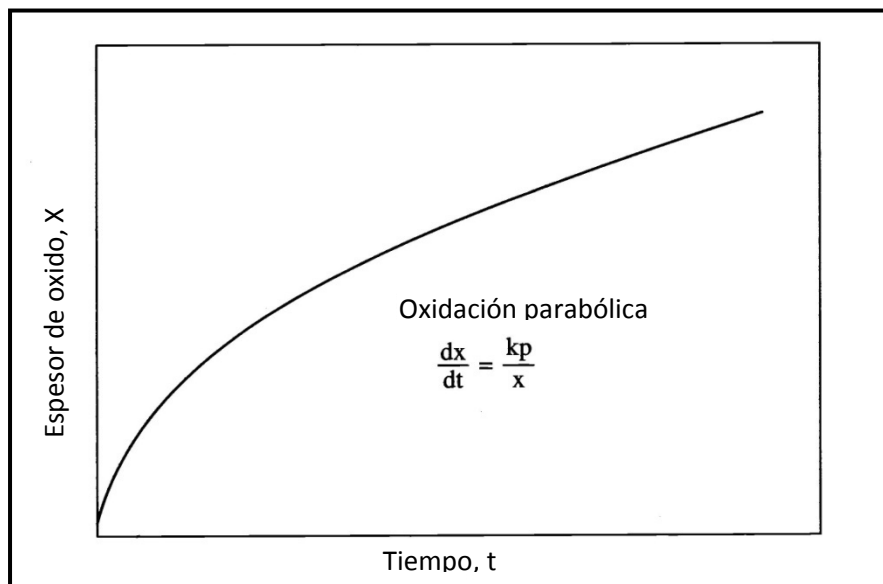


Figura 2.3. Cinética de oxidación parabólica.

La mayor parte de metales y aleaciones de ingeniería siguen cinéticas de oxidación de tipo parabólico a elevadas temperaturas. El proceso de crecimiento de los óxidos está regido habitualmente por la difusión de iones o elementos a través de la capa de óxido inicialmente formada. La ley parabólica fue formulada por primera vez por Wagner asumiendo este principio.

Aunque estas son las leyes de oxidación más habituales, en ocasiones se producen cinéticas que no siguen ninguna de ellas. Numerosos metales a bajas temperaturas siguen leyes cúbicas. Esto puede entenderse como la combinación de una ley logarítmica y una parabólica. En otras ocasiones un material puede seguir una ley logarítmica, en las primeras etapas de la oxidación, y posteriormente seguir una cinética parabólica o lineal, por ejemplo.

2.2. OXIDACIÓN DE METALES Y ALEACIONES

Es sabido que la mayor parte de metales, excepción hecha de los metales nobles, forman capas de óxidos incluso a temperatura ambiente. En el caso de someterse a altas temperaturas su reacción con el oxígeno es muy rápida.

Posiblemente la clasificación más simple de los metales sea en términos de su resistencia a oxidación. Los metales nobles como el platino, oro, paladio, etcétera, pueden ser agrupados en una categoría. Son los de mayor resistencia a oxidación. Otro grupo consiste en los metales de transición como el hierro, níquel, cromo, etcétera, con una resistencia a oxidación moderada pero que son la base de las aleaciones de ingeniería utilizadas en aplicaciones para alta temperatura.

El comportamiento frente a oxidación de los metales está fuertemente influenciado por sus propiedades físicas, tales como la temperatura de fusión, estructura química y volumen molar. Para condiciones de trabajo a alta temperatura el punto de fusión es la propiedad limitante en cuanto a su utilización y a los cambios estructurales que tienen lugar durante el calentamiento y enfriamiento, que afectan a la adherencia de la capa de óxido formada.

2.2.1. OXIDACIÓN DE METALES PUROS

2.2.1.1.- Oxidación del níquel

Bajo condiciones normales de presión y temperatura el níquel forma sólo un óxido, NiO que es un semiconductor con vacantes metálicas. Es de suponer por tanto que su mecanismo de oxidación sea por difusión hacia el exterior de iones y electrones para formar la capa de óxido. La oxidación del níquel está fuertemente influenciada por su contenido de impurezas. También la morfología de la capa varía significativamente con este factor. Así, en el níquel de alta pureza, se forma una capa fina y adherente de óxido de níquel debido a la difusión hacia el exterior de los iones metálicos.

El NiO es un óxido de tipo *p* por tanto los cationes migran con los electrones desde la interfase entre el material y la capa formada hasta la interfase entre la capa y el medio gaseoso. De forma análoga habrá un flujo de vacantes catiónicas y huecos electrónicos en el sentido opuesto. En consecuencia, la fuerza impulsora de la reacción vendrá determinada por el gradiente de concentración de las vacantes catiónicas a lo largo de la capa de óxido en formación.

2.2.1.2.- Oxidación del cromo

El cromo es otro de los metales que juegan un papel muy significativo en los estudios de oxidación a alta temperatura, no como un metal para aplicaciones a alta temperatura per sé sino como elemento de aleación que provoca la formación de capas protectoras de cromia. Aunque la oxidación del cromo es muy simple, ya que habitualmente forma una capa única de Cr_2O_3 , se ha tratado separadamente porque esta capa posee una gran tendencia a la disociación a alta temperatura y formar óxidos de Cr^{+6} , que es volátil y, por tanto reduce la protección del material.

El cromo se oxida en presencia de oxígeno puro por la difusión hacia el exterior de iones Cr^{+3} a través de la capa de óxido crómico. La oxidación sigue un ley parabólica mientras la capa permanece firmemente adherida al sustrato y no se desarrollan grietas o fisuras que el oxígeno pueda atravesar hasta el metal base. La oxidación a temperaturas superiores a 800°C produce la formación de ampollas en la capa protectora, lo que dificulta la difusión del cromo hacia el exterior. En cambio se produce un rápido incremento en la velocidad de oxidación a temperaturas de 1100°C debido al agrietamiento de la misma y la posibilidad de un fácil acceso del oxígeno hasta el metal base.

Cuando el cromo se oxida en el aire, la capa consiste en un nitruro (posiblemente Cr_2N) en la zona adyacente al metal, seguida de óxido de cromo en el exterior. Debido a que la nitruración es un proceso más rápido que la oxidación, la capa de nitruro de cromo se forma en primer lugar y posteriormente es cubierta con el óxido. La velocidad de crecimiento es de nuevo parabólica, muy similar a la obtenida con el oxígeno puro. Así, el factor limitante de la reacción es la difusión del cromo a través de las distintas capas. La figura 2.4 representa la formación de la capa protectora de cromia [6].

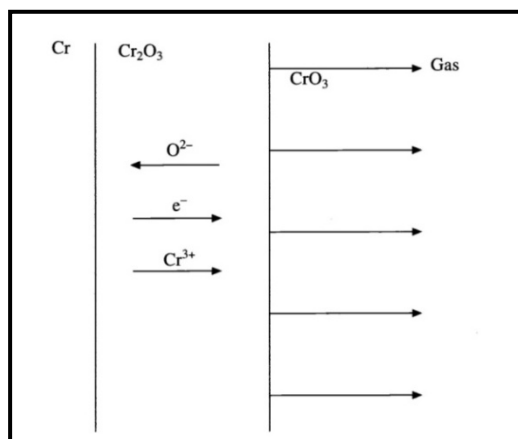


Figura 2.4. Reducción de la capa protectora de cromia como consecuencia de su descomposición en óxido de cromo VI y su evaporación

2.2.1.3.- Oxidación del hierro

Como es sabido, el hierro puro no es utilizado para aplicaciones a alta temperatura debido a su elevada reactividad incluso en condiciones ambientales. El acero dulce, que es una aleación de hierro, carbono y otras adiciones minoritarias de elementos de aleación, es un material interesante para aplicaciones hasta 250-350° C. La oxidación del hierro puro es el mejor ejemplo de formación de capas múltiples durante su oxidación, ya que forma tres tipos de óxido: wustita, FeO; magnetita, Fe₃O₄ y hematita, Fe₂O₃. La composición de la capa varía con la temperatura y la presión parcial de oxígeno, tal y como se muestra en la figura 2.5.

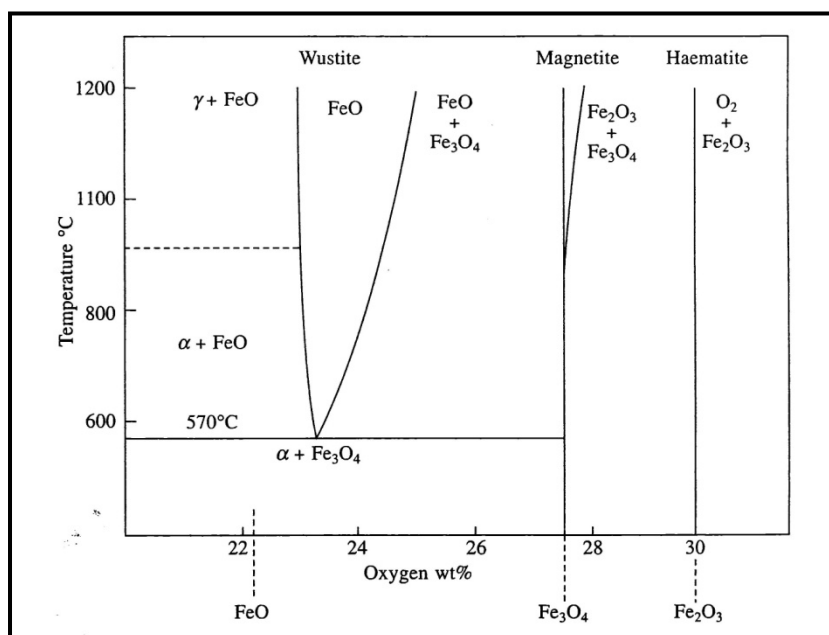


Figura 2.5. Diagrama de fases mostrando la estabilidad de varios óxidos de hierro en función de la presión parcial de oxígeno y la temperatura

El diagrama muestra que la wustita no se forma a temperaturas inferiores a 570° C y la capa consiste en magnetita y hematita. Por encima de dicha temperatura la capa está formada por los tres óxidos en la siguiente secuencia: FeO en la zona adyacente al metal, a continuación Fe₃O₄ y el Fe₂O₃ en la parte exterior. Este gradiente de composiciones se produce debido a que el FeO es rico en hierro y requiere la menor presión parcial de oxígeno y el Fe₂O₃ es rico en oxígeno y requiere una mayor presión parcial de este elemento para su formación [7].

La wustita, FeO es un semiconductor tipo p con vacantes metálicas. La movilidad de los cationes y electrones a través de las vacantes metálicas y huecos electrónicos es extremadamente alta.

La magnetita, Fe_3O_4 , tiene una estructura tipo espinela inversa, es decir todos los iones Fe^{2+} y la mitad de los Fe^{3+} ocupan posiciones octaédricas y la otra mitad de los iones trivalentes Fe^{3+} posiciones tetraédricas.

La hematita, Fe_2O_3 , existe en las formas α y β , cuya estructura es romboédrica y cúbica respectivamente.

Basándonos en el conocimiento de la estructura y la difusión de los distintos óxidos de hierro, el mecanismo de formación de las tres capas de óxido en el hierro a temperaturas superiores a 570°C se muestra en la figura 2.6.

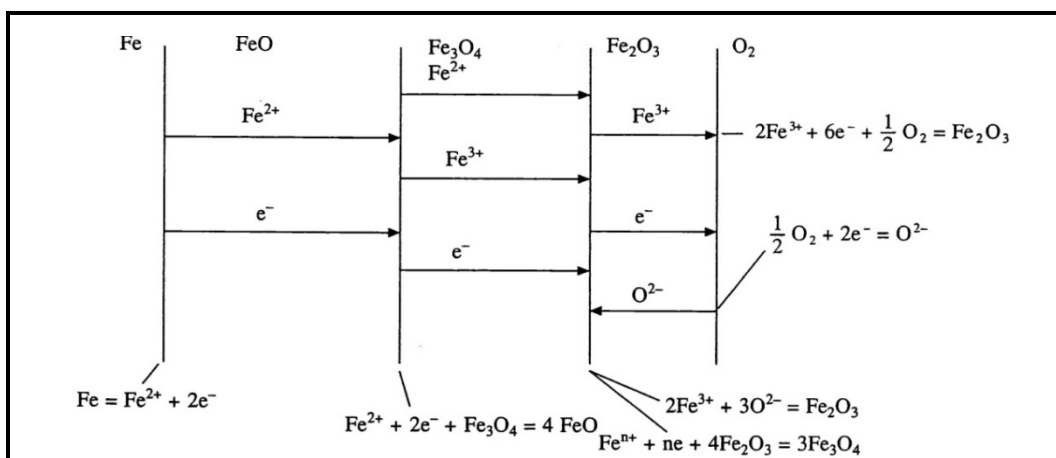


Figura 2.6. Mecanismo de oxidación del hierro mediante la difusión de varias especies

A modo resumen, la tabla 2.1 ilustra los óxidos formados por diferentes metales puros y sus propiedades.

| Oxide | Structure | Melting point, °C | Boiling point, °C | Molar volume, cm ³ | Volume ratio (oxide/metal) |
|--|--|-----------------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------------|
| α -Al ₂ O ₃ | D5 ₁ (corundum) | 2015 | 2980 | 25.7 | 1.28 |
| γ -Al ₂ O ₃ | (defect spinel) | $\gamma \rightarrow \alpha$ | ... | 26.1 | 1.31 |
| BaO | B1 (NaCl) | 1923 | ~2000 | 26.8 | 0.69 |
| BaO ₂ | Tetragonal (CaC ₂) | 450 | d.800 | 34.1 | 0.87 |
| BeO | Br (ZnS) | 2530 | ~3900 | 8.3 | 1.70 |
| CaO | B1 (NaCl) | 2580 | 2850 | 16.6 | 0.64 |
| CaO ₂ | CII (CaC ₂) | ... | d.275 | 24.7 | 0.95 |
| CdO | B1 (NaCl) | ~1400 | d.900 | 18.5 | 1.42 |
| Ce ₂ O ₃ | D5 ₂ (La ₂ O ₃) | 1692 | ... | 47.8 | 1.15 |
| CeO ₂ | Cl (CaF ₂) | ~2600 | ... | 24.1 | 1.17 |
| CoO | B1 (NaCl) | 1935 | ... | 11.6 | 1.74 |
| Co ₂ O ₃ | Hexagonal | ... | d.895 | 32.0 | 2.40 |
| Co ₃ O ₄ | HI ₁ (spinel) | \rightarrow CoO | ... | 39.7 | 1.98 |
| Cr ₂ O ₃ | D5 ₁ (α Al ₂ O ₃) | 2435 | 4000 | 29.2 | 2.02 |
| Cs ₂ O | Hexagonal (CdCl ₂) | ... | d.400 | 66.3 | 0.47 |
| Cs ₂ O ₃ | Cubic (Th ₃ P ₄) | 400 | 650 | 70.1 | 0.50 |
| CuO | B26 monoclinic | 1326 | ... | 12.3 | 1.72 |
| Cu ₂ O | C3 cubic | 1235 | d.1800 | 23.8 | 1.67 |
| FeO | B1 (NaCl) | 1420 | ... | 12.6 | 1.78 on α -iron |
| α -Fe ₂ O ₃ | D5 ₁ (Haematite) | 1565 | ... | 30.5 | 2.15 on α -iron |
| γ -Fe ₂ O ₃ | D5 ₇ cubic | 1457 | ... | 31.5 | 2.22 on α -iron |
| Fe ₃ O ₄ | HI ₁ (spinel) | ... | d. 1538 | 44.7 | 2.10 on α -iron |
| Ga ₂ O ₃ | Monoclinic | 1900 | ... | 31.9 | 1.35 |
| HfO ₂ | Cubic | 2812 | ~5400 | 21.7 | 1.62 |
| In ₂ O ₃ | D5 ₃ (Sc ₂ O ₃) | ... | d.850 | 38.7 | 1.23 |
| IrO ₂ | C4 (TiO ₂) | ... | d.1100 | 19.1 | 2.23 |
| La ₂ O ₃ | D53 (Sc ₂ O ₃) | ... | d.850 | 38.7 | 1.23 |
| Li ₂ O | Cl (CaF ₂) | ~1700 | 1200 | 14.8 | 0.57 |
| MgO | B1 (NaCl) | 2800 | 3600 | 11.3 | 0.80 |
| MnO | B1 (NaCl) | ... | ... | 13.0 | 1.77 |
| MnO ₂ | C4 (TiO ₂) | ... | d.535 | 17.3 | 2.37 |
| Mn ₂ O ₃ | D53 (Sc ₂ O ₃) | ... | d.1080 | 35.1 | 2.40 |
| Mn ₃ O ₄ | HI ₁ (spinel) | 1705 | ... | 47.1 | 2.14 |
| MoO ₃ | Orthorhombic | 795 | ... | 30.7 | 3.27 |
| Na ₂ O | Cl (CaF ₂) | Subl. 1275 | ... | 27.3 | 0.57 |
| Nb ₂ O ₅ | Monoclinic | 1460 | ... | 59.5 | 2.74 |
| Nd ₂ O ₃ | Hexagonal | ~1900 | ... | 46.5 | 1.13 |
| NiO | B1 (NaCl) | 1990 | ... | 11.2 | 1.70 |
| PbO | B10 tetragonal | 888 | ... | 23.4 | 1.28 |
| Pb ₂ O ₄ | Tetragonal | ... | d.500 | 75.3 | 1.37 |
| PdO | B17 tetragonal | 870 | ... | 14.1 | 1.59 |
| PtO | B17 (PdO) | ... | d.550 | 14.2 | 1.56 |
| Rb ₂ O ₃ | (Th ₃ P ₄) | 489 | ... | 62.0 | 0.56 |
| ReO ₂ | Monoclinic | ... | d.1000 | 19.1 | 2.16 |
| Rh ₂ O ₃ | D51 (α -Al ₂ O ₃) | ... | d.1100 | 31.0 | 1.87 |
| SiO | Cubic | ~1700 | 1880 | 20.7 | 1.72 |
| SnO | B10 (PbO) | ... | d.1080 | 20.9 | 1.26 |
| SnO ₂ | C ₄ (TiO ₂) | 1127 | ... | 20.9 | 1.26 |
| SrO | B1 (NaCl) | 2430 | ~3000 | 22.0 | 0.65 |
| Ta ₂ O ₅ | Triclinic | 1800 | ... | 53.9 | 2.47 |
| TeO ₂ | C ₄ (TiO ₂) | 733 | 1245 | 28.1 | 1.38 |
| ThO ₂ | Cl (CaF ₂) | 3050 | 4400 | 26.8 | 1.35 |
| TiO | B1 (NaCl) | 1750 | ~3000 | 13.0 | 1.22 |
| TiO ₂ | C ₄ (Rutile) | 1830 | ~2700 | 18.8 | 1.76 |
| Ti ₂ O ₃ | D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃) | ... | d.2130 | 31.3 | 1.47 |
| Ti ₂ O ₃ | D5 ₃ (Sc ₂ O ₃) | 717 | d.875 | 44.8 | 1.30 |
| UO ₂ | Cl (CaF ₂) | 2500 | ... | 24.6 | 1.97 |
| U ₃ O ₈ | Hexagonal | ... | d.1300 | 101.5 | 2.71 |
| VO ₂ | C ₄ (TiO ₂) | 1967 | ... | 19.1 | 2.29 |
| V ₂ O ₃ | D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃) | 1970 | ... | 30.8 | 1.85 |
| V ₂ O ₅ | D8 ₇ Orthorhombic | 690 | d.1750 | 54.2 | 3.25 |
| WO ₂ | C ₄ (TiO ₂) | ~1550 | ~1430 | 17.8 | 1.87 |
| B-WO ₃ | Orthorhombic | 1473 | ... | 32.4 | 3.39 |
| W ₂ O ₅ | Triclinic | Sub-~850 | ~1530 | 29.8 | 3.12 |
| Y ₂ O ₃ | D5 ₃ (Sc ₂ O ₃) | 2410 | ... | 45.1 | 1.13 |
| ZnO | B3 (wurtzite) | 1975 | ... | 14.5 | 1.58 |
| ZrO ₂ | C ₄ monoclinic | 2715 | ... | 22.0 | 1.57 |

Tabla 2.1 Estructura y propiedades térmicas de una selección de óxidos

2.2.2. OXIDACIÓN DE ALEACIONES

2.2.2.1.- Oxidación del acero inoxidable

El comportamiento frente a la oxidación de los metales se puede modificar mediante la adición de aleantes que les proporciona características favorables para determinadas aplicaciones a alta temperatura. Aunque la oxidación de aleaciones es un fenómeno que sigue los principios generales presentados antes para los metales puros, la presencia de más de un elemento en la aleación hace necesario considerar algunos factores adicionales para describir su comportamiento. Esto hace que el mecanismo de oxidación de las aleaciones sea relativamente complejo en comparación con el de los metales puros.

Existen varios factores que determinan el efecto de la adición de aleantes en el proceso de oxidación:

- La naturaleza de los elementos añadidos.
- La solubilidad de los mismos en el soluto.
- Su afinidad por el oxígeno y la estabilidad termodinámica de sus óxidos.
- La movilidad o difusividad del metal en la fase oxidada.

En función de este último factor, la capa formada en una aleación puede ser:

- (i) Una mezcla de óxidos formados por varios elementos de aleación.
- (ii) Un único óxido formado por un elemento de aleación concreto.
- (iii) Una capa externa de óxido, mixto o no, con otra interior de óxidos de ciertos elementos.

El primero de los casos corresponde con el de una oxidación general, en la cual los óxidos de todos los elementos se forman en la fase inicial (oxidación transitoria), que es seguida por el crecimiento de aquellos de mayor estabilidad. En el segundo caso se dan las condiciones para la oxidación selectiva de uno de los constituyentes. Aunque este pueda proteger a la aleación de oxidación posterior, su oxidación selectiva puede suponer el agotamiento de dicho elemento de la matriz. Este hecho podría producir, en caso de dañarse la capa de óxido, una excesiva velocidad de crecimiento de otros óxidos, no protectores y la oxidación catastrófica. Por último, en el caso de tener una alta actividad de ciertos elementos, la difusión hacia el interior del oxígeno puede provocar la precipitación de óxidos, bien en el interior de la matriz o por debajo de la capa formada. Este tipo de oxidación interna puede ser beneficiosa en algunos casos, por ejemplo debido a que pueden reforzar la aleación base y, si se forman en los

bordes de grano, restringir su deslizamiento. De todos modos, una gran cantidad de oxidación interna es perjudicial para la aleación ya que los granos, completamente rodeados de óxidos podrían descohesionarse.

La oxidación interna se define como la formación de precipitados en el seno de una aleación, esta formación de óxidos puede conducir a la formación de subcapas. Este fenómeno ocurre cuando el oxígeno se disuelve en la aleación en la interfase metal/recubrimiento o en la superficie del material base cuando la presión del gas es menor que la presión de disociación del óxido correspondiente. El oxígeno se difunde en la aleación y forma los óxidos más estables de uno o más constituyentes. La oxidación interna se produce sólo si la difusión hacia el exterior de los elementos activos es menor que la difusión interna del oxígeno.

2.2.2.2.- Influencia de los elementos de aleación

Para ilustrar el efecto de la adición de varios elementos de aleación en el comportamiento a oxidación se suele utilizar el hierro como metal base y adiciones de diferentes elementos para analizar su influencia. El níquel y el cromo son dos elementos de aleación mayoritarios en varias aleaciones resistentes a alta temperatura y en los aceros inoxidable. Sus beneficios en cuanto a la resistencia a oxidación son bien conocidos. El silicio y el aluminio también son muy efectivos, pero pueden tener efectos contraindicados para las propiedades mecánicas si no se utilizan de manera optimizada. Además de estos, pequeñas cantidades de varios elementos son añadidos a aleaciones FeCrNi y otras para conseguir propiedades específicas.

2.2.2.2.1. Efecto de la adición de níquel

El níquel no se alea con el hierro con el objeto de mejorar sus propiedades a altas temperaturas. El propósito principal de la adición de níquel a las aleaciones Fe-Cr es la de transformar el hierro de fase ferrítica a austenítica, con una estructura FCC de mayor estabilidad a altas temperaturas. No obstante, tal y como se puede ver en la figura 2.7, la adición de níquel provoca una reducción en la velocidad de oxidación para distintas temperaturas. Así, desde el punto de vista de la resistencia a oxidación, un 20% de níquel es efectivo a 870° C, un 30% de níquel lo es a 980° C y un 50% de níquel a 1200° C.

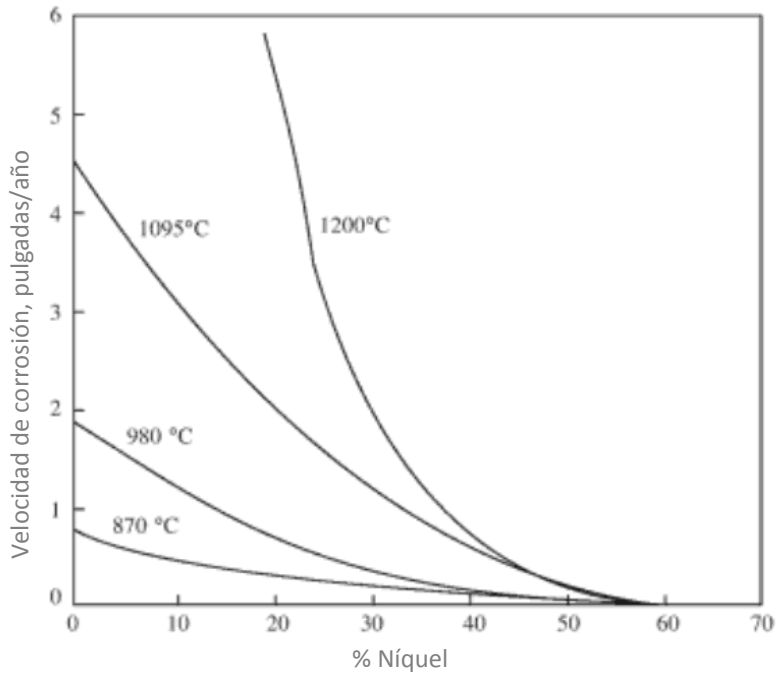


Figura 2.7. Efecto de la adición de níquel en la tasa de corrosión del acero a diferentes temperaturas

2.2.2.2. Efecto de la adición de cromo

Tal y como se indicó anteriormente, la oxidación del hierro produce la formación de una capa compuesta por tres óxidos, siendo la wustita el mayoritario por encima de 500° C. La adición de determinados aleantes al hierro puede inhibir la formación de la wustita, reduciendo así la velocidad de oxidación de éste. Tal es el caso del cromo, cuyo efecto en cuanto al comportamiento a oxidación al alearlo con hierro puro o acero dulce se muestra en la figura 2.8.

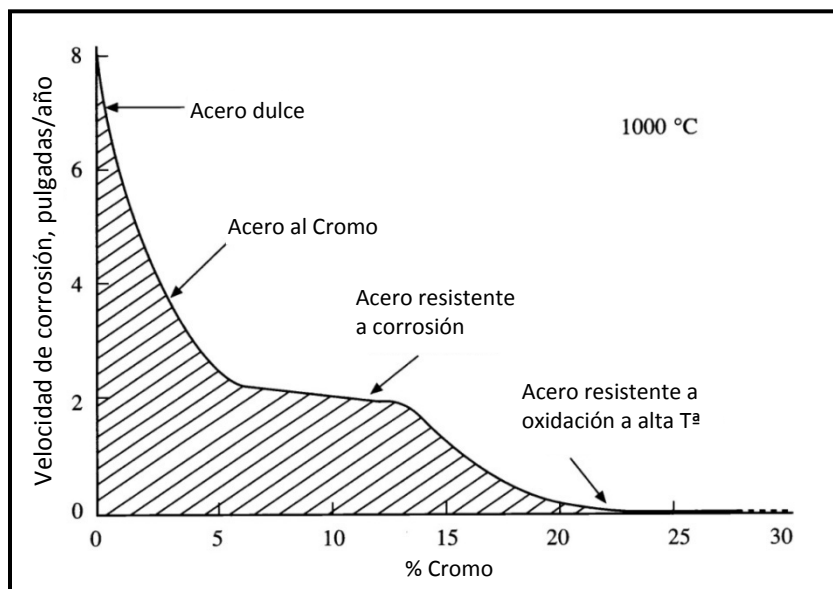


Figura 2.8. Efecto de la adición de cromo en la tasa de corrosión del acero a 1000° C

La adición de pequeñas cantidades de cromo resulta en la formación de un óxido rico en cromo, además de los óxidos de hierro, y con el incremento en la concentración de cromo, la formación de espinelas hierro/cromo. Consecuentemente se reduce el espesor de la capa de FeO respecto a la de Fe₃O₄, ya que los iones Fe²⁺ están bloqueados por la espinela. A mayor cantidad de cromo, se forma una espinela mixta del tipo Fe(Fe,Cr)₂O₄, que reduce significativamente la velocidad de oxidación y conduce a cinéticas de tipo parabólico. Debido a que los iones de hierro poseen mayor movilidad que los de Cr³⁺ a través de esta capa, la superficie está formada por óxidos de hierro, especialmente tras periodos de oxidación prolongados [8, 9].

2.2.2.2.3. Efecto de la adición de aluminio

El efecto beneficioso de la adición de aluminio al hierro para reducir su oxidación en aire es muy fuerte. Por ejemplo, la adición de un 10% de aluminio en peso disminuye la pérdida de masa por oxidación de 15 a 5 mm. por año. Por el contrario, sus propiedades mecánicas se ven reducidas, haciendo que sea poco práctico. Porcentajes de aluminio del orden del 5% en peso sí consiguen mejorar la resistencia a oxidación sin perjuicio de sus propiedades mecánicas debido a la formación de una capa superficial de alúmina protectora y de gran dureza.

La figura 2.9 muestra el efecto de diversos elementos sobre el acero.

| | | | | | | | | | | IIIA | IVA | VA | |
|--|-----|-----|------|------|----|----|----|----|----|------|-------|------|-----|
| | | | | | | | | | | B | C | N | |
| | | | | | | | | | | X | — | ■ | |
| | | | | | | | | | | Al | Si | P | |
| | | | | | | | | | | ■ | ■ | — | |
| III B | IIA | IIA | VIA | VII | | | | | IB | IIB | | | |
| Y | Be | Ca | S | | | | | | | | | | |
| ■ | ■ | ■ | X | | | | | | | | | | |
| IVB | VB | VIB | VIIB | VII | | | | | IB | IIB | III A | IV A | V A |
| Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | | |
| ▽ | — | ■ | X | BASE | — | ■ | — | — | — | — | — | — | — |
| Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | | |
| ■ | ▽ | ▽ | — | — | — | — | — | — | — | — | □ | | |
| Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | | |
| ■ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | X | — | | |
| SEGMENTO DE LA TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS | | | | | | | | | | R.E. | | | |
| | | | | | | | | | | Th | Ce | | |
| | | | | | | | | | | ■ | ■ | | |
| ■ = Beneficioso ▽ = Variable □ = Sin efecto X = Perjudicial — = No investigado | | | | | | | | | | | | | |

Figura 2.9. Efecto sobre la corrosión del acero de diferentes elementos de aleación

2.3. MATERIALES PARA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

Los materiales para alta temperatura pueden ser definidos de diferentes maneras, las cuales pueden ser, en cierto modo, arbitrarias. En este trabajo de tesis se definirán los materiales para alta temperatura aquellos que son utilizados específicamente por sus propiedades de alta resistencia térmica, como resistencia mecánica o a corrosión, a temperaturas superiores a 500° C. Esto permite incluir las aleaciones de titanio y los aceros de baja aleación, que han proporcionado beneficios sustanciales en su capacidad térmica. La relación resistencia/temperatura de la mayoría de materiales para alta temperatura se muestra en la figura 2.10.

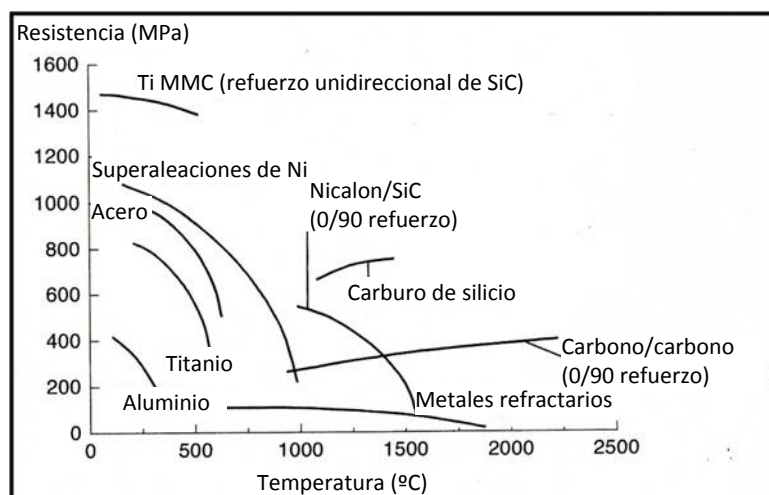


Figura 2.10. Rango de utilización de diferentes aleaciones en función de la temperatura de servicio

El uso de materiales para aplicaciones estructurales a alta temperatura proviene de la prehistoria. Desde la revolución industrial, después de un gran número de desastres como explosiones de calderas por ejemplo, se ha dedicado un esfuerzo creciente en desarrollar materiales específicos para tales propósitos. Esta necesidad ha ido en aumento hasta la actualidad. Numerosas tecnologías industriales dependen de operaciones a alta temperatura: turbinas de gas, producción de energía, turbinas de vapor, motores de combustión interna, turbinas a reacción, procesado de materiales, industrias química y petroquímica, etc.

Además de afortunados descubrimientos de materiales que han sido de gran importancia, caso del acero inoxidable en 1913, se han desarrollado materiales para las necesidades industriales específicas. Este es el caso de los materiales para alta temperatura. El desarrollo de turbinas de gas y de vapor ilustra la interdependencia de la tecnología industrial y la obtención de nuevos materiales.

Las primeras turbinas de vapor fueron diseñadas por De Laval y Parson a finales del siglo diecinueve. Parson mostró por primera vez su turbina en 1897. El hierro forjado y la fundición tenían propiedades adecuadas para las primeras turbinas donde las temperaturas y las tensiones eran relativamente bajas, pero pronto se comprobó que era necesario operar a mayores temperaturas para incrementar la eficiencia del proceso. Esto requería del desarrollo de nuevos materiales y los aceros de baja aleación con mayor resistencia térmica fueron ampliamente utilizados a temperaturas de hasta 550° C. Las aplicaciones que requerían una mayor resistencia a oxidación hicieron uso de los beneficios del descubrimiento de Brearley de incrementar el contenido en cromo en los aceros austeníticos y ferríticos. Incluso hoy en día, más de cien años después de las primeras turbinas de vapor, la necesidad de incrementar la eficiencia térmica de las centrales eléctricas está todavía limitada por la resistencia al creep de los materiales disponibles.

La Segunda Guerra Mundial y el desarrollo de aviones a reacción militares condujo a la utilización de superaleaciones base níquel, que fue empleado posteriormente en las turbinas de gas industriales. Inicialmente los aceros de baja aleación utilizados en las centrales térmicas cumplían con los requisitos para los discos de las turbinas pero las exigentes condiciones de servicio de los álabes requerían materiales con mejores propiedades. La excelente resistencia a oxidación de las aleaciones níquel-cromo había sido descubierta a principios del siglo veinte y en 1929 se comprobó que pequeñas adiciones de aluminio y titanio a la aleación Ni-20Cr mejoraba sustancialmente su resistencia al *creep* [10].

La introducción de la aleación Nimonic 80 estuvo acompañada de numerosos problemas en su manufactura, particularmente la dificultad para obtener un material libre de óxidos y el desarrollo de una tecnología para su forja. Así, incluso en los primeros tiempos de las superaleaciones base níquel se veían como de fundamental importancia los procesos de fabricación y es interesante notar que esto ha continuado con el desarrollo de nuevas superaleaciones que dependen de nuevas técnicas de fabricación tales como fusión y colada en vacío, solidificación direccional o pulvimetalurgia, entre otros.

El desarrollo de superaleaciones base níquel de alta resistencia ha traído consigo cambios en su composición que han resultado en una disminución de su resistencia a corrosión, particularmente en ambientes salinos. A principios de los años 60, empezaron a producirse problemas de corrosión en los álabes de las turbinas de los aviones a reacción por lo que se hizo necesaria la utilización de recubrimientos

protectores. Desde finales de los 60 los recubrimientos de barrera térmica (thermal barrier coatings, TBC's) han incrementado sus aplicaciones para reducir la temperatura de los metales en las cámaras de combustión y otros elementos de las turbinas. Los TBC permiten actualmente mayores temperaturas y procesos más eficientes o bien prolongan la vida de los componentes en las condiciones de servicio normales. Esta tecnología ha sido aplicada también para el desarrollo de turbinas de gas industriales y para turbinas de propulsión marina, con las modificaciones pertinentes debido a los distintos medios donde operan [11, 12].

2.3.1. REQUISITOS DE LOS MATERIALES PARA ALTA TEMPERATURA

Un factor de fundamental importancia en la mayor parte de sectores industriales es poder operar a alta temperatura. Para estos procesos el aumento de la temperatura produce un incremento de su rendimiento. Así, la posibilidad de trabajar a mayores temperaturas supone un factor crucial para la competitividad de dichas industrias. Esta posibilidad depende de los materiales disponibles para soportar las condiciones ambientales y mecánicas para la aplicación particular. La figura 2.11. ilustra las temperaturas típicas de servicio en diversos procesos industriales y maquinaria.

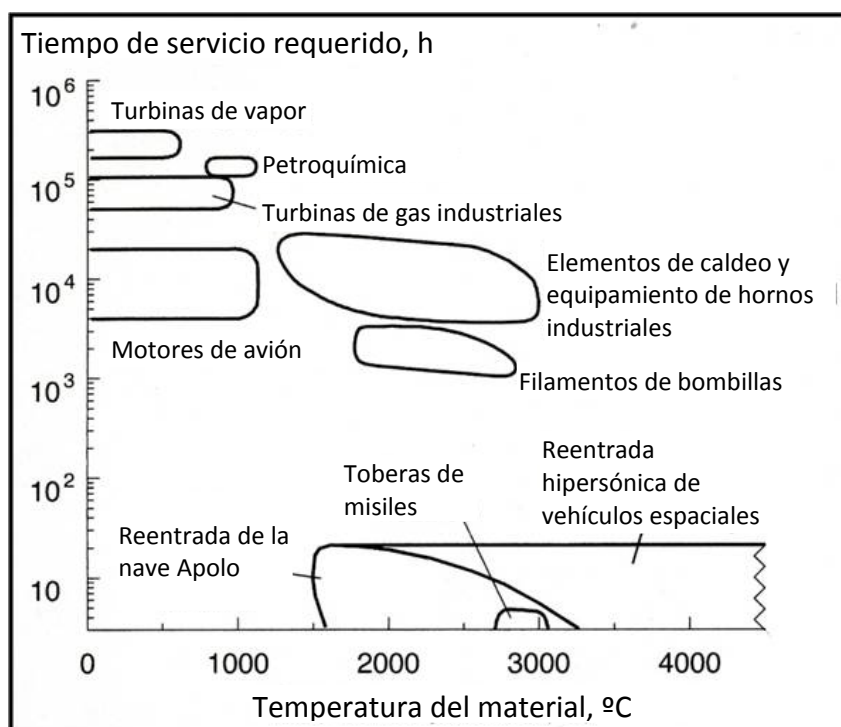


Figura 2.11. Temperatura de servicio típica de materiales en procesos y maquinaria industriales

Las temperaturas máximas de servicio varían ampliamente dependiendo del proceso y la vida del componente también, siendo del orden de minutos en algunas aplicaciones de proyectiles hasta aproximadamente 100.000 horas para plantas de producción de energía. Una constante en todos los sistemas a alta temperatura es su capacidad de resistir las condiciones mecánicas y corrosivas impuestas por el medio de trabajo y las distintas aplicaciones poseen diferentes combinaciones de estas condiciones. Así, los álabes de las turbinas de un avión militar operan bajo altas tensiones centrífugas y elevadas tensiones térmicas debido a los súbitos cambios de temperatura durante el vuelo, en un ambiente que puede ser oxidante a altas temperaturas pero pudiera ser corrosivo a temperaturas menores. A la máxima potencia la temperatura de la combustión supera la temperatura de fusión del material y es necesario proveer conductos de refrigeración para evitarlo [13].

2.3.1.1.- Resistencia al medio

Los problemas de corrosión a alta temperatura pueden ser complejos. Dependiendo del medio de trabajo los tipos de corrosión que pueden aparecer en la industria incluyen oxidación, carburización, sulfinitación, nitruración, corrosión por depósitos de cenizas o sales fundidas (hot corrosion). En la mayor parte de medios la actividad de oxígeno es suficientemente alta para que la oxidación esté presente en el proceso de corrosión. También ambientes fuertemente oxidantes poseen muy alta actividad con exceso de oxígeno. Los ambientes reductores con baja actividad de oxígeno están controlados por factores tales como el ratio CO/CO_2 ó H_2/H_2O presentes en él. Estos ambientes son generalmente más corrosivos ya que en ellos la formación de capas de óxidos protectoras es más lenta. En la sulfinitación, la severidad del medio viene determinada por la actividad relativa de azufre y oxígeno, ocurriendo lo mismo para la carburización y la nitruración.

Tal y como se mencionó anteriormente, los factores principales para la predicción de los procesos de oxidación y corrosión a alta temperatura son de tipo termodinámico y cinético. Sin embargo existen otros factores que determinan el comportamiento del material, como por ejemplo contaminación en el propio material o en el entorno, el comportamiento frente a la difusión de sus componentes, volatilidad de la capa formada, su adherencia al sustrato o la existencia de tensiones en la misma. Estas tensiones dependen de factores como los coeficientes de expansión térmica del sustrato y la capa respectivamente o de tipo mecánico como el creep o la fatiga térmica [14, 15].

2.3.1.2.- Resistencia al desgaste

El desgaste se produce debido al movimiento relativo de dos partes en contacto. Este fenómeno ha sido la causa de deterioro de componentes en numerosas aplicaciones con muy elevados costes asociados. A mediados de los años sesenta del siglo pasado, cuando el conocimiento de los mecanismos de desgaste era muy limitado el 60% de las reparaciones o sustitución de componentes de turbinas de gas o aéreas estaba asociado a este proceso [16]. El tipo y la severidad del desgaste depende de factores que interactúan entre sí como por ejemplo la carga aplicada, el movimiento relativo de las piezas rozantes y la temperatura. El desgaste puede ser menos severo a alta temperatura en algunas aplicaciones debido al efecto beneficioso de la formación de óxidos, especialmente óxidos de cobalto. Sin embargo una baja adherencia puede acelerar el proceso. El desgaste abrasivo se produce debido a partículas duras, incluyendo óxidos desprendidos de la capa, que rozan contra la superficie de la pieza. El desgaste adhesivo, en cambio está originado por microsoldaduras y las consiguientes tensiones cortantes en las asperezas de las superficies en contacto [17].

Los fenómenos de desgaste pueden interactuar con otros procesos, como los de oxidación/corrosión, ocasionando en algunos casos extremos el fallo rápido y prematuro de los componentes.

2.3.1.3.- Resistencia al creep

En el pasado el creep era considerado como el factor limitante en el diseño de numerosos componentes de ingeniería para alta temperatura, cuyo requerimiento era restringir su deformación dentro de los límites de diseño más que el de evitar su ruptura final por este proceso. En componentes como los álabes de turbinas, el creep puede provocar el rozamiento entre éstos y la carcasa, en fijaciones atornilladas sometidas a altas temperaturas puede producir una relajación de tensiones con el tiempo y consecuentemente la necesidad de reatornillar. Los tubos de sobrecalentadores o recalentadores de centrales de producción eléctrica han sido rediseñados con nuevos materiales con resistencia al creep mejorada para poder operar a mayores temperaturas. Pero la aparición de tensiones térmicas y mecánicas hace que existan interacciones complejas creep-fatiga, por lo que considerar este fenómeno de manera aislada es cada vez menos frecuente en componentes a alta temperatura.

2.3.1.5.- Corrosión-fatiga

No sólo las tensiones mecánicas pueden provocar el fallo por fatiga de los componentes, las interacciones con los mecanismos de corrosión resultantes del medio de trabajo también pueden provocar su deterioro. Las paredes de las calderas son elementos que sufren la interacción de fenómenos de corrosión-fatiga debido al medio corrosivo, las altas temperaturas y las tensiones cíclicas en las superficies de caldeo, debido a los ciclos de operación de las plantas. La aparición de grietas puede ser detectada, en la mayor parte de los casos, durante las inspecciones programadas y se pueden tomar acciones correctoras de mantenimiento para evitar el fallo en servicio.

2.3.1.6.- Conductividad térmica

La conductividad térmica juega un papel fundamental para la determinación de las tensiones térmicas que se desarrollan en un componente debido a los cambios de temperatura. Por ejemplo, algunos materiales se utilizan específicamente para determinadas aplicaciones debido a su baja conductividad térmica. Cuando se necesita un buen aislamiento para proteger un componente que se encuentre en una zona interior, se utilizan materiales con baja conductividad térmica. Estos materiales son denominados aislantes refractarios o barreras térmicas (thermal barrier coatings).

2.3.2. ACEROS

2.3.2.1.- Aceros al carbono y ferríticos de baja aleación

El acero al carbono es probablemente el material más empleado en ingeniería. Se utiliza ampliamente en aplicaciones para alta temperatura tales como centrales de producción de energía, industrias química y petroquímica, refinó de petróleo, entre otras. Tubos de calderas en las centrales eléctricas, los reactores en las industrias de procesos, instalaciones para tratamientos térmicos y tuberías de escape son sólo algunos de los componentes fabricados con acero dulce.

El acero dulce así como algunas aleaciones de hierro con pequeñas adiciones de cromo, molibdeno y otros elementos, son materiales importantes para aplicaciones hasta 250-350° C [1]. La oxidación del hierro puro es el mejor ejemplo de formación de sistemas multicapas. Como se ha expuesto anteriormente, durante este proceso se forma una capa que es una mezcla de tres óxidos, wustita, FeO; magnetita, Fe₃O₄ y hematita, Fe₂O₃. La composición de las capas depende de la temperatura y la presión parcial de oxígeno.

Los aceros al carbono no presentan oxidación en aire a temperaturas entre 250-300° C. El ataque es menor que 20 mg/cm² hasta 450° C. A partir de esa temperatura la velocidad de oxidación crece rápidamente, siguiendo una cinética lineal, especialmente sobre los 600° C. Los aceros HSLA, con pequeñas adiciones de elementos de aleación, tales como manganeso, silicio, cromo y níquel, tienen una menor tasa de oxidación [2].

Los aceros al cromo-molibdeno son una buena solución en aplicaciones a temperaturas moderadas [3]. La presencia del molibdeno mejora la resistencia al creep a esas temperaturas, mientras que el cromo permite la formación de capas ricas en cromo que protegen al acero de posterior oxidación.

Los aceros ferríticos del tipo 4Cr-1Mo y 9Cr-1Mo son materiales adecuados para la fabricación de tuberías de evaporadores y sobrecalentadores respectivamente [4]; mientras que otros aceros de baja aleación, tales como 1Cr-0,5Mo son utilizados para componentes donde la temperatura no es muy elevada. La adición de silicio generalmente ayuda en una mayor reducción de la velocidad de oxidación.

2.3.2.2.- Aceros inoxidables

Por definición los aceros que contienen más de un 12% de cromo son denominados inoxidables. Pueden ser martensíticos, ferríticos o austeníticos dependiendo de su microestructura. Para aplicaciones a alta temperatura, los aceros inoxidables austeníticos son los más adecuados debido a su inherente alta resistencia y ductilidad [18]. Los aceros inoxidables martensíticos son únicamente utilizados en aquellas aplicaciones donde el requisito principal sea la alta resistencia mecánica [19], mientras que los ferríticos exhiben buena resistencia a oxidación para temperaturas relativamente bajas [20]. Por encima de 640° C, estos aceros sufren una pérdida drástica de resistencia.

En general la resistencia a corrosión en los aceros inoxidables es debida a la formación de una capa protectora de cromia (Cr₂O₃) en la superficie, lo que requiere un mínimo de aproximadamente un 18% de Cr. En los aceros inoxidables austeníticos la estructura cúbica centrada en las caras se mantiene debido a la adición de níquel. Los aceros inoxidables austeníticos de la serie 300 son utilizados en muchas y muy variadas aplicaciones hasta 900-950° C [21]. Por encima de dicha temperatura, la capa de cromia se descompone en CrO₃ volátil perdiendo toda su capacidad protectora. Algunos aceros inoxidables austeníticos poseen una superior resistencia a corrosión debido a su alto contenido en cromo, tales como el AISI 310 (25%Cr-20%Ni)

y el AISI 309 (25%Cr-12%Ni). Estos aceros también poseen alta resistencia a la oxidación cíclica [22].

De entre los aceros inoxidable ferríticos, el AISI 446 tiene la máxima resistencia a oxidación, seguido del 430, 416 y el 410.

Para evaluar la resistencia a la oxidación cuando el material está sometido a múltiples ciclos de calentamiento-enfriamiento, se realizaron ensayos de oxidación en aire a 1000° C durante 400 ciclos (30 minutos en el horno y 30 minutos fuera) que demostraron una pobre resistencia a oxidación del AISI 409 (12% Cr), 420 (13% Cr) y 304 (18Cr-10Ni). Los aceros AISI 405 (14%Cr), 430 (17% Cr), 446 (27% Cr) y 310 (25Cr-20Ni) sin embargo tienen una buena resistencia a oxidación cíclica. Por encima de 1200° C se ha comprobado que las aleaciones formadoras de alúmina tienen un comportamiento superior al de las que forman una capa protectora de cromia [23, 24].

En ambientes de combustión, con contenidos en azufre del 0.01% en peso, los aceros inoxidable con menos del 17% Cr sufren un considerable ataque. Aceros como los AISI 310, 309 y 446 mostraron buena resistencia a la oxidación en dichos ambientes [25]. Otros productos de combustión como CO, CO₂ [26], así como los hidrocarburos también tienen una incidencia negativa en el comportamiento a oxidación. El vapor de agua, por ejemplo, afecta a la velocidad de oxidación incluso del AISI 310 [27].

2.3.3. ALEACIONES BASE NÍQUEL Y SUPERALEACIONES

Al aumentar el contenido en níquel en las aleaciones Fe-Ni-Cr hasta valores correspondientes a aleaciones Ni-Cr (aleación 800 y otras), los materiales se vuelven más estables desde el punto de vista de su microestructura y así, más resistentes a la termofluencia.

Las aleaciones base níquel pueden clasificarse según formen cromia o alúmina como capa pasiva protectora. Estas últimas poseen una mayor resistencia a oxidación a altas temperaturas mientras que mantienen una resistencia mecánica y al creep suficientes para la mayoría de aplicaciones. El aluminio presente en la aleación forma precipitados γ' (Ni₃Al) que aportan alta resistencia a estos materiales [28]. Además, las aleaciones formadoras de alúmina pueden utilizarse a temperaturas relativamente mayores a las formadoras de cromia, debido a la formación en estas últimas de CrO₃ volátil, a partir de 900-950° C, destruyendo el efecto protector de la capa pasiva [29].

Las aleaciones Fe-Cr, Ni-Cr y Co-Cr muestran menores velocidades de oxidación cuando el contenido en cromo está entre 15-30% en peso. Consecuentemente, la mayoría de aleaciones comerciales de hierro, níquel y cobalto contienen entre 16-25% de cromo. Las aleaciones de alto contenido en cromo tienen el inconveniente en la formación de una fase σ intermetálica, especialmente tras exposiciones prolongadas a temperaturas superiores a 800° C, que las fragiliza [30].

La composición típica de las superaleaciones formadoras de alúmina contiene 5-7% en peso de Al y más de un 10% en peso de cromo. La velocidad de oxidación de estas aleaciones es baja y las capas de óxido formadas son finas [31,32]. Para evitar el desconchado de dichas capas, así como para mejorar su adherencia se introducen pequeñas cantidades de elementos reactivos [33, 34], tales como Y, Ce, Hf, etc.

Las superaleaciones han sido desarrolladas para motores de turbinas de gas, con elevados requerimientos de resistencia mecánica a alta temperatura y muy elevada resistencia a oxidación [35]. Distintas aleaciones formadoras de alúmina se utilizan en la fabricación de elementos de las turbinas de gas. El uso de dichas aleaciones se ha extendido también a otros sectores tales como la industria química y petroquímica, la producción de energía, los tratamientos térmicos y las refinerías de crudo.

Para los elementos de las turbinas sometidos a elevadas sollicitaciones mecánicas se utilizan aleaciones de forja basadas en níquel o cobalto. En las aleaciones base níquel se introducen cantidades apreciables de Al y Ti para inducir la formación de gran número de precipitados γ' . Además, también contienen elementos refractarios, tales como W y Mo para provocar endurecimiento por solución sólida y B y Zr para reforzar el borde de grano [36].

Más recientemente se han desarrollado otro tipo de superaleaciones comerciales, especialmente para aplicaciones en turbinas de gas, llamadas Oxide Dispersion Strengthened (ODS), obtenidas mediante aleación mecánica. Estas aleaciones son superiores a las superaleaciones en cuanto a los precipitados, ya que contienen una muy fina dispersión de partículas de óxidos inertes en la matriz austenítica, que no coalescen con el tiempo, manteniendo así su resistencia durante largos periodos y mayores temperaturas. Su resistencia a oxidación cíclica y al desconchado de las capas pasivas es también superior en estas aleaciones [37, 38].

Las superaleaciones base cobalto no gozan de la resistencia mecánica de las superaleaciones base níquel, pero mantienen su resistencia a corrosión a

temperaturas mucho más elevadas [39]. Su resistencia en estas condiciones se debe principalmente, a la distribución de carburos refractarios (combinaciones de metales como el tungsteno o el molibdeno con el carbono), que tienden a precipitar en los límites de grano de matriz austenítica. La mejora de las propiedades de la aleación con la red de carburos se mantiene hasta temperaturas próximas a su punto de fusión.

Generalmente, las aleaciones de cobalto, además de llevar metales refractarios y carburos metálicos, contienen niveles elevados de cromo, lo que aumenta su resistencia a corrosión provocada por la presencia de gases de combustión a alta temperatura. Las aleaciones de cobalto son más fáciles de soldar que otras superaleaciones y se forjan con mayor facilidad. Por estas razones se emplean para fabricar la intrincada estructura de la cámara de combustión de las turbinas de gas, donde los componentes deben ser hechurables y soldables.

En las condiciones de empleo preferencial de estas aleaciones por su resistencia mecánica a muy alta temperatura, del orden de 1000-1200° C, la resistencia a corrosión es relativamente satisfactoria.

2.3.4. METALES REFRACTARIOS

Los metales refractarios poseen las siguientes características: su temperatura de fusión es significativamente más alta que la del resto de metales y poseen alta resistencia a elevadas temperaturas.

2.3.4.1.- Tungsteno

Con una temperatura de fusión de 3410° C, el tungsteno en condiciones oxidantes forma una capa superficial de trióxido de tungsteno (WO_3). Parece que este fenómeno corrosivo sigue una ley parabólica desde los 700 a los 1000° C, lo que equivale a decir que si al principio la oxidación crece a velocidad elevada, dicha velocidad va disminuyendo a medida que transcurre el tiempo de permanencia del metal en las condiciones oxidantes.

Sus aplicaciones principales se encuentran en el ámbito de las altas temperaturas en filamentos para lámparas de incandescencia, electrodos para soldadura o bujías de encendido, así como elementos de calentamiento, toberas de reactores y naves espaciales [40].

2.3.4.2.- Molibdeno

El molibdeno tiene menor punto de fusión y mayor ductilidad que el tungsteno. Es resistente a la corrosión ya que se pasiva formando una capa de trióxido de molibdeno (MoO_3), pero este empieza a sublimar a partir de los 500°C . A los 770°C la velocidad de destrucción es igual a la de formación de esta capa.

Un defecto del molibdeno y sus aleaciones consiste en la oxidación fácil a temperaturas superiores a 600°C y en la fragilidad en frío. El recubrimiento con silicio protege al molibdeno frente a la oxidación a temperaturas de hasta 1600°C . Para aumentar la piroresistencia del molibdeno, conservando la plasticidad necesaria, se alea con Zr, Ti, W, Nb, etc., que forman con el molibdeno soluciones sólidas. La temperatura de recristalización de estas aleaciones es de $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$.

La aleación de molibdeno de mayor importancia tecnológica es la aleación de alta resistencia mecánica y a alta temperatura TZM. Este material se obtiene bien mediante técnicas pulvimetalúrgicas, bien por colada.

Esta aleación posee mayor temperatura de recristalización, así como mayor resistencia y dureza tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas que el molibdeno puro. La explicación a este fenómeno se basa en la dispersión de carburos complejos en la matriz de molibdeno. Se trata de un material apropiado para aplicaciones de trabajo en caliente, dado que combina alta resistencia en caliente, alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica, así como una ductilidad adecuada.

Sus usos más extendidos son: matrices para colada de aluminio, magnesio, zinc y acero, toberas de cohetes, matrices de estampación, barreras térmicas en hornos y elementos de caldeo, herramientas de corte para mecanización, etc [41].

2.3.4.3.- Tántalo

El tántalo se pasiva por la formación de una capa superficial de óxido tantálico (Ta_2O_5), que no es volátil por debajo de los 1370°C . Se trata de un óxido extremadamente adherente aunque algo poroso.

A temperaturas del orden de los 500°C el tántalo absorbe el oxígeno, el nitrógeno y el aire y los almacena en una posición intersticial, como el niobio. Las propiedades mecánicas, como por ejemplo la dureza, quedan fuertemente modificadas.

La industria química lo utiliza para la fabricación de contenedores, tuberías, alambiques, agitadores, etc. También se aplica en la construcción de álabes de turbinas de vapor, toberas, válvulas, intercambiadores de calor, etc.

2.3.4.4.- Zirconio

El zirconio es un material resistente a la corrosión, plástico y de elevada temperatura de fusión. Tiene una gran resistencia mecánica, aproximadamente igual a la del acero dulce, que no pierde a temperaturas inferiores a 500° C. Su excelente resistencia a la corrosión hace que sea un material de gran interés para la industria química, ya que además de ser maleable, no es afectado por los ácidos clorhídrico y nítrico ni por ningún álcali en cualquier concentración y temperatura.

Pequeñas adiciones de hierro, níquel o estaño aumentan su resistencia a corrosión a elevadas temperaturas.

2.3.4.5.- Cromo

El cromo tiene una temperatura de fusión de 1875° C, relativamente baja densidad (7,2 g/cm³), su módulo de elasticidad es relativamente elevado y posee gran resistencia a la oxidación a baja o alta temperatura, aunque se evapora fácilmente en vacío a temperaturas superiores a 1200° C. Su resistencia a alta temperatura aumenta al alearlo con hierro, tantalio, niobio, vanadio o zirconio. Su principal aplicación es en la fabricación de turbinas de vapor, así como elemento de aleación de los aceros y superaleaciones base níquel y cobalto.

2.3.4.6.- Niobio

Se trata de un metal de color gris-acero, con una temperatura de fusión de 2470° C y con una gran resistencia a corrosión a alta temperatura. Para incrementar todavía más esta propiedad se puede alearlo con tungsteno, molibdeno, zirconio, tantalio, zirconio o carbono.

El niobio tiene una gran afinidad por el oxígeno, pero éste forma una película de Nb₂O₅ que lo protege parcialmente y limita su velocidad de penetración.

2.4. RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A ALTA TEMPERATURA

2.4.1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la demanda de energía ha hecho necesario incrementar la eficiencia de los sistemas productivos. Tomando como ejemplo el caso de las turbinas de gas, existe una tendencia generalizada a aumentar la temperatura de los gases en la admisión para mejorar su rendimiento. Con la temperatura, los requisitos de los materiales también aumentan; estos requisitos no se refieren sólo a elevada resistencia a corrosión a dichas temperaturas, sino que también deben poseer excelentes -y estables- propiedades mecánicas.

Conseguir ambos requisitos no siempre es posible mediante el desarrollo de un único material o aleación. Por ejemplo, en el caso de las superaleaciones la resistencia mecánica se consigue en aleaciones con alto contenido en aluminio y relativamente bajo contenido en cromo. Pero sin embargo, esto ocurre en detrimento de la resistencia a corrosión, que requiere de altos contenidos en cromo. Es necesario, por tanto, afrontar el problema desde otra perspectiva para conseguir aunar los requerimientos tan restrictivos para determinadas aplicaciones. La alternativa es un sistema complejo en el cual la resistencia mecánica la aporta el material base y la resistencia a alta temperatura y al desgaste está determinada por un recubrimiento superficial.

La experiencia ha demostrado un muy buen funcionamiento de dichos sistemas en múltiples aplicaciones industriales. Una turbina de gas tiene más de cincuenta componentes distintos que requieren de recubrimientos eficaces para protegerla de los ambientes corrosivos. De forma análoga, también se requieren recubrimientos protectores para materiales en plantas que utilizan combustibles baratos, con alto contenido en azufre, álcalis o vanadio.

Existen diferentes formas de clasificar las técnicas para la aplicación de recubrimientos. La más sencilla es en base al mecanismo del proceso. Según esto, los recubrimientos se dividen en dos categorías:

- recubrimientos superpuestos
- recubrimientos por difusión

En los recubrimientos superpuestos el material deseado se aplica encima del sustrato mediante distintas técnicas, tales como *deposición física en fase vapor* (PVD)

o mediante *proyección térmica*. En estos casos el recubrimiento tiene un anclaje mecánico con el sustrato, sin existir difusión.

En los recubrimientos por difusión, el material forma una unión química con el sustrato. Estos recubrimientos implican, por lo general, altas temperaturas de proceso. *Deposición química en fase vapor (CVD), cementación, inmersión en caliente o tratamientos por láser* son algunos ejemplos de ello.

2.4.2. ALEACIONES Ni-Cr

El sistema Ni-20Cr es la base de las aleaciones utilizadas para aplicaciones en alta temperatura, aunque existe una cierta tendencia hacia la utilización de aleaciones ferríticas por su menor precio. El comportamiento de estas aleaciones está muy fuertemente influenciado por adiciones menores en su composición química o impurezas, así las aleaciones Ni-Cr pueden tener comportamientos muy diferentes en función de este factor.

Las capas formadas en la aleación Ni-20Cr son de dos tipos; capas de cromia, que son finas y protectoras y capas de óxidos de níquel, de menor protección y crecimiento rápido [42]. Cuando se forma el óxido de níquel, el cromo se oxida internamente formando precipitados en la aleación. Tras prolongados periodos de oxidación, esta oxidación interna del cromo forma las capas de cromia en la interfase entre el sustrato y la capa de óxido, lo que hace disminuir la velocidad de corrosión.

En aplicaciones donde la aleación entre en contacto con cenizas o sales alcalinas, tales como sulfatos, es necesario incrementar el contenido en cromo para evitar la oxidación. Esto es debido a que las cenizas reaccionan con la capa de óxido, favoreciendo la continuidad del proceso.

Las aleaciones que contienen más de un 30% de cromo tienen una estructura bifásica que consiste en cromo- α y níquel- γ . La fase α , rica en cromo es frágil y la ductilidad de dichas aleaciones disminuye al aumentar el contenido de este elemento. La adición de pequeños contenidos de niobio (aproximadamente 1.5%) mejora la resistencia y la ductilidad de estos materiales, especialmente en operaciones a alta temperatura. También el zirconio y el titanio producen efectos similares, así por ejemplo se puede citar la aleación *inconel*, con 48% Cr y 0.35% Ti.

2.4.3. SUPERALEACIONES

2.4.3.1.- Superaleaciones base hierro

El interés por las aleaciones Fe-Cr-Al se ha incrementado en las últimas décadas debido a su amplia utilización para aplicaciones a alta temperatura. Su merito estriba en la formación de una capa de alúmina, altamente protectora, durante las reacciones de oxidación en estas condiciones [43]. En la práctica esta protección no dura indefinidamente, ya que en el proceso de oxidación a alta temperatura, el nivel de aluminio va disminuyendo de forma continua para la formación de dicho óxido [44].

Este fenómeno se hace especialmente sensible en condiciones de cargas térmicas cíclicas y puede producir la rotura del recubrimiento si el consumo de aluminio supera la reserva de la aleación. En ese momento se inicia la oxidación catastrófica del material, momento en el que se establece el límite de la vida útil del recubrimiento. Así pues, el tiempo de vida límite para este material, desde el punto de vista de la oxidación a alta temperatura, está fundamentalmente influenciado por la velocidad a la que se consume el aluminio presente en la aleación.

2.4.3.2.- Superaleaciones base níquel y cobalto (MCrAlY)

Las superaleaciones base níquel pueden clasificarse en dos tipos: reforzadas por solución sólida o endurecidas por precipitación. Estas últimas, como por ejemplo la aleación Hastelloy X [45], son utilizadas en aplicaciones donde se requiere alta resistencia mecánica y a alta temperatura.

El soluto de estas aleaciones es típicamente el aluminio, aunque también puede sustituirse total o parcialmente por titanio, y su contenido suele estar en porcentajes en torno al 10-12% en peso. Esto genera una microestructura bifásica, formada por las fases γ y γ' . La fase γ' es la responsable de la resistencia a alta temperatura y al creep. La cantidad de γ' formada depende de la composición química y la temperatura, como se puede deducir de los diagramas de equilibrio correspondientes.

Cuando se requiere mayor resistencia mecánica a menor temperatura, estas aleaciones pueden ser endurecidas adicionalmente con otra fase, llamada γ'' . Esta fase aparece añadiendo cantidades apreciables de niobio (Inconel 718) o vanadio; la composición de dicha fase es Ni_3Nb o Ni_3V [46].

Las aleaciones MCrAlY son ampliamente utilizadas como capa de enganche para los recubrimientos cerámicos en las barreras térmicas (TBC's), que se estudiarán a continuación.

Análogamente al níquel, el cobalto puede sustituirlo total o parcialmente, permitiendo unas características similares en los recubrimientos. Dicha sustitución será indicada o no dependiendo de las condiciones de trabajo en que deba operar el componente. En este sentido, las superaleaciones base cobalto presentan un mejor comportamiento frente a corrosión, mientras que las aleaciones base níquel poseen mayor resistencia a la oxidación [46]. Este fenómeno puede observarse en la figura 2.12. El cromo aporta resistencia a corrosión en sales fundidas (*hot corrosion*) pero la cantidad depende del efecto que pueda tener en el sustrato, así como la formación de fases ricas en cromo en el recubrimiento.

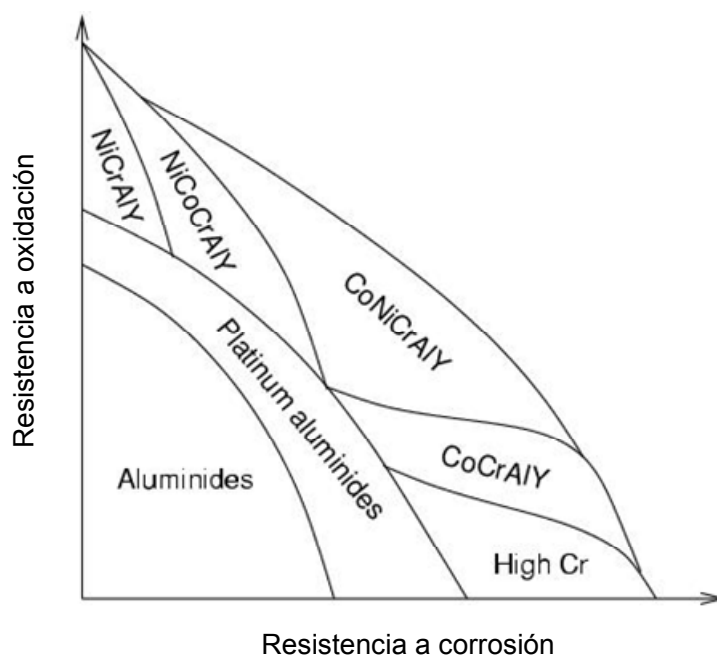


Figura 2.12. Diagrama de utilización de distintas aleaciones a alta temperatura.

Además, estos materiales pueden contener uno o varios elementos reactivos (Y, Hf, Ce, Ta, etc.) en su composición para optimizar su resistencia mecánica y a oxidación a alta temperatura. El efecto de estos elementos se describirá dentro de este mismo capítulo en un apartado posterior.

2.4.4. BARRERAS TÉRMICAS (TBC's)

La función de las barreras térmicas (TBC), como su nombre indica es proporcionar aislamiento térmico. Un recubrimiento de 1 a 200 μm puede reducir la temperatura del orden de 200° C.

Una TBC puede utilizarse para:

- Reducir la necesidad de refrigeración (alrededor de 36% menos), manteniendo la misma resistencia al creep que el sustrato.
- Incrementar considerablemente la resistencia al creep manteniendo el mismo nivel de refrigeración (y por tanto permitiendo operar a los componentes a temperaturas inferiores)

Los beneficios de una TBC en términos de eficiencia energética son comparables a los obtenidos al reemplazar las aleaciones de solidificación direccional por las monocristalinas.

Las temperaturas alcanzadas superan la temperatura de fusión del sustrato, por lo que es de vital importancia asegurar el correcto funcionamiento de las TBC. Los mecanismos de fallo de los recubrimientos todavía están siendo estudiados pero se asocia con la gran tensión residual que se produce en la capa de crecimiento de óxidos (TGO) que se sitúa inmediatamente por debajo de ésta [47]. En un material cerámico es muy importante que su coeficiente de expansión térmica sea similar al del sustrato para que no se desprenda el recubrimiento durante el primer ciclo térmico. Además debe tener muy baja conductividad térmica.

Para estos propósitos suele emplearse itria estabilizada con zirconia (YSZ), material que se describirá en un apartado posterior. Los materiales cerámicos basados en la zirconia satisfacen ambos requerimientos, con un coeficiente de expansión térmica de $11-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y una conductividad térmica de 2.3 W/(m·K) a 1000° C para materiales compactos, valores que pueden ser reducidos introduciendo cierta cantidad de porosidad.

Las TBC proyectadas por plasma presentan una conductividad térmica significativamente menor que los recubrimientos totalmente densos (0.9-1 W/(m·K)) ya que los bordes de grano y los poros tienden a situarse paralelos a la superficie y perpendiculares al gradiente de temperatura.

La vida útil de los recubrimientos TBC obtenidos por proyección térmica para turbinas de aviones ha sido documentada como de 8 a 13 veces menor que la de los obtenidos por EBPVD, sin embargo la experiencia industrial indica que esta superioridad no se muestra en turbinas operando en tierra, donde la proyección térmica tiene un mejor comportamiento.

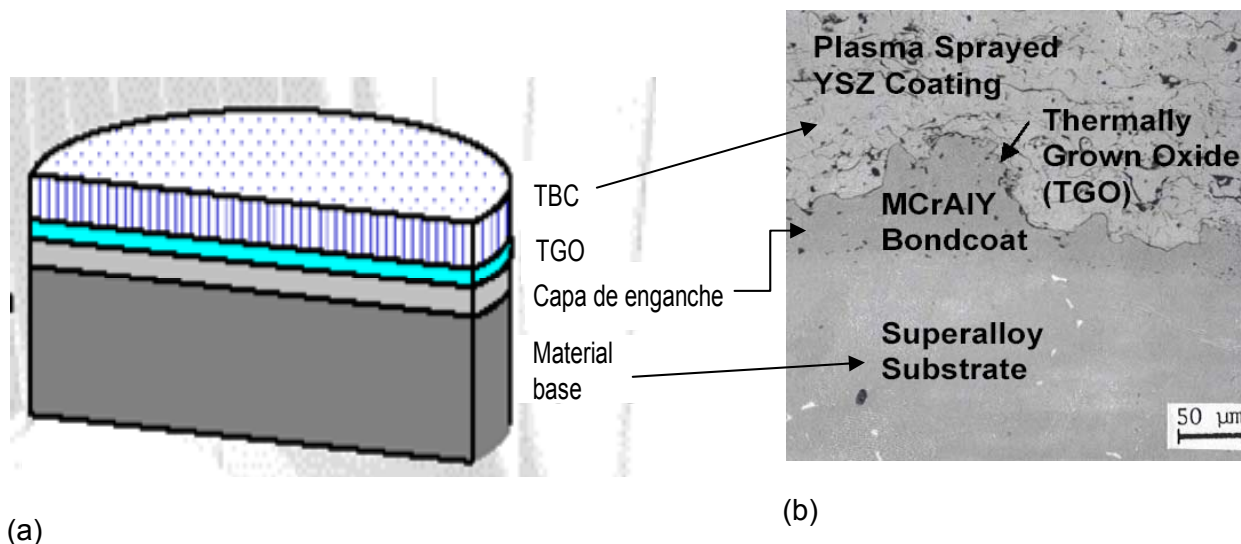


Figura 2.13. Recubrimiento de barrera térmica (TBC): (a) esquema, (b) micrografía.

2.4.5. RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

2.4.5.1.- Introducción

Durante los últimos años se están desarrollando recubrimientos a partir de materiales nanoestructurados con el objetivo de conseguir unas propiedades mecánicas así como de resistencia al desgaste y a oxidación a alta temperatura, inalcanzables para los materiales convencionales micrométricos. Los materiales nanoestructurados se caracterizan por tener una microestructura con un tamaño menor a los 100 nm en alguna de sus dimensiones, esto es: tamaño de grano, diámetro de partícula o fibra o espesor de capa (figura 2.14).

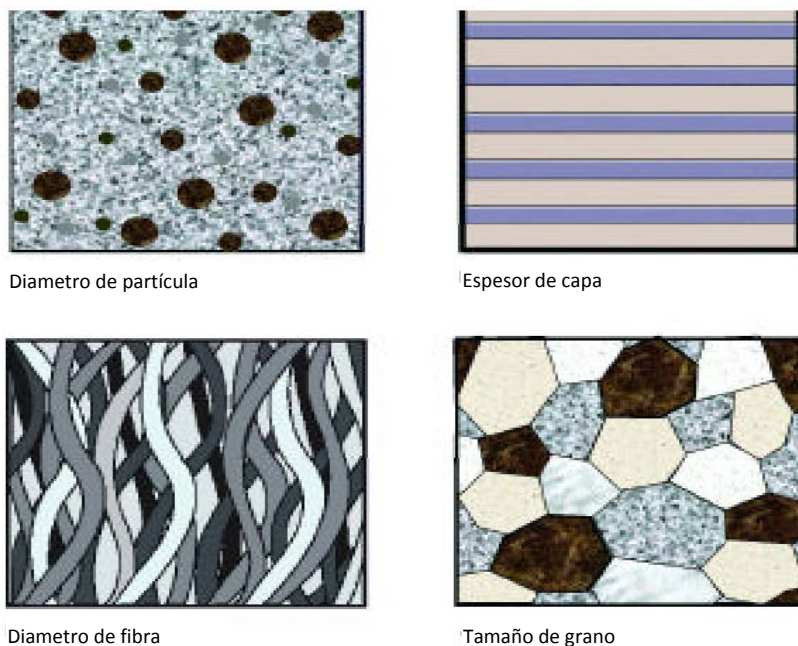


Figura 2.14. Diferentes tipologías de materiales nanométricos

Existen dos motivos por los que al reducir la escala de la microestructura de un material sus propiedades sufren una gran alteración. El primero implica que a medida que el tamaño de grano es menor, la proporción de átomos en los bordes de grano aumenta rápidamente. En un material policristalino con un tamaño de grano de 10 nm, aproximadamente el 50% de sus átomos se encuentran en los bordes de grano, resultando un material con una propiedades muy diferentes de las habituales. El otro motivo está relacionado con el hecho de que numerosos fenómenos físicos como generación de dislocaciones, ferromagnetismo, etcétera, están gobernados por una longitud característica o crítica. Cuando la escala del material se encuentra por debajo de esa longitud crítica sus propiedades cambian radicalmente. Hasta el momento estos cambios en el comportamiento de los materiales nanométricos no han sido comprendidos en su totalidad, aunque esta situación está cambiando debido al creciente interés por su fabricación y desarrollo, así como la comprensión de las relaciones entre su procesado, estructura y propiedades a escala macro.

2.4.5.2.- Recubrimientos obtenidos por proyección térmica

Comparado con los procesos de proyección para materiales convencionales, los materiales nanoestructurados presentan una serie de complicaciones. La primera es que las partículas no pueden ser proyectadas debido a que carecen del momento necesario para ser arrastradas por el flujo de aire comprimido debido a su pequeño tamaño. Para solucionar este problema las partículas deben ser aglomeradas para obtener tamaños de aproximadamente 30-100 micras de diámetro. Esto se puede conseguir mediante la técnica de *spray drying* [48]. La siguiente complicación proviene de la necesidad de mantener una estructura nanométrica en el recubrimiento, aspecto que no resulta trivial debido al posible engrosamiento de grano por las altas temperaturas alcanzadas o por su fusión. Existen tres mecanismos para crear o, mejor dicho, retener una estructura nanométrica en el recubrimiento: evitar la fusión o el engrosamiento de grano, inclusión de partículas nanométricas con muy elevada temperatura de fusión para que permanezcan sólidas durante el proceso o la formación de un recubrimiento de estructura nanométrica en el momento del impacto.

La diferencia entre los materiales micrométricos y los nanoestructurados proviene del grado de homogeneidad de los recubrimientos formados, así, para procesos de proyección llevados a cabo a relativamente bajas temperaturas apenas se produce fusión de las partículas y sí un engrosamiento de grano. Para temperaturas medias se produce la fusión parcial de los aglomerados y una estructura mixta de partículas micro y nanométricas. Esta estructura “dúplex” es la que ofrece mejores propiedades a los recubrimientos (figura 2.15.).

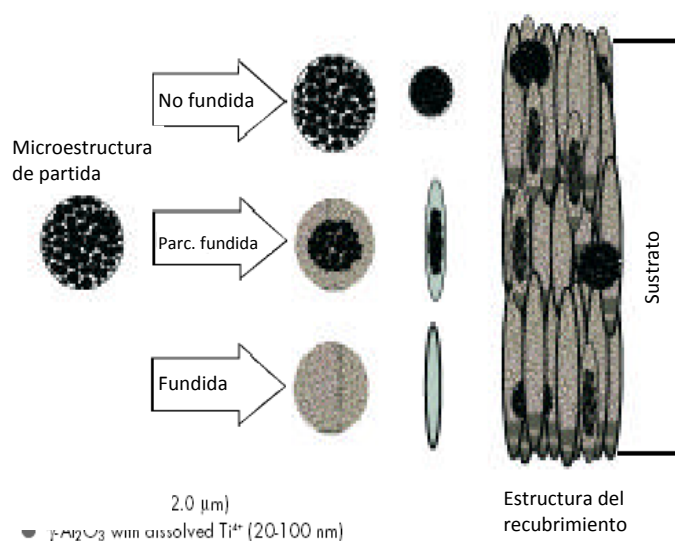


Figura 2.15. Estructura dúplex con estructura micro y nanométrica

2.4.5.3.- Propiedades

Para la mayor parte de recubrimientos utilizados hoy en día la resistencia al desgaste, entendida como la inversa a la medida de la pérdida de masa durante el proceso, es sobresaliente, con tasas de desgaste varios órdenes de magnitud menores que los materiales desnudos. Los recubrimientos cerámicos no suelen fallar por este motivo sino debido a la formación de grietas, delaminación o desprendimiento del material base. Al menos tan importante como la resistencia al desgaste es la adhesión al sustrato y la tenacidad o resistencia al impacto. Es en estas propiedades donde los recubrimientos nanoestructurados pueden ofrecer unas propiedades excepcionales comparadas con los micrométricos.

La adherencia de estos recubrimientos, medida mediante ensayos a tracción, es del orden del doble que la de un recubrimiento convencional. La figura 2.16. ilustra la diferencia de tenacidad entre ambos tipos al ser dos probetas, una con un recubrimiento micrométrico y otra nanométrico, forzadas contra una bola de acero hasta producir una determinada deformación. En la figura de la izquierda se observan las típicas grietas y desprendimiento de material mientras que el recubrimiento nanoestructurado permanece sin grietas aparentes. Esta tenacidad se traduce también en una mayor resistencia a desgaste que es del orden de cuatro veces superior [49]. Otro beneficio de la mayor tenacidad demostrada es también su mayor facilidad para ser pulidos, ya que casi todos los recubrimientos, especialmente los cerámicos, deben ser desbastados y pulidos tras la proyección térmica. Los recubrimientos nanoestructurados necesitan del orden de la mitad de tiempo de pulido que los convencionales y, teniendo en cuenta que este proceso puede llegar a suponer alrededor del 40% del coste total del mismo, los recubrimientos nanoestructurados son en ocasiones más económicos.

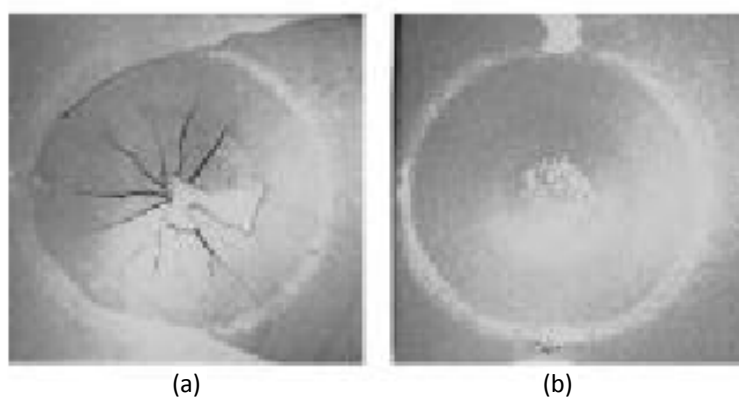


Figura 2.16. Aspecto del impacto sobre un recubrimiento (a) convencional, (b) nanométrico

El comportamiento de los recubrimientos micro y nanométricos puede ser comprendido más fácilmente al analizar la forma en que se produce la propagación de las grietas en estos materiales. En los recubrimientos convencionales las grietas siguen los bordes de los splats (figura 2.17a). Las flechas indican este borde y puede observarse la grieta siguiendo esta dirección. En el material nanométrico (figura 2.17b) las grietas no siguen la dirección de los bordes sino que se propagan a través del material nanoestructurado hasta que encuentran una región de granos de mayor tamaño cuyo origen son las partículas parcialmente fundidas durante la proyección.

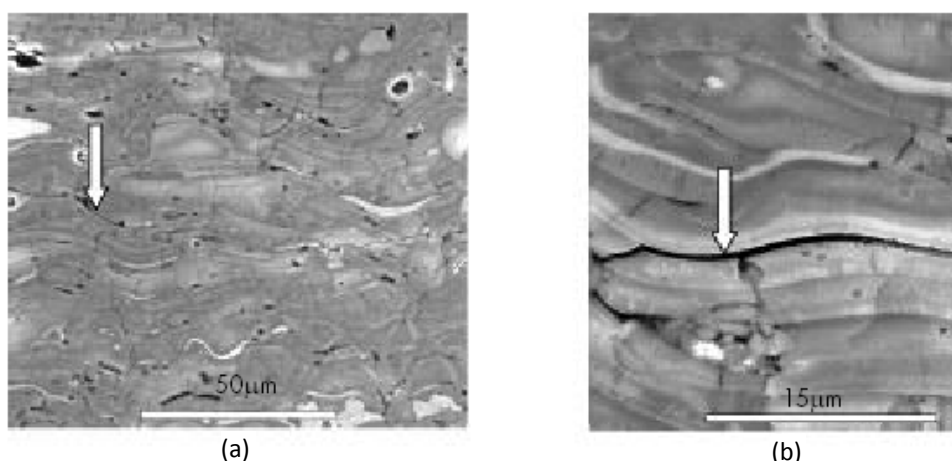


Figura 2.17. Micrografía SEM de grieta en recubrimiento (a) micrométrico y (b) nanoestructurado

En este punto las grietas, bien son desviadas, bien se detienen en el interior de estos granos (figura 2.18). Así, cualquier deformación a la que se exponga a un material nanoestructurado puede ser acomodada por la creación de microgrietas en la dirección perpendicular a la misma, y dichas grietas encuentran mayor dificultad para propagarse o coalescer con otras. El resultado es un material mucho más deformable que los materiales convencionales.

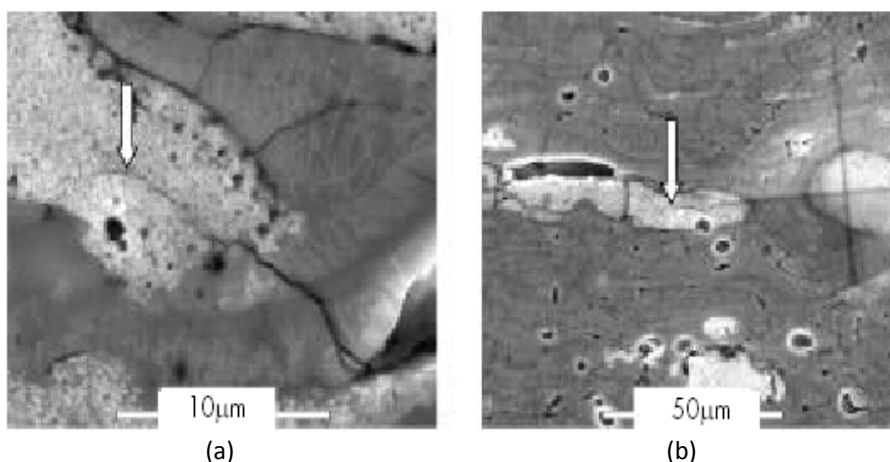


Figura 2.18. Micrografía SEM mostrando el avance de grieta en un recubrimiento nanoestructurado

El comportamiento frente a oxidación a alta temperatura de recubrimientos nanoestructurados también sufre modificaciones importantes respecto a los micrométricos. Este tipo de estructura de grano fino favorece la difusión a través de los bordes de grano, lo que para materiales de la familia NiCrAlY por ejemplo, induce la formación de una capa continua de alfa-alúmina en la zona exterior del recubrimiento, que debido a su carácter protector reduce la velocidad de oxidación del mismo. Los materiales micrométricos forman capas discontinuas de alúmina, lo que provoca la aparición de protusiones de óxidos tales como NiO y espinelas tipo $Ni(Cr,Al)_2O_4$. La presencia de estos óxidos, especialmente las espinelas con numerosas imperfecciones cristalinas, incrementa el volumen de óxido formado y reduce la vida útil del recubrimiento debido a una mayor aparición de grietas y desprendimiento del material base. La formación de una capa de alfa-alúmina estable y de crecimiento lento sugiere que los recubrimientos nanoestructurados tienen un mejor comportamiento frente a oxidación a alta temperatura que los recubrimientos convencionales [50, 51].

2.5. PROYECCIÓN TÉRMICA

2.5.1.- INTRODUCCIÓN

2.5.1.1. Definición

La proyección térmica es una de las técnicas más versátiles para la aplicación de recubrimientos protectores contra la oxidación y corrosión, tanto a baja como a alta temperatura y contra el desgaste, sea éste abrasivo, adhesivo, erosivo, etc.

Se entiende por proyección térmica el conjunto de procesos en los que se produce la deposición de partículas, en estado fundido, semifundido o sólido, sobre un sustrato en el que se sinterizan y solidifican [52]. Otra de las definiciones que se han dado para esta técnica la describe como los procesos donde un material en estado particulado es calentado e impulsado en esta forma contra una superficie [53].

Así mismo se puede definir de forma genérica como un conjunto de procesos comúnmente utilizados en los que se depositan recubrimientos metálicos y no metálicos. Estos procesos son conocidos en algunos ámbitos como *metalización* [54, 55].

2.5.1.2. Antecedentes históricos

El origen de la proyección térmica data de principios del siglo pasado. El descubrimiento de los procesos de metalización por Schoop y Guenther en 1917, está considerado como el momento del nacimiento de esta tecnología. En un primer momento, este proceso se utilizaba básicamente para la deposición de recubrimientos de cinc resistentes a la corrosión y, posteriormente para metales duros. Durante la década de los años 50 se extendió la aplicación de materiales refractarios –con frecuencia relacionados con la industria aeroespacial- desarrollándose nuevas técnicas, como por ejemplo la de *proyección por detonación* (D-gun). En los años sesenta proliferaron los estudios de los principios físicos de estas y otras técnicas. Así, la siguiente década fue testigo del desarrollo del plasma en vacío (VPS). En la actualidad, la proyección térmica está reconocida como una tecnología industrial de gran importancia, donde el desarrollo de la proyección por *oxifuel de alta velocidad* (HVOF), ha supuesto uno de sus últimos logros. Dispositivos modernos como el velocímetro doppler por láser o la pirometría rápida bi-color, han permitido avanzar en el estudio de los fundamentos físicos del proceso, especialmente en investigaciones de transferencia de calor y momento cinético entre la llama y las partículas proyectadas.

El futuro desarrollo de esta tecnología está relacionado con los requerimientos económicos del mercado. En el caso de los Estados Unidos, éste ha crecido rápidamente y se espera que ocurra lo mismo en otras economías dinámicas (EU, Japón y en los países del este de Europa).

Este crecimiento puede ser atribuido principalmente a las nuevas aplicaciones que se han desarrollado para esta tecnología, así como al creciente número de estas aplicaciones que ya la habían utilizado en prototipos o pequeñas series de producción, como por ejemplo la industria del automóvil. Las técnicas actuales, especialmente la de *plasma atmosférico (APS)* y *HVOF*, podrán ser mejoradas haciendo los procesos de proyección más repetitivos, más sencillos de utilizar y más económicos [52-54].

2.5.1.3. Descripción del proceso

De forma general, cualquier material que no se descomponga, volatilice, sublime o se disocie con el calor puede ser proyectado térmicamente. En consecuencia un numeroso grupo de materiales metálicos y no metálicos pueden ser depositados mediante este proceso. Un recubrimiento de este tipo es un depósito en el cual partículas fundidas o semifundidas se aplican en una superficie, al hacerlas impactar sobre la misma. Estos recubrimientos presentan características que difieren de las de los materiales en masa, obtenidos mediante otras técnicas de fabricación.

2.5.1.3.1. Deposición de las partículas

En los procesos de proyección las partículas son calentadas y proyectadas hacia la superficie a recubrir a alta velocidad. Dependiendo de la temperatura de fusión de las partículas, en el momento del impacto éstas pueden estar en estado fundido, semifundidas o sólidas (con cierto grado de plastificación). Así, el objetivo para la optimización de los parámetros de proyección (temperatura de la llama, temperatura de fusión de las partículas, distancia de proyección, alimentación de polvo, temperatura de impacto, etc.), es asegurar que la mayor cantidad de partículas estén fundidas y tengan la máxima velocidad posible [56].

La característica común de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica es su estructura lenticular o lamelar, como resultado de la rápida solidificación de pequeños glóbulos que han sido chafados al impactar contra una superficie fría a altas velocidades (*splats*) [57]. La figura 2.19 muestra de forma esquemática la formación de un splat a partir de su forma globular inicial.

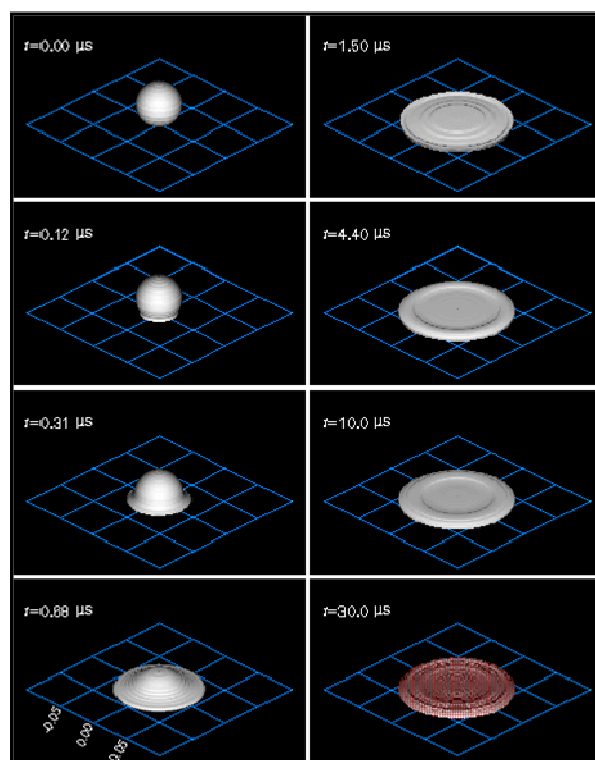


Figura 2.19. Formación de un splat

En un primer momento, la partícula es fundida y proyectada desde la pistola en forma de una esfera. En el instante del contacto se crea una onda de presión, tanto en la propia partícula como en el sustrato y dependiendo de los parámetros del proceso, las partículas adquieren una u otra morfología. Formas aplastadas son características de procesos con una moderada temperatura y velocidad, mientras que formas de flor se observan cuando la temperatura y la velocidad son elevadas. Este comportamiento de las partículas en el momento del impacto y solidificación ha sido estudiado por varios autores, tanto por métodos numéricos como analíticos. De la forma y estructura de los splats se puede obtener valiosa información sobre ciertos parámetros de proyección, tales como la distancia óptima entre la pistola y la pieza o el ángulo de proyección (habitualmente entre 60-90°), entre otros (figura 2.20).

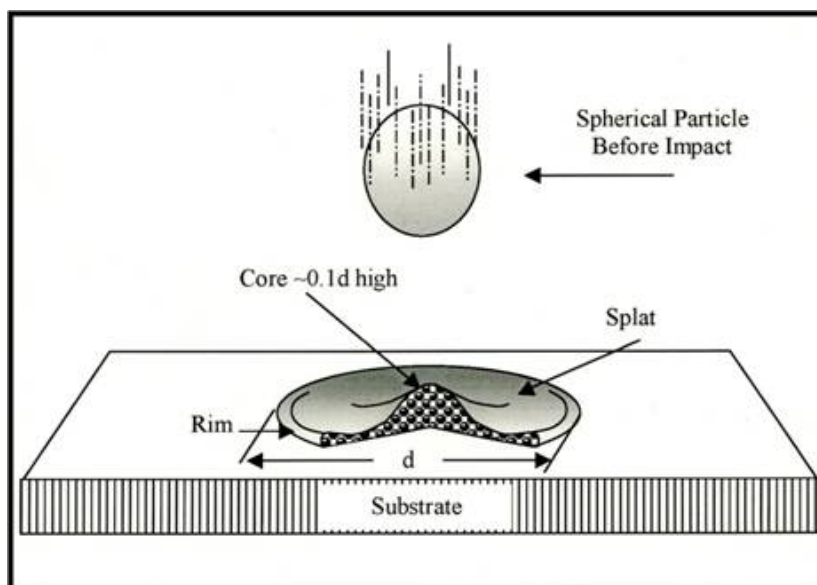


Figura 2.20. Impacto de los splats sobre el sustrato durante la formación del recubrimiento

2.5.1.3.2. Formación del recubrimiento

Un recubrimiento es el resultado de la suma de numerosas partículas que impactan contra el sustrato. Como se ha dicho antes, éstas pueden estar en estado sólido o líquido en ese momento. Las partículas sólidas pueden bien rebotar, bien quedar débilmente ancladas al recubrimiento, por lo que se reduce su resistencia; así es necesario optimizar los parámetros de proyección para evitar tales problemas.

En cada pasada de la pistola de proyección, y dependiendo de estos parámetros a los que se ha hecho referencia, se depositan capas del orden de 5-15 lamelas de espesor. Generalmente en estos procesos se realizan varias pasadas a lo largo de la pieza para formar el recubrimiento; de esta manera, la primera capa depositada será sometida a un proceso de oxidación (debido a las altas temperaturas desarrolladas) y enfriamiento rápido. En la segunda pasada, la temperatura de la primera capa (parcialmente solidificada) enfría a la segunda por diferencia de temperatura entre ambas y así sucesivamente hasta formar el recubrimiento, que habitualmente consta de entre 4 y 200 pasadas. Finalmente se deja enfriar hasta temperatura ambiente, proceso durante el cual se generan tensiones térmicas que pueden provocar la formación de grietas en el recubrimiento o incluso su desprendimiento del sustrato [58, 59].

La estructura de los recubrimientos formados puede ser de tipo columnar o de tipo lamelar. Este segundo tipo de estructura se obtiene por la lenta evacuación del calor

generado entre la partícula y el material adyacente, provocada por la oxidación del sustrato y la rugosidad del mismo, siendo la más habitual (figura 2.21).

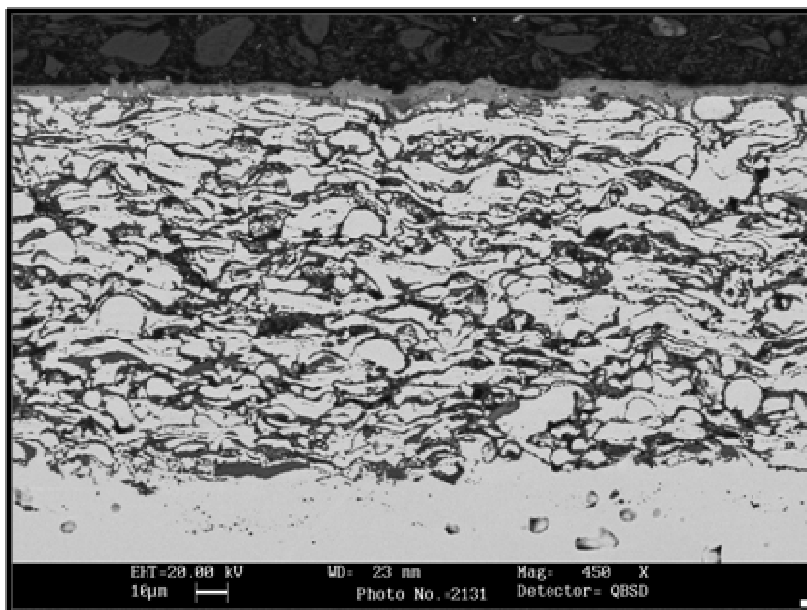


Figura 2.21. Micrografía SEM de recubrimiento por proyección térmica de tipo lamelar

2.5.1.4. Adherencia al sustrato

Los mecanismos de adherencia entre el recubrimiento y sustrato son de tipo mecánico, aunque existe alguna controversia sobre la posibilidad de cierta difusión entre ambos.

De entre los mecanismos que afectan a la adherencia entre sustrato y recubrimiento se pueden citar los siguientes:

- ✓ Limpieza superficial
- ✓ Superficie total de exposición
- ✓ Topografía y perfil superficial
- ✓ Temperatura del proceso y del sustrato
- ✓ Tiempo (velocidad de reacción, tiempo de enfriamiento, etc.)
- ✓ Velocidad (energía cinética)
- ✓ Espesor del recubrimiento
- ✓ Distancia de proyección
- ✓ Propiedades físicas y químicas
- ✓ Reacciones físicas y químicas (en su caso)

La limpieza y el granallado son importantes para la preparación del sustrato. Esto proporciona una superficie más activa desde el punto de vista fisico-químico,

necesaria para un buen anclaje. También implica un aumento de su superficie de contacto y de la rugosidad, lo que mejora la adherencia del recubrimiento.

Para las partículas individualmente la velocidad de enfriamiento puede ser del orden de 1 millón ° C por segundo ($10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$), por tanto la interacción térmica es muy limitada, lo cual es muy importante en cuanto a posibles fenómenos de difusión (dependientes del tiempo y la temperatura).

El incremento en la energía térmica y cinética multiplica las posibilidades de un anclaje metalúrgico (temperatura, velocidad, entalpía, masa, densidad, calor específico, etc.). Materiales como el molibdeno, tungsteno y los compuestos de aluminio producen los llamados *recubrimientos autoadherentes* [60]. Estos materiales tienen una alta resistencia de anclaje y pueden recubrir incluso sustratos pulidos.

El aumento de la temperatura de precalentamiento en el sustrato incrementa la actividad para un anclaje por difusión, aunque empeora el comportamiento frente a oxidación, lo que puede implicar una menor adherencia [61].

Los procesos de alta energía cinética como *oxifuel de alta velocidad* (HVOF) producen recubrimientos de alta resistencia debido a la energía liberada en el impacto a alta velocidad. Los recubrimientos de alta densidad de CW/Co son un buen ejemplo de ello. El anclaje tiene lugar a lo largo de un espesor muy limitado de alrededor de 0,5 μm , con una zona afectada por el calor de aproximadamente 25 μm .

Los recubrimientos refundidos tienen una naturaleza distinta. Sufren una fusión posterior a la proyección térmica y su anclaje con el sustrato es totalmente metalúrgico.

Tal y como se ha dicho antes, el enfriamiento y la solidificación de la mayor parte de materiales está acompañada de fenómenos de contracción térmica. Este efecto provoca tensiones de tracción en las partículas y tensiones de compresión en la superficie del sustrato. Estas tensiones son tanto mayores cuanto mayor es el espesor de recubrimiento. Para muchos recubrimientos se alcanza un determinado espesor en el que las tensiones originadas superan la resistencia de anclaje, ocasionando fallos en el sistema. En general, los recubrimientos finos son más duraderos que los gruesos.

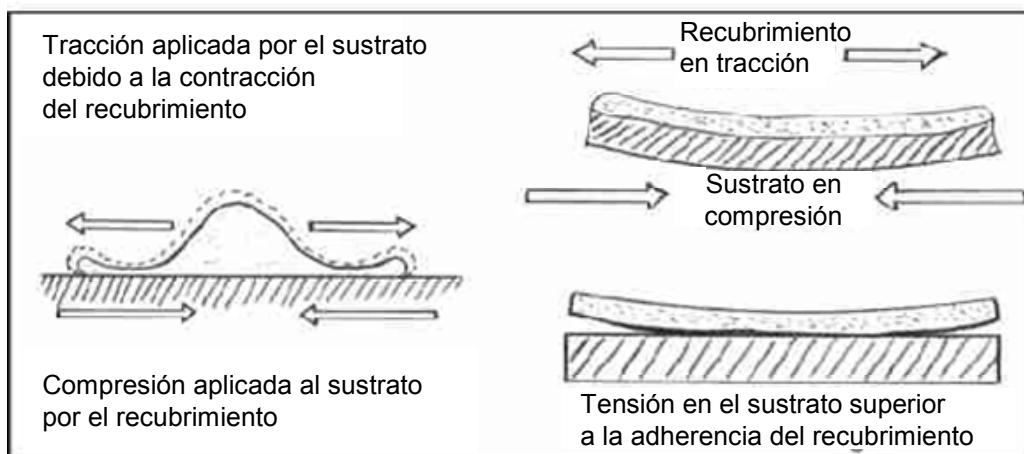


Figura 2.22. Tensiones inducidas en los recubrimientos proyectados térmicamente.

La técnica de proyección y la microestructura del recubrimiento también tienen gran influencia sobre el nivel de tensiones en la interfase [62]. Los recubrimientos de alta densidad están sometidos a un mayor nivel de tensiones que los porosos, así por ejemplo los recubrimientos obtenidos por técnicas de combustión tienen mayores limitaciones de espesor que los obtenidos por plasma.

En sentido contrario a lo que se acaba de exponer, los sistemas que utilizan técnicas de proyección de elevada energía cinética y baja energía térmica (HVOF y proyección en frío) dan lugar a recubrimientos de gran densidad y prácticamente libres de tensiones. Se considera que esto es debido a las tensiones de compresión inducidas debido a la deformación mecánica por la alta velocidad, compensando así las tensiones debidas a la solidificación y a la contracción.

2.5.1.5. Propiedades de los recubrimientos

Comparando los recubrimientos obtenidos por proyección térmica con los materiales equivalentes, obtenidos por colada o moldeo:

| Propiedad | Recubrimiento | Colada/Moldeo |
|-------------------------|----------------------|----------------------|
| Resistencia | Baja (5-30%) | 100% |
| Ductilidad | Muy baja (1-10%) | 100% |
| Resistencia a impacto | Baja | Alta |
| Porosidad | Si | En algunas coladas |
| Dureza | Ligeramente superior | - |
| Resistencia al desgaste | Alta | Baja |
| Resistencia a corrosión | Baja | Alta |
| Mecanizado | Pobre | Bueno |

Tabla 2.2. Comparación de las características de los recubrimientos por proyección térmica.

Esta comparación muestra unas malas propiedades en general para los recubrimientos ya que no tiene en consideración el sustrato en el que está aplicado. Los recubrimientos solo se aplican para obtener determinadas propiedades superficiales. De esta forma, las características generales son aportadas por el material base (menor precio, resistencia y ductilidad), mientras que el recubrimiento mejora la resistencia a corrosión, al desgaste, etc. Debido a la pequeña cantidad de material necesario para obtener los recubrimientos se pueden utilizar de forma económica sistemas de mayor complejidad, siendo inviable su fabricación mediante otros métodos.

2.5.2.- CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS

La proyección térmica comprende un grupo de procesos cuya clasificación más general puede hacerse en función de la fuente de energía utilizada para el calentamiento de las partículas, esto es: por combustión y eléctrica (figura 2.23).

Los procesos de combustión incluyen la proyección oxifuel, oxifuel de alta velocidad y detonación; mientras que los procesos eléctricos se subdividen en proyección por plasma y por arco eléctrico.

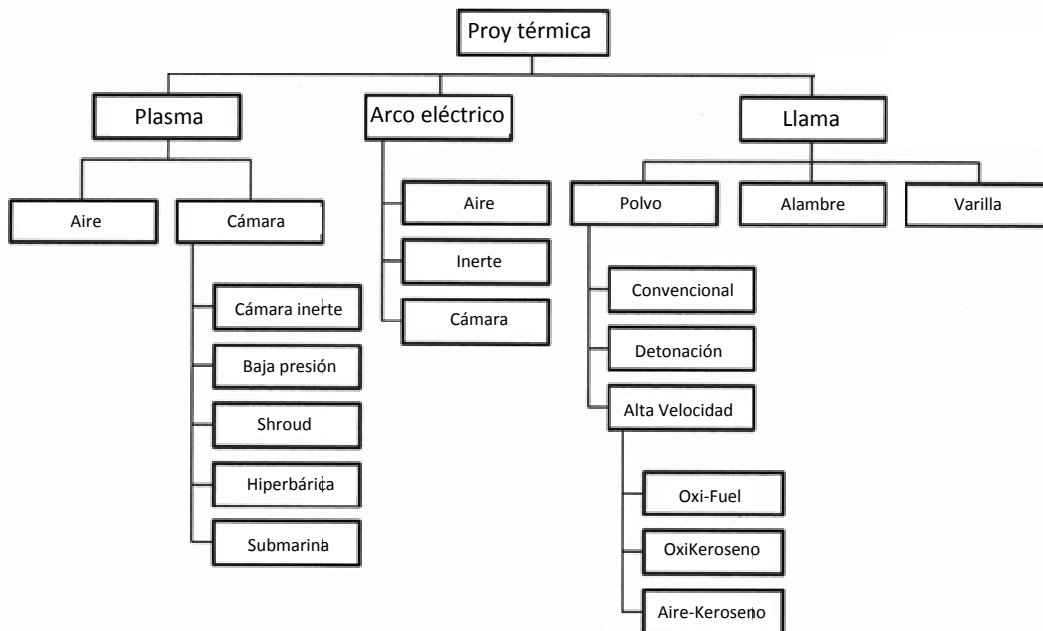


Figura 2.23. Familias de las diferentes técnicas de proyección térmica

2.5.3.- TÉCNICAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA

La diferencia principal entre las distintas técnicas de proyección térmica es la fuente de calor. La *proyección por llama* (FS) utiliza una llama de oxígeno y acetileno, alcanzando una temperatura de sólo 2.500-3.000° C. La *proyección por arco* alcanza temperaturas del orden de 3.500-4.000° C, mientras que en la *proyección por plasma* (PS) es posible obtener temperaturas de más de 20.000° C. A mayor temperatura alcanzada, mayor calidad posee el recubrimiento, mejorando su homogeneidad.

El segundo factor es la velocidad a la que las partículas son proyectadas contra el sustrato. En la proyección por llama y la proyección por arco se utiliza aire comprimido para conseguir tal efecto, mientras que otras técnicas utilizan otros métodos como se expondrá a continuación.

En la tabla 2.3 pueden apreciarse las características principales de los procesos de proyección térmica más utilizados.

| Técnica | Temperatura del gas, ° C | Velocidad de partícula, m/s | Adhesión, MPa | Contenido en óxidos, % | Porosidad, % | Velocidad de proyección, kg/h | Coste relativo, bajo=1 alto=5 | Espesor típico recubrimiento, mm |
|-----------------|--------------------------|-----------------------------|---------------|------------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Llama | 3000 | 200 | 8 | 10-15 | 10-15 | 2-6 | 1 | 0,1-15 |
| Arco eléctrico | NA | 150 | 12 | 10-20 | 10 | 12 | 2 | 0,1-50 |
| HVOF | 3000 | 800 | >70 | 1-5 | 1-2 | 2-4 | 3 | 0,1-2 |
| Detonación | 4000 | 800 | >70 | 1-5 | 1-2 | 0,5 | NA | 0,05-0,3 |
| Plasma al aire | 12000 | 200-400 | 4-70 | 1-3 | 1-5 | 4-9 | 4 | 0,1-1 |
| Plasma al vacío | 12000 | 400-600 | >70 | ppm | <0,5 | 4-9 | 5 | 0,1-1 |

Tabla 2.3. Resumen de las características de las técnicas de proyección térmica.

2.5.3.1. Calentamiento eléctrico

2.5.3.1.1. Proyección térmica por plasma

Para la proyección térmica con plasma se funde el polvo de recubrimiento dentro o fuera de la pistola de inyección en un rayo de plasma y se proyecta sobre la superficie de la pieza a tratar. El plasma es producido con un arco voltaico, que está concentrado a través de argón, helio, nitrógeno, hidrógeno o en una mezcla de estos gases. Los gases son disociados e ionizados en este proceso, alcanzando enormes velocidades de salida, y durante su recombinación ceden su energía térmica a las partículas del material de recubrimiento.

El arco voltaico no es transmisor, es decir que se mantiene dentro de la pistola, entre un electrodo (cátodo) dispuesto concéntricamente y la boquilla de inyección,

refrigerada por agua, que representa el ánodo. Este sistema se aplica bajo atmósfera normal, en una corriente de gas protector, o sea, bajo atmósfera inerte (por ejemplo argón), bajo vacío o bajo agua. Con un accesorio especial en la boquilla puede producirse un plasma de alta velocidad.

Campos de aplicación son, entre otros: la navegación aérea y espacial (por ejemplo álabes de turbinas o superficies de rodaje), la técnica médica (implantes) o capas de aislamiento térmico [63].

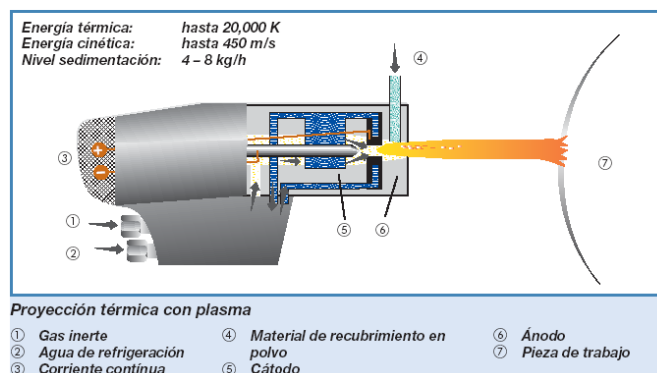


Figura 2.24. Esquema del proceso de proyección térmica por plasma.

La proyección térmica por plasma en vacío es una variante del proceso anterior, cuando la proyección se realiza en ambientes inertes, utilizando cámaras de vacío habitualmente introduciendo gases protectores a baja presión [64]. Esta técnica se conoce con el nombre de proyección por plasma en vacío (VPS) y está considerada como la más avanzada y de mayor calidad en los recubrimientos, ya que inhibe la oxidación de materiales muy sensibles, como por ejemplo el titanio, así como mejora la adhesión al sustrato y aumenta la densidad del recubrimiento.

2.5.3.1.2. Proyección térmica por arco voltaico

Para la proyección térmica a través del arco voltaico se usan dos hilos como electrodo, que pueden ser de tipo análogo o diferente, que se funden en un arco y, con la ayuda de un gas pulverizador, por ejemplo aire comprimido, son proyectados sobre la superficie ya preparada de la pieza de trabajo. La metalización con arco es un sistema de aplicación de hilo de gran rendimiento, pero sólo pueden aplicarse de esta forma materiales eléctricamente conductores. Usando nitrógeno o argón como gas pulverizador, se puede evitar en gran parte la oxidación lógica de los materiales de base.

Campos de aplicación son, por ejemplo: el recubrimiento de grandes superficies de depósitos, protección contra la corrosión, etc.

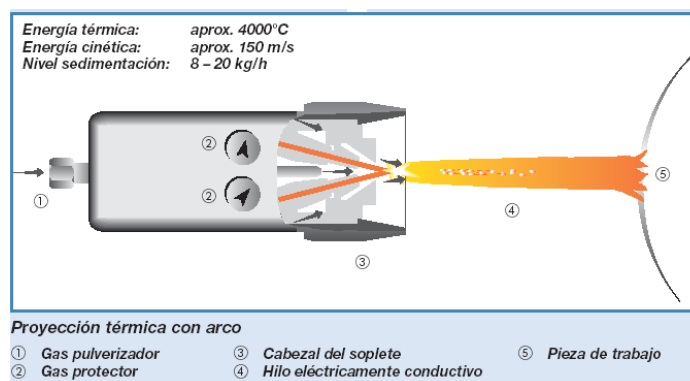


Figura 2.25. Esquema del proceso de proyección térmica por arco voltaico.

2.5.3.2. Calentamiento por combustión

2.5.3.2.1. Oxifuel de alta velocidad (HVOF)

Se trata de una variante de la proyección por llama oxifuel, que al ser la utilizada en el presente trabajo se detallará al final de este apartado. Mediante esta técnica se produce una combustión continua de gas a grandes presiones en el interior de una cámara de combustión, en cuyo centro es aportado el material de recubrimiento en forma de polvo. La alta presión de gas combustible y oxígeno, que se produce dentro de la cámara de combustión y de la tobera de expansión situada detrás, produce la necesaria gran velocidad de salida en el chorro de gas. De esta forma se aceleran las partículas a grandes velocidades, produciendo un recubrimiento muy denso con unas propiedades de adherencia excelentes.

Debido a la aportación a una temperatura específica, el material de recubrimiento no sufre grandes alteraciones metalúrgicas; por ejemplo es mínima la formación de carburos estructurales. Con este método se producen capas extremadamente finas y con gran precisión de tolerancia. Como gases combustibles pueden usarse propano, propileno, etileno, e hidrógeno.

Campos de aplicación son las superficies de deslizamiento de las planchas domésticas a vapor, rodillos para la industria fotográfica, piezas de maquinaria para las industrias química y petroquímica, por ejemplo bombas, válvulas correderas, válvulas de esfera, juntas mecánicas, etc [65].

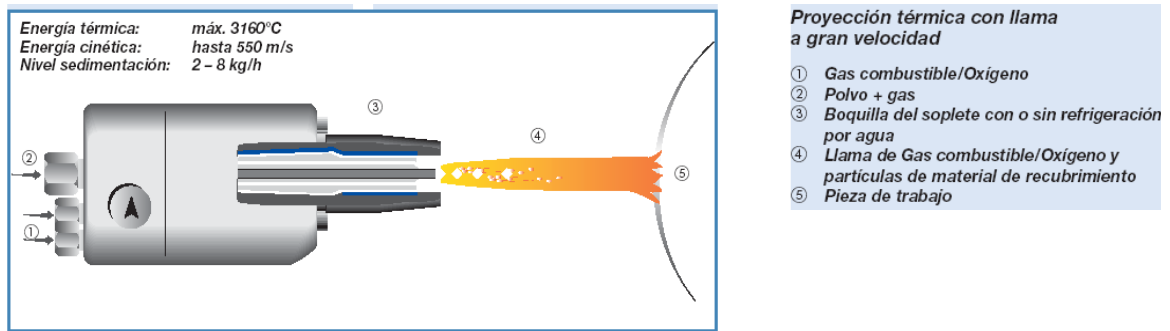


Figura 2.26. Esquema del proceso de proyección térmica de alta velocidad (HVOF).

2.5.3.2.2. Proyección térmica por detonación (D-gun)

La proyección térmica por choque de llama es un proceso de aplicación intermitente. Lo que se da en llamar el “cañón de detonación” consiste en un tubo de salida, en cuyo extremo final se encuentra la cámara de combustión. Dentro de esta se hace detonar con una chispa la mezcla aportada de acetileno, oxígeno y material de recubrimiento en polvo. La onda de choque que se produce en el tubo acelera las partículas del material. Estas son calentadas en el frente de llamas y proyectadas a gran velocidad, en un chorro dirigido sobre la superficie preparada de la pieza. Después de cada detonación tiene lugar un barrido de limpieza de la cámara de combustión y del tubo, usando nitrógeno. El excelente nivel de calidad de las capas de recubrimiento justifica, en muchos casos, el mayor costo de la instalación. Campos de aplicación típicos son: émbolos sumergidos de condensadores de gases o bombas, rotores de turbinas de vapor, condensadores de gases o turbinas de expansión, rodillos para máquinas de papel en el sector húmedo, rodillos de calandras, etc.

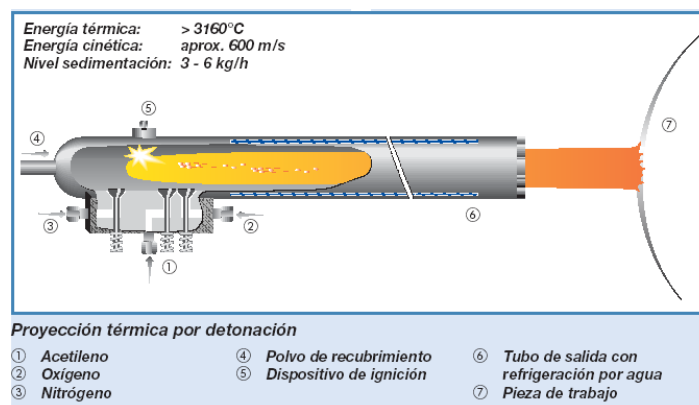


Figura 2.27. Esquema del proceso de proyección térmica por detonación.

2.5.3.2.3. Proyección térmica oxifuel

Proyección por llama utilizando hilo o varilla

Para la proyección térmica con llama, usando hilo o varilla, se va fundiendo de forma continua el material de aportación en el centro de una llama de acetileno/oxígeno. Con la ayuda de un gas pulverizador, por ejemplo aire comprimido o nitrógeno, se separan del área de fusión diminutas partículas en forma de gotas, que son lanzadas sobre la superficie ya preparada de la pieza a tratar. La proyección con llama, usando hilo, es un método muy extendido y que aporta un elevado nivel de calidad del recubrimiento. En el sector de automoción se aplican así cada año varios centenares de toneladas de molibdeno en horquillas de cambio, anillos sincrónicos y segmentos.

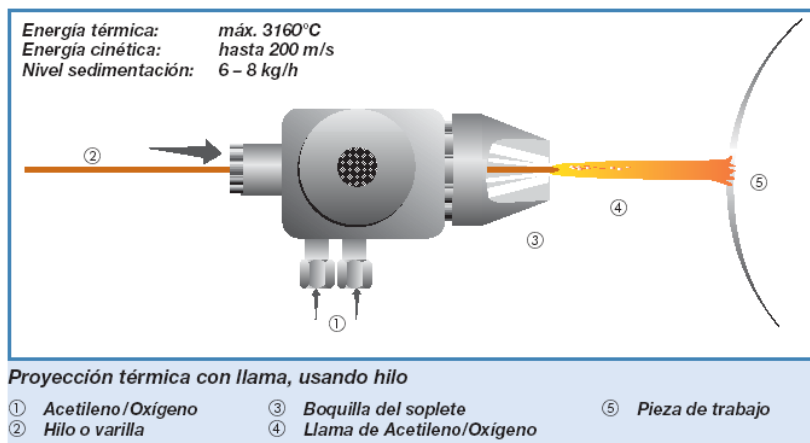


Figura 2.28. Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando hilo.

Proyección por llama utilizando polvo

En proyección térmica con llama, usando polvo, el material de aportación en forma de polvo se funde en una llama de acetileno/oxígeno y con la ayuda de los gases de combustión en expansión es lanzado sobre la superficie de la pieza a tratar. Si es necesario, se puede usar también un gas adicional (por ejemplo aire, argón o nitrógeno) para proyectar las partículas de polvo. La enorme variedad de materiales de aportación, ofrece un amplio abanico de posibilidades para la aplicación de polvo. Se distingue entre polvos autofundentes y autoadherentes. Los polvos autofundentes suelen requerir además un tratamiento térmico adicional. Esta “incrustación” se lleva a cabo en la mayoría de los casos con sopletes de acetileno/oxígeno, que son los idóneos para ello. Mediante este proceso térmico se mejora considerablemente la adherencia del material de recubrimiento a la pieza base; el recubrimiento se hace hermético a gases y líquidos. Los campos de aplicación son, por ejemplo: casquillos protectores para ejes, rodillos de transporte, asientos de rodamientos, ventiladores, rotores y serpentines de extrusión, etc.

Además, esta técnica de proyección posee la ventaja de ser más económica, de más fácil manejo y mayor adaptabilidad a los procesos de fabricación en series cortas o de recuperación de piezas desgastadas [66].

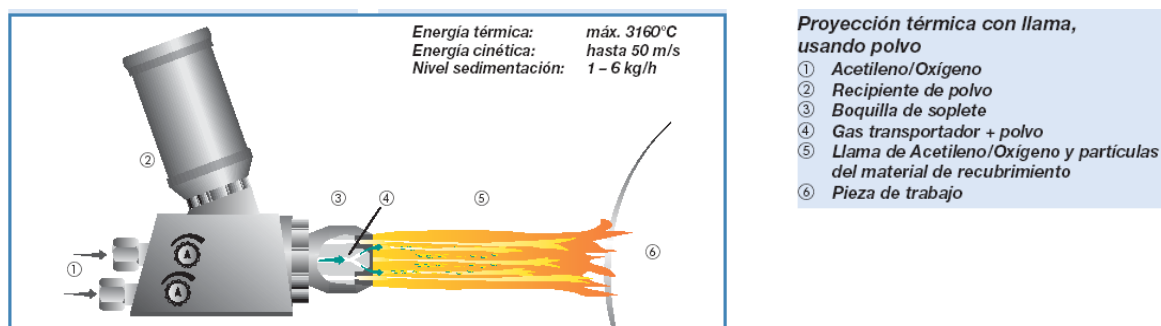


Figura 2.29. Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando polvo.

2.6. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS

2.6.1. INTRODUCCIÓN

Tal y como se ha dicho con anterioridad, el desprendimiento de los recubrimientos es un problema grave, especialmente para la mayoría de componentes que trabajan a alta temperatura con pequeñas tolerancias. En tales casos la pérdida de material debido al desconchado no originará solamente vibraciones innecesarias, sino que generará partículas de desgaste que pueden obstruir tuberías o producir el desgaste del componente.

Así pues se hace necesario utilizar métodos preventivos. Uno de los más simples es elegir un recubrimiento tal que su coeficiente de expansión térmica sea similar al del material base, aunque esto no siempre es posible.

Se ha demostrado [67, 68] que elementos de tierras raras añadidos como desoxidante en aleaciones Ni-20Cr, tienen un efecto beneficioso en cuanto a aumento de la vida útil en elementos sometidos a ciclos térmicos. Estas observaciones fueron aplicadas más tarde para desarrollar tratamientos superficiales con sales u óxidos de dichos elementos para mejorar la resistencia a oxidación de materiales refractarios, sin perjudicar su resistencia al creep. Según este estudio, la mejora fue observada para diferentes niveles de dopado con elementos químicos pertenecientes a los grupos II, III, IV y V de la tabla periódica. La magnitud de tal beneficio disminuye desde el grupo II al V pero aumenta en cada grupo con el peso atómico. También se demostró que sólo algunos elementos de estos grupos presentaban una importancia útil. Estos elementos se muestran en la figura 2.30.

La figura muestra una tabla periódica con los siguientes elementos destacados:

- Elementos de los grupos II, III, IV y V de la tabla periódica, marcados con recuadros de puntos suspensivos.
- Elementos de las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) marcados con una línea discontinua.
- Elementos de las tierras raras (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) marcados con una línea discontinua.

Figura 2.30. Tabla periódica indicando los elementos activos.

Los llamados elementos activos pertenecen al grupo de tierras raras de la tabla periódica. Elementos como el Y, Ce, La, Hf, etc. tienen una gran afinidad por el oxígeno.

No existe un único mecanismo que pueda explicar el modo en que estos elementos minimizan el desconchado de los recubrimientos, de hecho, se han propuesto varias formas en que actuando de forma aislada o en combinación dentro de un determinado sistema, la resistencia a oxidación se ve mejorada [69].

Los efectos beneficiosos de los elementos activos han sido comprobados en dos modos: mejora de la adherencia entre el material base y el recubrimiento y reducción de la velocidad de oxidación en algunos sistemas. El primer efecto se da muy frecuentemente y es de especial importancia en aleaciones formadoras de alúmina. El segundo efecto no ocurre en este tipo de aleaciones pero es importante para aleaciones que forman sus capas de oxidación por difusión hacia el exterior de sus cationes, caso de las aleaciones formadoras de cromia.

Los elementos más frecuentemente utilizados para mejorar la resistencia a oxidación son itrio, hafnio, cerio, tántalo, lantano o dispersiones de óxidos de dichos elementos. Un elemento activo puede tener efectos positivos o adversos dependiendo de su cantidad, distribución, composición de la aleación, contenido en impurezas, etc [70]. Por ejemplo se ha comprobado que la presencia de titanio y zirconio tienen un efecto negativo en las capas de alúmina cuando estos elementos se encuentran solos, pero tienen un efecto muy beneficioso cuando se encuentran en presencia de itrio. También se ha descubierto que el itrio puede modificar la adherencia metal/recubrimiento “atrapando” los elementos de impurezas como el azufre [71].

Un elemento activo puede ser incorporado al sistema de diferentes formas: (a) por adición del elemento en aleación, (b) mediante una dispersión de sus óxidos o (c) mediante cualquier recubrimiento superficial, tales como implantación de iones, aleación superficial por láser, PVD, o proyección térmica, entre otros.

Existen varios mecanismos por los que se ha intentado explicar el papel beneficioso de estos elementos en la adhesión y crecimiento de los recubrimientos. Algunas de las diversas teorías propuestas en las últimas tres décadas sobre la base de ciertas evidencias experimentales son las siguientes:

- Los elementos activos pueden favorecer la nucleación de alúmina y consecuentemente reducir el contenido en aluminio necesario para formar recubrimientos protectores continuos.
- Pueden formar una capa intermedia de óxidos que actúa como barrera para la difusión hacia el exterior de iones metálicos.
- Su presencia puede disminuir la acumulación de vacantes en la interfase, mejorando así la adherencia.
- Estos elementos pueden formar puntos de anclaje mecánico (pegs) entre el recubrimiento y el sustrato.
- Pueden modificar la morfología y microestructura del recubrimiento.
- Cambios en el mecanismo de formación de las capas de recubrimiento. Se ha demostrado que la presencia de estos elementos modifican el mecanismo de crecimiento de difusión hacia el exterior del aluminio a movimiento hacia el interior del oxígeno, consiguiendo una mejor adherencia.
- Modificación de las propiedades mecánicas del recubrimiento tales como la plasticidad.
- La presencia de elementos activos puede mejorar la adherencia, eliminando las impurezas de la interfase recubrimiento/sustrato con segregación del azufre en borde de grano. Esto es conocido como *efecto sulfuro*.

Una revisión bibliográfica [72] muestra evidencias de una mejora en la adherencia debido a la formación de protusiones (*pegs*), mientras que en otros casos, especialmente para bajos contenidos en itrio, la interfase óxido/metal era totalmente lisa sin la aparición de protusiones. En otros casos no se observó esta mejora en la adherencia, así la formación de estas protusiones no se puede considerar un mecanismo general para explicar la adherencia de los recubrimientos. De la misma manera el mecanismo de sumidero de vacantes no tiene una base muy sólida. La formación de capas de óxidos intermedias, de tipo complejo con elementos activos con la aleación constituyente no ha sido confirmada por muchos estudios.

Sin embargo empieza a tener una aceptación general para explicar la acción benéfica de dichos elementos la mayor disposición en la nucleación de capas protectoras. Las partículas de óxidos de elementos activos en la superficie de la aleación actúan como lugares para la nucleación heterogénea para los óxidos iniciales, reduciendo el espacio lateral entre núcleos [73]. En consecuencia, el tiempo necesario para el crecimiento y formación de la capa protectora disminuye. Esto se

muestra de forma esquemática en la figura 2.31. Las capas de alúmina y cromia se ven influenciadas por este mecanismo.

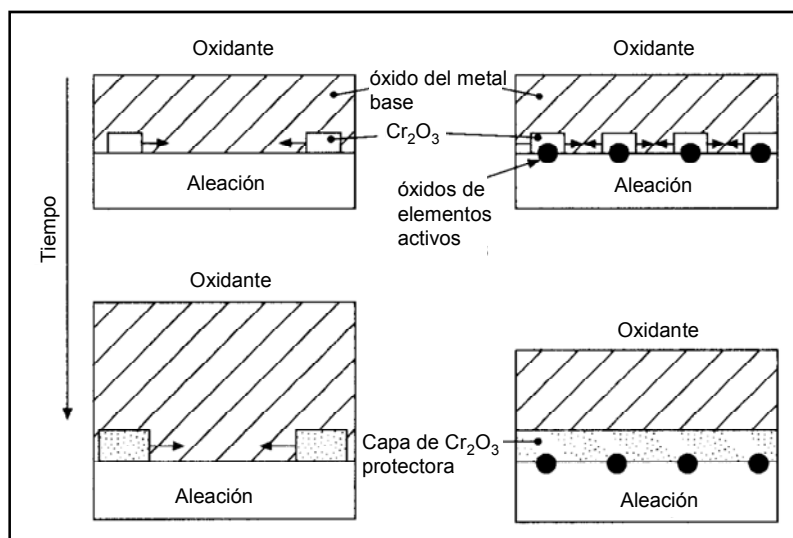


Figura 2.31. Nucleación heterogénea mediante elementos activos.

Otro efecto de los elementos activos ampliamente aceptado y de gran importancia es la modificación de la microestructura de los óxidos. Las capas formadas en las aleaciones sin la adición de estos elementos no son de espesor uniforme, con grandes irregularidades y protusiones en la interfase con el medio e intrusiones en la interfase con el sustrato [74]. Engrosamiento localizado y formación de whiskers, vacantes y crestas son fenómenos frecuentes en aleaciones formadoras de alúmina sin itrio. Las muestras que contienen itrio en cambio, forman una superficie relativamente lisa, sin whiskers ni vacantes. En algunos casos se observan diferencias en la morfología de granos columnares con tamaño de grano menores. Así, la presencia de itrio inhibe el crecimiento de grano de las capas de alúmina. Además, las estructuras columnares ayudan en el alivio de las tensiones.

Para resumir el efecto de la microestructura, especialmente en las capas de alúmina, se puede decir que los elementos activos se incorporan en los recubrimientos bien como precipitados, bien segregados en los bordes de grano.

La solubilidad del itrio en la alúmina es muy baja, confirmándose mediante los diagramas de equilibrio la formación de precipitados de itrio y aluminio, ricos en este último elemento.

El itrio añadido en bajas concentraciones se segrega en los bordes de grano de la alúmina, provocando un menor tamaño de grano.

También se ha observado la segregación del itrio en la superficie cuando un monocristal de alúmina se dopó con 300 ppm de óxido de itrio, confirmando de esta manera el refuerzo en la adhesión entre recubrimiento y sustrato.

2.6.2. PLASTICIDAD DEL RECUBRIMIENTO

No existen evidencias directas de una mejora de la plasticidad de los recubrimientos por la adición de elementos activos, aunque sí que hay varias evidencias indirectas que demuestran una mejora en las propiedades mecánicas, como menor nivel de tensiones durante el crecimiento de la capa o la redistribución de tensiones en flexión. Observando la microestructura también se puede confirmar tal efecto. En la mayor parte de casos el itrio provoca una capa de granos finos columnares que favorecen la deformación plástica. Las tensiones originadas durante el crecimiento de dichas capas son absorbidas por el flujo plástico durante la oxidación [75].

2.6.3. MECANISMO DE DIFUSIÓN

Varios estudios están de acuerdo con el efecto positivo que tienen los elementos reactivos en los fenómenos de transporte iónico en los recubrimientos con alúmina. Este consiste en la reducción de la difusividad, bien del aluminio bien del oxígeno. La adición de bajos niveles de itrio disminuye la difusión del aluminio por bordes de grano mientras que a niveles mayores se invierte la difusión del oxígeno. También se ha sugerido que el transporte de aluminio a través de la capa de óxido formada se inhibe debido a la presencia del itrio y que su crecimiento se debe exclusivamente a la difusión interna del oxígeno. De esta forma los elementos reactivos no invierten los mecanismos de crecimiento de las capas de alúmina pero sí influyen en los procesos de transporte que tienen lugar. Dependiendo del tipo y la cantidad de elemento añadido, de la temperatura y del medio de trabajo, éste puede encontrarse formando una solución sólida, un precipitado o bien segregado en el recubrimiento.

2.6.4. FORMACIÓN DE ÓXIDOS

La adición de elementos reactivos puede favorecer la oxidación selectiva del cromo en una aleación y por tanto el desarrollo más temprano de una capa protectora de Cr_2O_3 , restringiendo así la oxidación de los constituyentes del metal base. Esto se ha observado por ejemplo al añadir un 0.1% en peso de cerio u óxido de cerio a una aleación Fe-20Cr y estudiar su comportamiento a oxidación a 1000° C. Otro efecto adicional es la formación de capas protectoras en aleaciones con menores contenidos

de cromo de lo que normalmente sería necesario para formar una capa continua de Cr_2O_3 .

En el caso del cromo no se puede hablar de una modificación de los mecanismos de difusión como en el caso del aluminio sino que el mecanismo más probable es que la dispersión de los elementos reactivos actúe como lugares preferentes para la nucleación de los óxidos protectores, como se comentó anteriormente.

2.6.5. CRECIMIENTO DE ÓXIDOS

Se ha comprobado experimentalmente [1] que los elementos reactivos reducen el crecimiento de las capas de Cr_2O_3 . Este efecto es mayor en el rango de temperaturas 0.4-0.6 T_m , siendo T_m la temperatura de fusión del recubrimiento, como puede observarse en la figura 2.32.

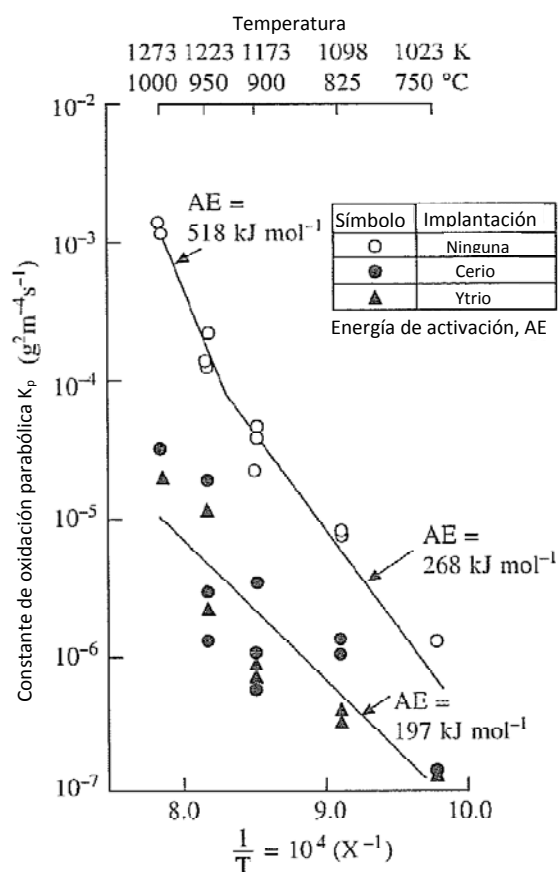


Figura 2.32. Ley de Arrhenius de la tasa de oxidación parabólica de la aleación Fe-20Cr-25Ni así como con adición de cerio e ytrio, entre 750 y 1000°C.

2.6.6. FALLO DEL RECUBRIMIENTO

Los principales factores que influyen en el fallo de la capa de cromia son, en primer lugar la adherencia sustrato-recubrimiento durante el proceso de oxidación, en segundo lugar las tensiones desarrolladas durante el crecimiento de la capa de óxidos y más significativamente durante el enfriamiento, debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la capa y el metal base, lo que puede derivar en el desprendimiento de ésta. En tercer lugar, y donde mayor influencia pueden tener los elementos reactivos, el fallo se puede producir por fractura de la capa de Cr_2O_3 . El conocimiento actual del efecto de estos elementos indica que provocan una reducción en los esfuerzos de compresión en la capa formada, una mejora en su tenacidad a la fractura, así como en la adhesión interfacial.

2.7. REFERENCIAS

1. A. S. Khanna, Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, Materials Park, OH: ASM International, (2002)
2. George Y. Lai, High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys, Materials Park, OH: ASM International (1990).
3. Michael Schutze, Protective Oxide Scales and Their Breakdown, Institute of corrosion, Chichester and John Wiley (1997)
4. G. W. Meetham, M. H. Van de Voorde, Materials for high temperature engineering applications, Berlin New York Springer (2000)
5. Corrosion of Stainless Steels, A. John Sedriks, New York Wiley (1996)
6. J. Cieslak, S. M. Dubiel, S. Sorda, Z. Zurek: Journal of Alloys and Compounds 333 (2002) 190-201.
7. V. K. Pareek, A. Ozekcin, J. D. Mumford, T. A. Ramanarayanan: Journal of Materials Science Letters 16 (1997) 128-130.
8. Chatterjee UK, Bose SK and Roy SK, Environmental Degradation of Metals, Pub, Marcel Dekker, 270 Madison Avenue, New York (2001).
9. E. Otero, A. Pardo, F.J. Perez, M.V. Utrilla, and T. Levi: Oxidation of Metals, 1998, 49(5/b), 467.
10. C.T. Sims, Superalloys 1984, TSM-AIME, 1984, p.399
11. T. Narita, K. Nishida, Oxidation Met. 6 (1973) 157
12. T. Narita, W. W. Smeltzer, K. Nishida. Oxidation Met. 17 (1982) 299
13. C.R.C. Lima, J.M. Guilemany. Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats. *Surface & Coatings Technology 201* (2007) 4694–4701
14. L.G. Wright, V. Nagarajan and H.H. Krause: Corrosion Testing and Monitoring, Fireside Corros. Testing in Waste and Energy Processes. 1999, paper 201, P.67
15. S. Collins, Power 137 (1993) 51
16. H.J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel, Corros. Sci. 37 (1995) 1023.
17. J.E. Oakey, A.J. Minchener, N.J. Hodges, J. Inst. Energy 64 (1991) 3.
18. Wang C.-J., Li C.-C. *The High-Temperature Corrosion of Austenitic Stainless Steel with a NaCl Deposit at 850°C*, Oxidation of Metals. 5, 485-505 (2004)

19. I. Alvarez-Armas, A. F. Armas, C. Petersen, Thermal fatigue of a 12% Cr martensitic steel, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. 6, 671–681 (2007)
20. Miyazaki Atsushi et al. *High Heat-Resistant Ferritic Stainless Steel with High Formability*, Kawasaki Steel Giho. 34, 81-84 (2002)
21. B. Weiss and R. Stickler, *Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel*, Metallurgical and Materials Transactions B. 3, 851-866 (1971)
22. Higuera-Hidalgo V., Belzunce-Varela F. J., Riba-Lopez J. *High temperature cyclic oxidation of AISI 310 steel in atmospheres with variable oxidation content*, Revista de metalurgia. 41, 204-211 (2005)
23. Renata Bachorzcyk, Richard Fordham, *Long-Term Cyclic Oxidation Behaviour of Alumina- and Chromia- Forming Alloys*, AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials.
24. John P. Hurley, *Very-High-Temperature Corrosion of Chromia- and Alumina-Forming Alloys in Coal Combustion Systems*, University of North Dakota Energy & Environmental Research Center
25. R. J. Saunders, S. Schlierer, *Sulfidation of coal gasifier heat exchanger alloys*, Journal of Materials for Energy Systems. 7, 353-360 (2008)
26. V. Nagarajan, R. D. Smith, I. Wright, *Influence of solid-state CaS-CaO-CaSO₄ deposits on corrosion of high-temperature alloys in simulated FBC environments*, Oxidation of Metals. 31, 325-340 (1988)
27. T-P. Perng, C. J. Altstetter, *Effects of water vapor on hydrogen induced slow crack growth in stainless steels*, Metallurgical and Materials Transactions A. 19, 651-656 (1987)
28. R. L. Fleischer, D. M. Dimiduk, H. A. Lipsitt, *Intermetallic Compounds for Strong High-Temperature Materials: Status and Potential*, Annual Review of Materials Science. 19, 231-263 (1989)
29. J. H. Chen, P. M. Rogers, J. A. Little, *Oxidation behavior of several chromia-forming commercial nickel-base superalloys*, Oxidation of Metals. 47, 381-410 (1996)
30. W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, *Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells: a review*, Materials at High Temperatures. 20, 115-127 (2003)
31. H. Singh, B. S. Sidhu, D. Puri, S. Prakash, *Use of plasma spray technology for deposition of high temperature oxidation/corrosion resistant coatings*, Materials and Corrosion. 58, 92-102 (2007)
32. Etori Yoshiyuki, *High Temperature Oxidation Behavior of Low Pressure Plasma Sprayed MCrAlY Coatings for Gas Turbines*, Denryoku Chuo Kenkyujo Yokosuka Kenkyujo Hokoku, 45, 27-39 (2001)
33. K. Ogawa, K. Ito, T. Shoji, D. W. Seo, H. Tezuka and H. Kato, *Effects of Ce and Si additions to CoNiCrAlY bond coat materials on oxidation behavior and crack propagation of thermal barrier coatings*, Journal of Thermal Spray Technology. 15, 640-651 (2007)
34. B. A. Pint, *Experimental observations in support of the dynamic segregation theory to explain the reactive element effect*, Oxidation of Metals. 45, 1-37. (1996)

35. M. J. Pomeroy, *Coatings for gas turbine materials and long term stability issues*, Materials & Design. 26, 223-231 (2005)
36. P. Elliott, A. F. Hampton *The influence of ternary additions of W, Mo, Ti, Ta, and Nb on the isothermal and cyclic oxidation of Ni-10Cr alloy*, Oxidation of Metals. 14, 449-468 (2006)
37. Z. Huda, *Development of design principles for a creep-limited alloy for turbine blades*, Journal of Materials Engineering and Performance. 4, 48-53 (2006)
38. Nickel Hubertus, Quadackers Willem J., Singheiser Lorenz, *Determination of corrosion layers and protective coatings on steels and alloys used in simulated service environment of modern power plants*, Journal of pressure vessel technology. 128, 130-139 (2006)
39. J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, *Cobalt-Base High-Temperature Alloys*, Science. 312, 90-91 (2006)
40. Kalinchak V.V., Orlovskaya S.G., Gryzunova T.V. *Stable and Critical Modes of High-Temperature Oxidation of a Tungsten Conductor in Air High Temperature*. 41, 408-411 (2003)
41. G. R. Smolik, D. A. Petti, S. T. Schuetz, *Oxidation and volatilization of TZM alloy in air*, Journal of Nuclear Materials. 283, 1458-1462 (2000)
42. Kuniyoshi C. T., Correa O. V., Ramanathan L. V. *High temperature oxidation and erosion-oxidation behaviour of hvof sprayed Ni-20Cr, WC-20Cr-7Ni and Cr₃C₂-Ni-20Cr coatings*, Surface engineering. 22, 121-127 (2006)
43. C. Badini, F. Laurella, *Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism*, Surface and Coatings Technology. 135, 291-298 (2001)
44. Tsing Hua, *Study on Microstructure and Oxidation Resistance Properties at Elevated Temperature of FeCrAl Coating*, Journal of Aeronautical Materials.
45. Knut Partes, Carlo Giolli, Francesca Borgioli, Ugo Bardi, Thomas Seefeld, Frank Vollertsen, *High temperature behaviour of NiCrAlY coatings made by laser cladding*, Surface and Coatings Technology. 10, 2208-2213 (2008)
46. A. K. Jena, M. C. Chaturvedi, *The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys*, Journal of Materials Science. 19, 3121-3139 (2004)
47. A. J. Burns, R. Subramanian, B. W. Kempshall, Y. H. Sohn *Microstructure of as-coated thermal barrier coatings with varying lifetimes*, Surface and Coatings Technology. 177, 89-96 (2004)
48. L. Shaw, D. Goberman, R. Ren et al., Surf. Coat. Technol. Vol. 130 (2000) 1.
49. B.H. Kear, Z. Kalman, R.K. Sadangi, G. Skandan, J. Colaizzi, W.E. Mayo, J. Thermal Spray Technol. Vol. 9 (2000)
50. M. Gell, E.H. Jordan, Y.H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, T. D. Xiao, Surf. Coat. Technol., In Press.

51. K. Jia, T.E. Fischer, *Wear* Vol. 200 (1997) 310.
51. Lech Pawlowski, *the science and engineering of thermal spray coating*, 2nd Ed, Chichester; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Cop. 2008.
52. Rointan F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings Deposition Technologies, Properties and Applications*, Materials Science and Processing Technology Series; Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New York, U.SA, 2001.
53. *ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*; ASM International, 2003.
54. G. Schwier, *Plasma Spray Powders for Thermal Barrier Coating*, of advances in thermal spraying, Proc. 11th Int. Thermal Spraying Conf., 8-12 Sept 1986 (Montreal, Canada), Pergamon Press, 1986, p 277-286.).
55. A. Pourmousa, J. Mostaghimi, A. Abedini and S. Chandra, Particle Size Distribution in the Wire-Arc Spraying System, *Journal of Thermal Spray Technology*, 14, pp. 502-510 (2005).
56. M. Raessi and J. Mostaghimi, Three-dimensional Modeling of Density Variation due to Phase Change in Complex Free Surface Flows, *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, Vol. 47, pp. 507-531 (2005).
57. R. Ghafouri-Azar, J. Mostaghimi, S. Chandra, Modeling development of residual stresses in thermal spray coatings, *Computational Materials Science*, 35, pp. 13-26 (2006).
58. J. Mostaghimi, S. Chandra, R. Ghafouri-Azar, A. Dolatabadi, Modeling thermal spray coating processes: a powerful tool in design and optimization, *Surface and coating technology*, 163-164, pp. 1-11, (2003).
59. Y. Y. Wang, C. J. Li, A. Ohmori, Examination of factors influencing the bond strength of high velocity oxy-fuel sprayed coatings, *Surface and Coatings Technology*. 200, 2923-2928 (2006)
60. H. R. Salimijazi, L. Pershin, T. W. Coyle, J. Mostaghimi, S. Chandra, Y. C. Lau, L. Rosenzweig, E. Moran, Measuring Substrate Temperature Variation During Application of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*. 16, 580-587 (2007)
61. Vipin Chawla, R. Jayaganthan, Ramesh Chandra, Analysis of thermal stress in magnetron sputtered TiN coating by finite element method, *Materials Chemistry and Physics*. Article in press
62. J. R. Davis, *ASM International Thermal Spray Society Handbook of Thermal Spray Technology*, p.175 (2004)
63. Georg Mauer, Robert Vaßen, Detlev Stöver, Controlling the oxygen contents in vacuum plasma sprayed metal alloy coatings, *Surface and Coatings Technology*. 201, 4796-4799 (2007)
64. L. Moskowitz, K. Trelewicz, HVOF coatings for heavy-wear, high-impact applications, *Journal of Thermal Spray Technology*. 6, 294-299 (1997)

65. Kudama A. Habib, J. J. Saura, C. Ferrer, M. S. Darma, E. Giménez, L. Cabedo, Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior, *Surface and Coatings Technology*. 201, 1436-1443 (2006).
66. Ahmad B., Fox P. STEM Analysis of the Transient Oxidation of a Ni-20Cr Alloy at High Temperature, *Oxidation of Metals*. 52, 113-138 (1999)
67. Michels, Harold T. The effect of dispersed reactive metal oxides on the oxidation resistance of nickel-20 wt pct chromium alloys, *Metallurgical Transactions A*. 7, 379-388 (2007)
68. S. Chevalier, C. Nivot, J. P. Larpin, Influence of Reactive Element Oxide Coatings on the High Temperature Oxidation Behavior of Alumina-Forming Alloys, *Oxidation of metals*. 61, 195-217 (2004)
69. B. A. Pint, K. L. More, I. G. Wright, The use of two reactive elements to optimize oxidation performance of alumina-forming alloys, *Materials at High Temperatures*. 20, 375-386 (2003)
70. B. A. Pint, K. L. More, I. G. Wright, Effect of Quaternary Additions on the Oxidation Behavior of Hf-Doped NiAl, *Oxidation of Metals*. 59, 257-283 (2003)
71. B G. Mendisa, K. J. T. Livib, K. J. Hemker, Observations of reactive element gettering of sulfur in thermally grown oxide pags, *Scripta materialia*. 55, 589-592 (2006)
72. S. Chevalier, G. Bonnet, J. P. Larpin, J. C. Colson, The combined effect of refractory coatings containing reactive elements on high temperature oxidation behavior of chromia-forming alloys, *Corrosion Science*. 45, 1661-1673 (2003)
73. R. Pendse, J. Stringer, The influence of alloy microstructure on the oxide pags morphologies in a Co-10% Cr-11%Al alloy with and without reactive element additions, *Oxidation of Metals*. 23, 1-16 (2005)
74. Huiming, Adriana Felix, Majorri Aroyave, Influence of Yttrium Ion-Implantation on the Growth Kinetics and Micro-Structure of NiO Oxide Film, *Plasma Science and Technology*. 10, 43-45 (2008)

CAPÍTULO 3: DESGASTE DE MATERIALES

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. DEFINICIÓN

La palabra tribología es derivada de la palabra griega “tribos” que significa frotamiento, por tanto la traducción literal podría ser “la ciencia del frotamiento”. Los diccionarios definen tribología como la ciencia y la tecnología de superficies interactuando en movimiento relativo y prácticas relacionadas. La tribología estudia condiciones de operación aplicadas a problemas de gran significado económico, es decir, fiabilidad, mantenimiento y desgaste de equipamiento técnico, en el rango de dispositivos desde naves espaciales hasta del hogar. Las interacciones superficiales en una interfase tribológica son altamente complejas, y su entendimiento requiere conocimiento de varias disciplinas incluyendo física, química, matemáticas aplicadas, mecánica de sólidos, mecánica de fluidos, termodinámica, transferencia de calor, lubricación, diseño de máquinas, entre otras.

La tribología estudió, casi en exclusiva, los problemas relacionados con el deslizamiento lubricado porque éste ha sido, hasta épocas relativamente recientes, el único que ha permitido aplicaciones tecnológicas prácticas.

El rápido desarrollo de la tribología sin lubricación se debe a la aparición de los recubrimientos duros en los últimos años y ésta se debe en gran parte a la disponibilidad de procesos para hacer recubrimientos: proyección térmica, PVD, CVD, etcétera, con los cuales se pueden lograr propiedades que antes eran inalcanzables. Aunque los principios fundamentales de la mayoría de estos procesos han sido conocidos desde varios años atrás, los requerimientos para la explotación a escala industrial sólo se han podido satisfacer en los últimos años.

La importancia de la investigación del contacto de una aspereza nanométrica en estudios de tribología fundamental ha sido ampliamente reconocida. La proliferación de microscopias basadas en punta (el microscopio túnel de barrido y el microscopio de fuerzas atómicas) y las técnicas informáticas para simular interacciones superficie-punta y propiedades interfaciales, han permitido investigaciones sistemáticas de problemas interfaciales con alta resolución. Estos avances han permitido el desarrollo del nuevo campo de microtribología, nanotribología, tribología molecular o tribología a escala atómica. En macrotribología o tribología convencional, los ensayos de fricción

son realizados sobre componentes de masa relativamente grande bajo condiciones de alta carga. En estos ensayos, el desgaste es inevitable y las propiedades del volumen de los componentes en contacto dominan el comportamiento tribológico. En micro y nanotribología, al menos uno de los dos componentes en contacto tiene masa muy pequeña y los ensayos son realizados bajo condiciones de carga muy baja, en estas condiciones, el desgaste es nulo o mínimo y las propiedades superficiales dominan el comportamiento tribológico.

Aunque los estudios micro/nanotribológicos son críticos para estudiar dispositivos de tamaño micro y ciertas nanoestructuras, estos estudios son también considerados para el entendimiento fundamental del fenómeno interfacial en macroestructuras para proveer un puente entre la ciencia fundamental y la ingeniería. El crecimiento industrial de la sociedad da origen a la necesidad de reducir o controlar la fricción y el desgaste por varias razones, aumentar la vida útil de la maquinaria, hacer motores más eficientes, conservar las fuentes de energía y mejorar la seguridad de funcionamiento.

Actualmente, existe un considerable conocimiento teórico acerca de las propiedades mecánicas y tribológicas de superficies recubiertas y hay un consenso muy general de los mecanismos físicos y químicos básicos que ocurren.

En el caso de los ensayos tribológicos experimentales, no están claras del todo las contribuciones de los parámetros de ensayo sobre cada caso particular, debido a la complejidad de los mecanismos en los contactos tribológicos. Por tanto, aún se está lejos de la situación donde el coeficiente de fricción o la tasa de desgaste, se puedan predecir con certeza para las condiciones de un contacto particular en base únicamente a análisis teóricos. Una indicación de esto puede ser encontrada en numerosos artículos publicados que describen medidas experimentales de propiedades de fricción y desgaste de recubrimientos, entre los cuales es difícil comparar el comportamiento de un recubrimiento determinado, debido a que las medidas son efectuadas con diferentes tipos de aparatos, diferentes geometrías de contacto, diferentes parámetros de ensayo y en diferentes ambientes.

Cuando dos superficies nominalmente planas son colocadas en contacto, la rugosidad superficial causa muchos puntos de contacto discreto, figura 3.1. La suma de las áreas de todos los puntos en contacto constituye el área real de contacto o simplemente el área de contacto, y para la mayoría de los materiales ésta será sólo una pequeña fracción del área aparente (nominal) de contacto, la cual ocurriría si las

superficies fueran perfectamente lisas. El área real de contacto es una función de la textura superficial, propiedades del material y las condiciones de carga.

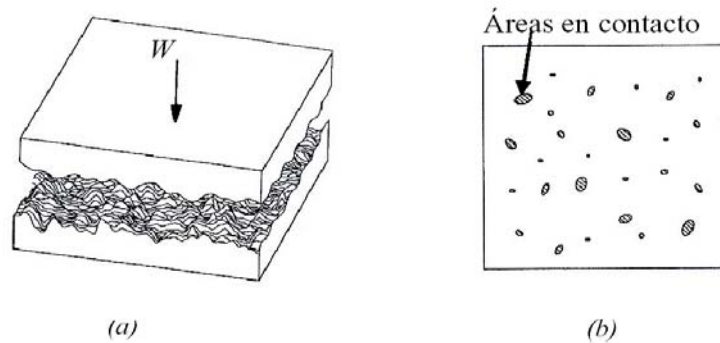


Figura 3.1- Esquema de (a) dos superficies rugosas en contacto y (b) áreas de contacto correspondientes.

Inicialmente el contacto entre dos superficies ocurrirá en pocos puntos que soportan la carga normal W , cuando la carga normal es aumentada, el número de asperezas en contacto aumenta y el área de los contactos crece también para soportar la carga aumentada. En la región de los puntos de contacto tiene lugar deformación, estableciendo tensiones que son opuestas a la carga aplicada. El modo de la deformación superficial puede ser elástico, plástico, o bien viscoelástico. Las tensiones locales en los puntos de contacto son mucho más altas que las tensiones nominales calculadas según el área nominal de contacto. Aunque las tensiones nominales pueden estar en el rango elástico, las tensiones locales pueden exceder el límite elástico y el contacto cederá plásticamente.

Las propiedades tribológicas que se estudian en este trabajo son la fricción y el desgaste, ambos fenómenos referidos al deslizamiento en seco, sin lubricación, que en la práctica solamente es realizable cuando los pares en deslizamiento están formados por cuerpos sólidos.

3.1.2. FRICCIÓN

La fricción se define como la resistencia al movimiento que es experimentada durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fuerza tangencial resistiva, la cual actúa en una dirección directamente opuesta a la dirección del movimiento, es llamada fuerza de fricción F , figura 3.2.

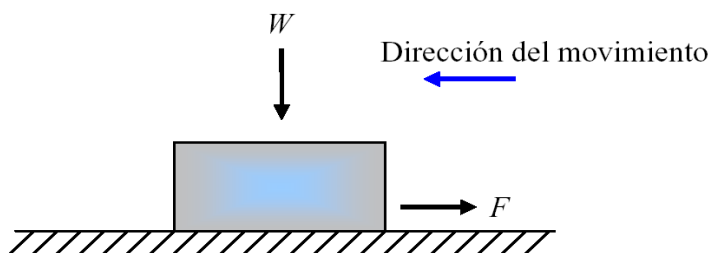


Figura 3.2- Diagrama de cuerpo libre que ilustra el deslizamiento de un cuerpo libre sobre una superficie.

Si dos cuerpos se colocan en contacto, el valor de la fuerza tangencial que es requerido para iniciar el movimiento es la fuerza de fricción estática F_s . La fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento relativo es conocida como la fuerza de fricción cinética o dinámica, F_k . La fuerza de fricción estática es mayor o igual a la fuerza de fricción cinética. La fricción no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema.

3.1.2.1.- Leyes de la fricción

Existen dos leyes básicas de fricción que se cumplen en un amplio rango de aplicaciones. Estas leyes son conocidas como leyes de Amontons, después de que el físico francés Guillaume Amontons las redescubrió en 1699. Leonardo da Vinci, sin embargo, fue el primero en introducir el concepto de coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal, pero sus cuadernos permanecieron sin publicar 200 años [1]. La descripción de estas leyes inicia con:

$$F = \mu \cdot W \quad (3.1)$$

Donde F es la fuerza de fricción, W es la carga normal sobre el contacto y μ es una constante conocida como el coeficiente de fricción estático (μ_s) o coeficiente de fricción cinético (μ_k) que es independiente de la carga normal. En el caso de la fuerza de fricción estática es posible expresar esta ley en términos de ángulo de reposo límite θ definido por:

$$\mu_s = \tan \theta \quad (3.2)$$

En esta ecuación, θ es el ángulo tal que un cuerpo de algún peso, colocado sobre un plano inclinado a un ángulo menor que θ desde la horizontal permanecerá estacionario, mientras que si se aumenta la inclinación del ángulo a θ , el cuerpo empezará a deslizar hacia abajo, como lo muestra la figura 3.3. Estas consideraciones se cumplen igualmente para los casos de fricción sin y con lubricación. El coeficiente de fricción sin lubricación puede variar en un amplio rango, desde valores muy pequeños de 0.02 a valores tan grandes como 10 o incluso mayores en el caso de metales blandos y limpios deslizando contra ellos mismos en vacío [2].

La segunda ley plantea que la fuerza de fricción (o coeficiente de fricción) es independiente del área aparente de contacto entre los cuerpos en contacto, (pero no del área real de contacto) por este motivo un paralelepípedo de cualquier peso sufrirá la misma fuerza de fricción apoyado sobre cualquiera de sus caras.

A estas dos leyes se añade una tercera ley, que es con frecuencia atribuida a Coulomb (1785). Esta ley estipula que la fuerza de fricción cinética (o coeficiente de fricción) es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento empieza.

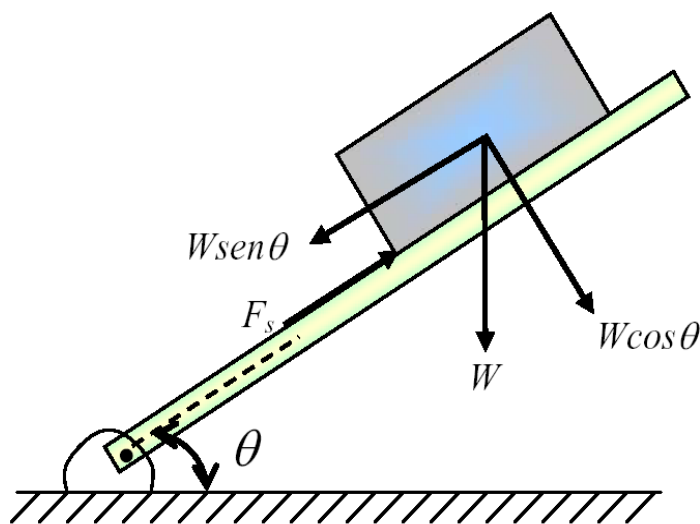


Figura 3.3- Diagrama de equilibrio para un cuerpo sobre un plano inclinado con fricción estática.

El coeficiente de fricción puede ser muy bajo para superficies muy lisas o a cargas por debajo del rango micro a nanonewton, por ejemplo el coeficiente de fricción de SiO₂ recubriendo Si (111) contra diamante inicia en 0.05 y empieza a aumentar por encima de cierta carga crítica. La deformación totalmente elástica y la carencia de

contribuciones debidas al desgaste son las responsables de la baja fricción a cargas por debajo de la carga crítica. Es importante enfatizar que μ en general es una constante independiente de la velocidad de deslizamiento pero su valor depende ciertamente de las condiciones de operación (temperatura, humedad, presión ambiental). Si dos superficies sólidas están limpias y sin capas de óxidos pueden presentar una alta fricción en contacto, mientras que si estas superficies se encuentran contaminadas el valor de la fricción en general es menor. Algunos pares de materiales pueden mostrar una cierta dependencia de los coeficientes de fricción estático y cinético con la carga normal, la velocidad de deslizamiento y el área aparente.

3.1.2.2.- Mecanismos de fricción en deslizamiento

Respecto a los mecanismos básicos de fricción en deslizamiento, el antiguo modelo de Coulomb que pretendía explicar la fricción por la interacción puramente cinética del movimiento microscópico entre las superficies fue abandonado, desde que se conoce la fricción como un proceso que incluye mecanismos de disipación de energía. Bowden y Tabor [3] propusieron que para materiales dúctiles en deslizamiento, en los puntos de contacto individual (puntas de las asperezas) se generan altas presiones que causan soldadura local y las soldaduras formadas son cortadas subsecuentemente por deslizamiento relativo de las superficies (figura 3.4), a esto se le conoce como el mecanismo de adhesión. La rotura ocurre en las regiones más débiles en cualquier parte de la interfase o en uno de los cuerpos unidos. Después de romper los contactos existentes, se forman nuevos contactos. Debido a que la adhesión ocurre a partir de fuerzas moleculares entre las superficies, las fuerzas adhesivas son de la misma naturaleza e intensidad que las fuerzas que existen entre las moléculas del material en volumen.

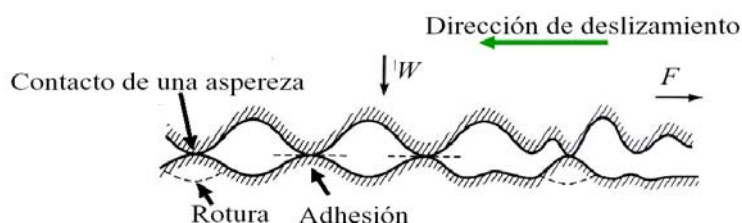


Figura 3.4- Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto.

Durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, pueden ocurrir interacciones que generan puntos de adhesión entre los dos cuerpos, cuando ocurre un proceso de corte entre estos puntos de adhesión se pueden generar fragmentos de los materiales en contacto, los cuales contribuyen a aumentar la fricción entre las superficies. Cuando la fricción está dominada por la presencia de fragmentos sueltos entre las dos superficies, a este mecanismo se le conoce como fricción por impurezas abrasivas (figura 3.5). Bajo este mecanismo, la fuerza de fricción depende de la resistencia al corte de los materiales. En el caso de fricción entre materiales con elevado desgaste, los fragmentos desprendidos pueden intervenir en el deslizamiento actuando como abrasivos, en este caso las superficies se destruyen rápidamente y los coeficientes de fricción son muy elevados e inestables.

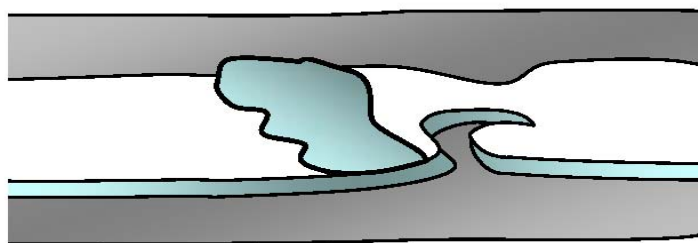


Figura 3.5- Esquema de la fricción causada por impurezas abrasivas.

El mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación se basa en la interacción micro o macroscópica que puede ocurrir durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, donde las asperezas del material más duro aran surcos en la superficie del más blando causando deformación plástica, esta interacción también puede resultar en fractura, rotura o fragmentación (figura 3.6). El rayado no sólo aumenta la fuerza de fricción, sino que también crea partículas de desgaste, las cuales aumentan la fricción y el desgaste.

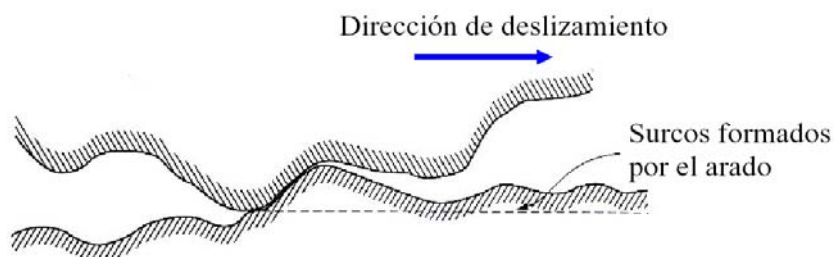


Figura 3.6- Esquema del mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación.

Si las asperezas de una superficie más dura que otra pueden ejercer una acción de rayado sobre la superficie blanda vía deformación plástica, se requiere energía para

esta deformación. Esta teoría es ampliamente aceptada para la fricción de metales y cerámicos. En la fricción de metales y cerámicos, si se asume que hay una influencia despreciable entre los procesos de deformación y de adhesión durante el deslizamiento, éstos se pueden sumar y la fuerza de fricción total F_i es igual a la suma de las fuerzas necesarias para cortar juntas adheridas F_a , y las necesarias para suministrar la energía de deformación F_d . Por tanto, se puede escribir,

$$F_i = F_a + F_d \quad (3.3)$$

En ambas teorías de adhesión y deformación hay deformación local y la magnitud de la fricción es influenciada por las propiedades físicas y químicas de las superficies que interactúan. Para materiales frágiles, se deben considerar los contactos de fractura adhesivos, la deformación frágil y la resistencia a la fractura del material.

La fuerza de fricción por adhesión F_a será igual al área real de contacto A_r (área de contacto de las asperezas adheridas) multiplicada por la tensión de cizalla del material más débil τ_a

$$F_a = A_r \cdot \tau_a \quad (3.4)$$

el coeficiente de fricción por adhesión para un contacto sin lubricación será

$$\mu_a = \frac{F_a}{W} = \frac{A_r \cdot \tau_a}{W} = \frac{\tau_a}{P_r} \quad (3.5)$$

donde P_r es la presión real media (presión que soportan las asperezas aplastadas). Teniendo en cuenta que el material es dúctil esta presión coincide numéricamente con la dureza H del material más blando del par, la ecuación 3.5 se transforma en

$$\mu_a = \frac{\tau_a}{H} \quad (3.6)$$

El τ_a es propiamente la tensión de cizalla de las asperezas adheridas, pero seguramente no difiere mucho de la tensión de cizalla del material en volumen. Para materiales dúctiles en particular para metales τ_a es aproximadamente igual a 1/5 de su dureza

$$H \approx 5 \cdot \tau_a \quad (3.7)$$

como consecuencia se deduce que:

$$\mu_a \approx \frac{1}{5} \quad (3.8)$$

La fuerza asociada a las asperezas que se deforman F_d en vez de romper, será análoga a ésta F_a , únicamente cambiando el valor del coeficiente τ_a , por tanto:

$$\mu_a \geq \frac{1}{5} \quad (3.9)$$

Estas consideraciones serían adecuadas para la fricción entre dos materiales dúctiles pero en el caso de los recubrimientos duros, la mayoría de los pares en contacto se pueden considerar materiales frágiles. Para estos materiales la deformación de las asperezas probablemente no tiene lugar y la fractura de las asperezas tiene lugar ciertamente pero obedeciendo a unas leyes distintas a las consideradas en la ecuación 3.4. Una ecuación que describiera correctamente la fuerza de fricción debida a la fractura de asperezas en contacto en pares de materiales frágiles tendría que tener en cuenta la tenacidad de fractura en el lugar de la tensión de cizalla. Esto conduce a unas previsiones para los coeficientes de fricción en este último caso en las que éste no es independiente de la rugosidad ni de la dureza de los materiales en contacto.

3.1.2.3.- Caracterización de la fricción en deslizamiento sin lubricación

Para la caracterización de la fricción se utilizan diferentes técnicas, todas ellas basadas en producir el deslizamiento a lo largo de una pista, aplicación de una carga normal, y medición de la fuerza tangencial de fricción. Para los ensayos de fricción sin lubricación los equipos más utilizados son los basados en punta sobre disco giratorio “pin-on-disk” y bola sobre disco giratorio “ball-on-disk”. En estos equipos la muestra es plana y está sujeta en un portamuestras que gira a velocidad constante, el contracuerpo puede ser una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo, el ensayo tiene lugar pues sobre una pista de deslizamiento de forma circular. El contracuerpo pasa muchas veces por el mismo sitio. A lo largo del ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas.

Dado que los ensayos sin lubricación se efectúan en general sobre pares de fricción disímiles, el material de la bola se escoge entre los disponibles, por ejemplo, acero u otros metales, cerámicas (Al_2O_3) y cermets (WC-Co). El material de la muestra plana admite más variedad tanto si es una muestra maciza como si es un recubrimiento sobre la muestra.

Los equipos de ensayo de bola sobre disco acostumbran a trabajar con humedad controlada y en algunos casos con temperatura de la muestra variable. Estos equipos también pueden admitir ensayos de fricción con lubricación sumergiendo la muestra y la bola dentro del líquido lubricante.

El registro de la fuerza de fricción se efectúa y se representa el coeficiente de fricción a lo largo del tiempo como el cociente de la fuerza de fricción dividido por la carga normal. Estos registros muestran la evolución del coeficiente de fricción a lo largo de todo el ensayo.

Durante el deslizamiento sin lubricación ocurren transiciones en los mecanismos de fricción y ocurren cambios en las condiciones de acoplamiento de las superficies. La figura 3.7 muestra una curva típica obtenida en un ensayo de fricción. Durante un primer período llamado tiempo de ajuste inicial (I) "initial setting time", el coeficiente de fricción acostumbra a variar ampliamente bien creciendo o bien disminuyendo. En este período pueden ocurrir distintos fenómenos: que las asperezas sean deformadas o bien desgastadas por lo que las superficies se pueden acoplar mejor, que las películas superficiales iniciales se desgasten (óxidos, contaminantes, etc.) o que se formen nuevas películas estables. Después del tiempo de ajuste inicial la fuerza de fricción generalmente se estabiliza (II). El valor medio de la fricción medida durante el período estable (II) se considera como el coeficiente de fricción del par ensayado. Dado que se trata de un ensayo de fricción de múltiples pasadas, el estado de la pista de deslizamiento en la muestra puede degenerar y después de un largo período estable puede ocurrir un aumento abrupto de la fricción, en general catastrófico (III). Después de este cambio abrupto el coeficiente de fricción se puede volver a estabilizar (IV), presentando fluctuaciones debido a las partículas de desgaste presentes en el par tribológico. El tiempo de ajuste inicial es crítico para una vida larga del par de fricción, un período de ajuste inicial incorrecto puede resultar en serios daños y fallo prematuro.

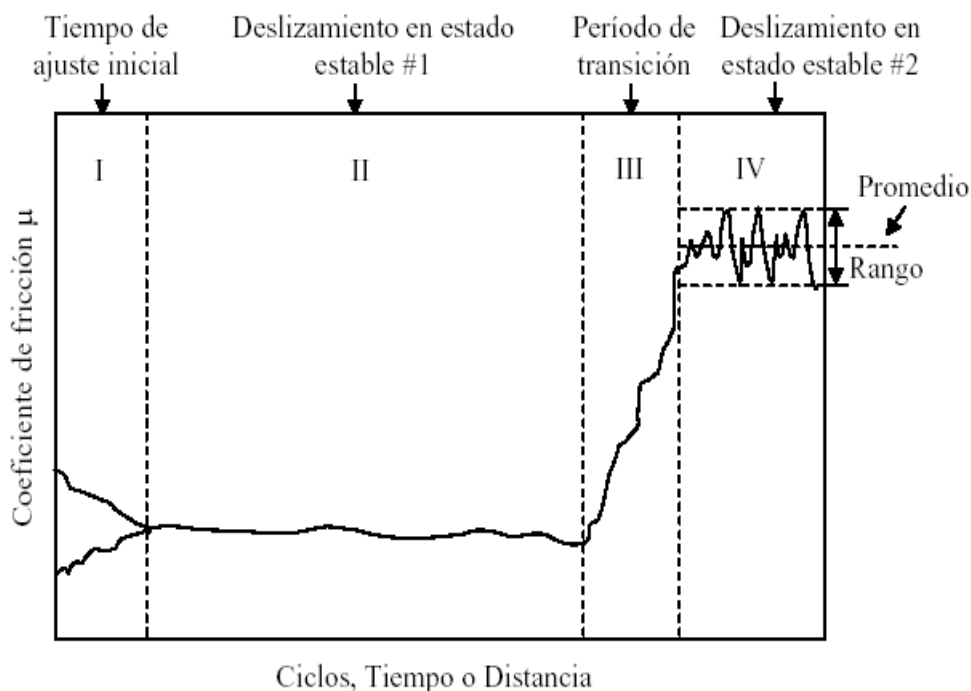


Figura 3.7- Curva típica del coeficiente de fricción μ en función de los ciclos, el tiempo o la distancia recorrida.

El rango de valores de coeficientes de fricción sin lubricación es muy amplio. La tabla 3.1 muestra los coeficientes de fricción de varios pares de materiales con aplicaciones técnicas, los cuales han sido medidos en sistemas de bola sobre disco a condiciones ambientales de temperatura y humedad, bajo diferentes condiciones de carga, velocidad y diámetro de huella. Hay pares en los que encontramos no un valor sino un rango de coeficientes de fricción debido a que estos valores han sido una recopilación de la literatura y tanto las condiciones de depósito de los recubrimientos, como las condiciones de ensayo y los resultados encontrados son variados.

3.1.3. DESGASTE

El desgaste es definido como el proceso de eliminación de material de una superficie sólida, como resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En el proceso continuado de desgaste, el material puede ser eliminado de la superficie y expulsado o puede resultar transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una partícula libre de desgaste. En el caso de la transferencia de material desde una superficie a otra, la pérdida de masa o volumen neto de la interfase sería cero, aunque una de las superficies sería desgastada. En un proceso de contacto tribológico la fuerza de fricción también está asociada a la evolución del desgaste, sin embargo, su relación no

es bien entendida. Algunas veces se asume que interfases de alta fricción exhiben altas tasas de desgaste. Esto no es necesariamente verdad, por ejemplo, las interfases entre metales pulidos y polímeros exhiben baja fricción y simultáneamente alto desgaste, mientras que las interfaces entre materiales cerámicos exhiben moderada fricción pero muy bajo desgaste. Sin embargo, esto no es una regla general y existen contradicciones.

| Materiales en contacto | Coefficiente de fricción μ |
|-------------------------------|--|
| Cr- acero | 0,68-0,88 |
| Teflón-acero | 0,04 |
| Vidrio-metal | 0,70 |
| TiN-acero | 0,6-0,7 |
| TiAlN-CrN | 0,70 |
| (Ti,Al)N-acero | 0,7-0,9 |
| CrN-acero | 0,6-0,8 |
| Cr-Cr | 0,41 |
| Ti (B,N)-acero | 0,6-0,9 |
| (Ti,Al)C-acero | 0,37-0,74 |
| TiC-acero | 0,25 |
| BC-acero | 0,2-0,4 |
| a-C:H-acero | 0,14 |
| a-C-acero | 0,2-0,5 |
| DLC-diamante | 0,07 |
| Acero-acero | 0,74 |
| Hierro-hierro | 1,00 |
| Diamante-metal | 0,1-0,15 |
| WC-WC | 0,2-0,25 |

Tabla 3.1- Coeficientes de fricción de pares típicos en un medio sin lubricación.

El desgaste puede ser bueno o malo. Ejemplos de desgaste deseado pueden ser la escritura con un lápiz, el pulido de piezas con abrasivos mediante un desgaste controlado, etc. Sin embargo, el desgaste es indeseado en casi todas las aplicaciones de maquinaria donde es importante mantener indefinidamente la forma de las piezas y su integridad superficial como ocurre en los ejes, cojinetes, retenes o engranajes.

El desgaste ocurre por mediación de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica ocurre mediante eliminación gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaño desde nivel atómico hasta micras. En varios casos, el desgaste puede ser iniciado por un mecanismo y puede avanzar por otros mecanismos distintos. En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que sólo tienen en común la eliminación de material desde el roce de superficies. Los mecanismos más comunes son: adhesivo y abrasivo.

3.1.3.1.- Desgaste adhesivo

En los puntos de contacto reales entre dos superficies en deslizamiento, puede ocurrir la adhesión instantáneamente entre las asperezas de cada superficie y, con el movimiento, los contactos adheridos son cortados por el deslizamiento generando fragmentos. De forma similar, como se describió el mecanismo de fricción por adhesión en el apartado 3.1.2.2, los fragmentos resultantes pueden quedar adheridos y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas de desgaste libres. El desgaste por adhesión también puede ocurrir átomo a átomo, resultando una huella de desgaste muy suave.

El volumen en un desgaste adhesivo V es generalmente proporcional a la carga aplicada W y a la distancia de deslizamiento x y usualmente es inversamente proporcional a la dureza H de la superficie que es desgastada, por tanto el volumen desgastado está dado por

$$V = \frac{k \cdot W \cdot x}{H} \quad (3.10)$$

donde k es un coeficiente de desgaste adimensional que depende de los materiales en contacto y su limpieza. Esta relación fue observada primero por Holm (1946) y Archard (1953) [4].

El análisis de Archard para justificar la expresión 3.10 sugiere dos reglas sencillas de desgaste: que el volumen desgastado es independiente del área aparente A_a y que es directamente proporcional a la carga aplicada. Estas reglas son análogas a las leyes de Amontons de fricción. Además, el desgaste se mantiene constante al aumentar la distancia de deslizamiento o el tiempo y es independiente de la velocidad de deslizamiento.

En los casos prácticos los contactos adhesivos cumplen la ecuación 3.10 de desgaste adhesivo con una k constante para un par de deslizamiento dado, entonces el volumen de material desgastado es inversamente proporcional a H , esta situación se cumple bastante bien con los pares metal-metal. Por otro lado también se observa y se puede justificar una dependencia del desgaste con el módulo elástico de los materiales y con su rugosidad, en el sentido de que un mayor módulo elástico y una mayor rugosidad disminuyen el desgaste. Sin embargo, fuera de los contactos metal-metal, en el caso de materiales extremadamente duros y frágiles la resistencia a la fractura puede afectar mucho el desgaste y estas reglas no se cumplen. En muchas combinaciones de materiales, el desgaste para cargas muy elevadas deja de ser

constante y puede aumentar linealmente con la carga (presión), o puede presentar abruptamente cualquier aumento o disminución para algunas cargas críticas. Esto puede ser explicado por la rotura o formación de capas de óxido o bien la introducción de nuevos mecanismos de desgaste inducidos por la presión. Según la ecuación 3.10 el desgaste es independiente de la velocidad de deslizamiento, sin embargo, en algunos casos se observa alguna dependencia para unas velocidades de deslizamiento críticas.

3.1.3.2.- Desgaste abrasivo

Este tipo de desgaste sucede cuando asperezas de una superficie dura o bien partículas libres duras deslizan sobre una superficie más blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura. Las dos situaciones del desgaste abrasivo son presentadas en la figura 3.8. En el primer caso, figura 3.8a, la superficie más dura de las dos que rozan (abrasión de un cuerpo sobre otro) produce abrasión en la superficie más blanda y en el segundo caso, figura 3.8b, la parte dura es un tercer cuerpo, generalmente pequeñas partículas abrasivas atrapadas entre las dos superficies y lo suficientemente duras como para producir abrasión en una o ambas superficies del contacto (abrasión por tercer cuerpo). En algunos casos el mecanismo de desgaste puede ser adhesivo al inicio, con lo que se generan partículas de desgaste que quedan atrapadas en la interfase actuando como un tercer cuerpo de desgaste abrasivo.

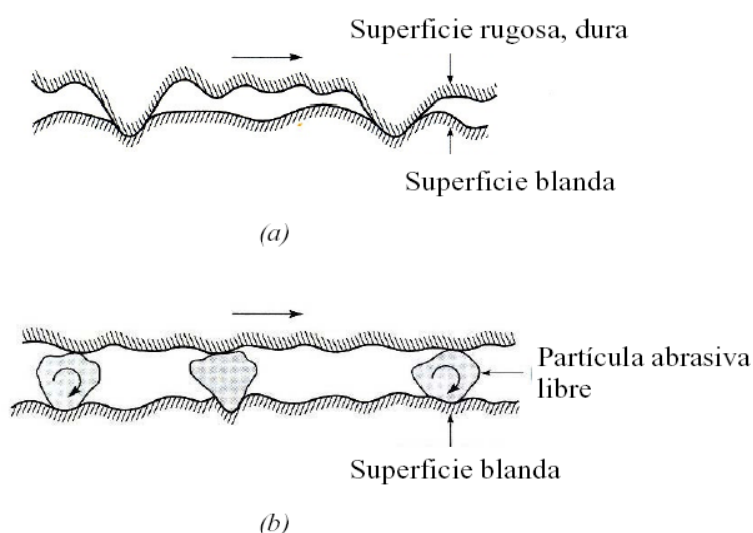


Figura 3.8- Ilustración de dos formas de desgaste abrasivo: (a) una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda y (b) partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies.

La mayoría de superficies metálicas y algunas cerámicas muestran clara evidencia de flujo plástico causado por abrasión durante el deslizamiento, el aspecto de la huella de desgaste, visible mediante microscopía óptica, presenta trazas y también residuos de las partículas duras que han causado la abrasión. En el caso de materiales frágiles con baja resistencia a la fractura, el desgaste ocurre por fractura en vez de flujo plástico, en estos casos, el surco desgastado presenta un significativo agrietamiento.

De forma similar a la ecuación deducida por Archard para el desgaste adhesivo, el desgaste abrasivo de contactos plásticos se puede cuantificar de acuerdo a la expresión

$$V = \frac{k_{abr} \cdot W \cdot s}{H} \quad (3.11)$$

Donde k_{abr} es un coeficiente de desgaste adimensional que puede incluir los efectos de distribución geométrica de las asperezas, W es la carga normal aplicada, s es la longitud de la traza de abrasión y H es la dureza del material más blando [4].

En varios recubrimientos duros se produce el mecanismo de desgaste por abrasión, durante los ensayos de deslizamiento de bola sobre disco. Se dan casos de desgaste abrasivo tipo flujo. Este mecanismo se pone de manifiesto al observar las huellas en el microscopio óptico, donde la huella desgastada presenta una superficie llena de arados longitudinales y marcas residuales de las partículas abrasivas generadas durante el ensayo. Además, mediante ensayos específicos de desgaste abrasivo, utilizando pasta de diamante como medio abrasivo, se producen huellas de desgaste con perfiles muy regulares y aspecto suave, que permiten ser medidos con poca dispersión. La tabla 3.2 muestra algunos ejemplos típicos de abrasivos en polvo utilizados para desarrollar ensayos de desgaste por abrasión.

| Material abrasivo | Dureza (Gpa) |
|--------------------------|---------------------|
| Diamante | 80 |
| Nitruro de boro cúbico | 40 |
| Carburo de silicio | 25 |
| Alúmina | 21 |
| Cuarzo | 8 |
| Óxido de magnesio | 8 |

Tabla 3.2- Durezas típicas de abrasivos comúnmente usados.

Además de los mecanismos de desgaste por adhesión y abrasión, se dan también otros tipos de desgaste en circunstancias específicas, que pueden esquematizarse en: desgaste por fatiga, desgaste por impacto, desgaste químico, desgaste por cavitación y desgaste por vibraciones.

3.1.3.3.- Desgaste por fatiga

La fatiga en la superficie y subsuperficie se observa debido a deslizamiento y apisonamiento repetido. Los ciclos de carga y descarga a los cuales los materiales son expuestos pueden inducir la formación de grietas superficiales y sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes hoyos en la superficie (fig. 3.9). Antes de este punto crítico el desgaste del material es despreciable, lo que no sucede con el desgaste causado por un mecanismo adhesivo o abrasivo, donde el desgaste causa un deterioro gradual del material desde el inicio del proceso. Por tanto, la cantidad de material eliminado debido a la fatiga no es un parámetro útil. Mucho más relevante es la vida útil en términos del número de revoluciones o ciclos de trabajo antes de que ocurra el fallo por fatiga.

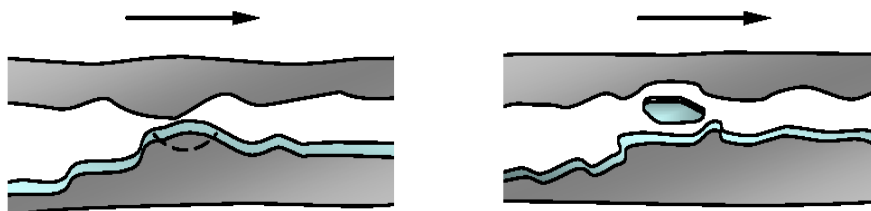


Figura 3.9- Ilustración del desgaste por fatiga entre dos superficies en deslizamiento.

3.1.3.4.- Desgaste por impacto

El desgaste por impacto comprende dos amplios tipos de fenómenos de desgaste: el erosivo (partículas al azar) y el percusivo (impactos repetidos en un punto). La erosión puede ocurrir por chorros y flujos de partículas sólidas pequeñas transportadas por un fluido, en general aire o agua, o también por gotas líquidas. La percusión ocurre por impactos repetidos de cuerpos sólidos de tamaño mayor. La figura 3.10 muestra el mecanismo de erosión causado por el choque de partículas sólidas. Esto es una forma de abrasión, que generalmente se trata de forma diferente porque la presión del contacto crece con la energía cinética del flujo de partículas en un chorro de aire o líquido cuando encuentra la superficie. La velocidad de las partículas, el ángulo de impacto y el tamaño medio de las partículas de abrasivo dan una medida de la energía cinética de las partículas que chocan.

Chorro de partículas abrasivas

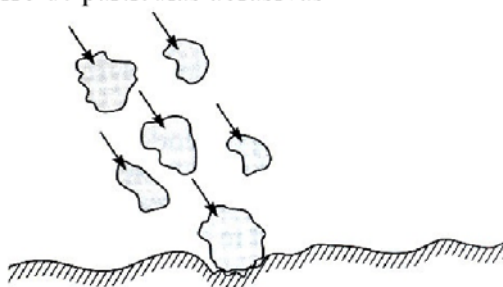


Figura 3.10 Esquema del desgaste por erosión.

Como en el caso del desgaste abrasivo, el desgaste erosivo ocurre por deformación plástica y fractura frágil, dependiendo del material que está siendo erosionado y de los parámetros de trabajo. Los materiales dúctiles experimentan desgaste por deformación plástica. En los materiales frágiles, en cambio, el material es eliminado por la formación e intersección de grietas que se difunden desde el punto de impacto de la partícula erosionada.

El desgaste por percusión se da por el impacto repetitivo de un cuerpo sólido, (martilleo). En la mayoría de las aplicaciones prácticas de maquinaria el impacto está asociado con deslizamiento, ejerciendo fuerzas con componentes normal y tangencial conocidas como impacto compuesto. El desgaste percusivo ocurre por mecanismos de desgaste híbridos los cuales combinan varios de los siguientes mecanismos: adhesivo, abrasivo, fatiga superficial, fractura y desgaste triboquímico.

3.1.3.5.- Desgaste químico

El desgaste químico o corrosivo ocurre cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo, la figura 3.11 ilustra este tipo de desgaste. En aire, el medio corrosivo más dominante es el oxígeno. Por tanto el desgaste químico en aire generalmente es llamado desgaste oxidativo. En la ausencia de deslizamiento los productos químicos de corrosión (es decir, óxidos) podrían formar una película que podría detener la corrosión, pero la acción por deslizamiento desgasta la película, así que el ataque químico puede continuar. De esta forma, el desgaste químico requiere ambas, la reacción química (corrosión) y el frotamiento.

En el desgaste triboquímico, la fricción modifica la cinética de las reacciones químicas de cuerpos en deslizamiento y con el medio gaseoso o líquido, hasta tal punto que ciertas reacciones químicas que solamente ocurren a alta temperatura pueden ocurrir a temperatura ambiente durante el deslizamiento.

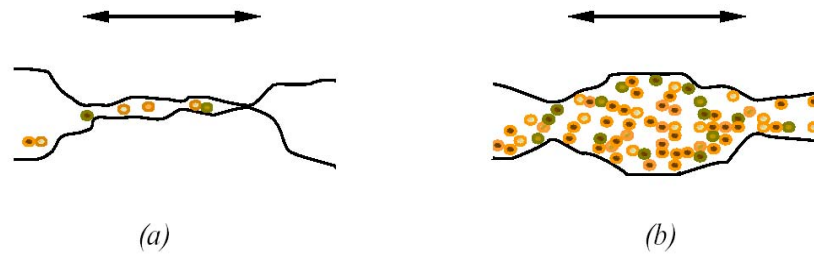


Figura 3.11- Ilustración del desgaste químico entre dos superficies en deslizamiento, (a) inicio del desgaste y (b) desgaste avanzado de las superficies.

3.1.3.6.- Desgaste por cavitación

La cavitación provoca la formación de pequeñas cavidades de vacío (burbujas) en un fluido sometido a grandes velocidades u ondas sónicas de gran energía. Este fenómeno erosiona el material debido a las grandes presiones transitorias durante el colapso de burbujas. La figura 3.12 muestra un esquema de este mecanismo. Este desgaste es más suave que la erosión y parece ser controlado por la resistencia a la fatiga de los materiales [5].

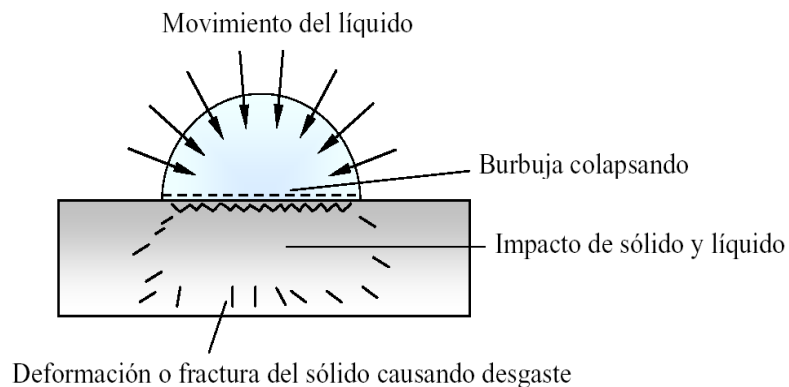


Figura 3.12- Esquema del mecanismo de desgaste por cavitación.

3.1.3.7.- Desgaste por vibraciones "fretting"

Este tipo de desgaste ocurre cuando hay un movimiento oscilatorio de baja amplitud en dirección tangencial entre superficies en contacto que están nominalmente en reposo (amplitud de oscilación desde nanómetros hasta unos pocos micrómetros) [6]. La ocurrencia de este tipo de desgaste es común en la mayoría de maquinaria que está sujeta a vibración durante su operación. Básicamente el desgaste por vibración es una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde la carga normal causa adhesión entre asperezas y el movimiento oscilatorio causa su rotura.

El desgaste por vibración más común está combinado con corrosión, en este caso el modo de desgaste es conocido como corrosión por vibración. Por ejemplo, en el caso de partículas de acero, las superficies frescas que resultan del desgaste son oxidadas a Fe_2O_3 , en forma de partículas finas de color rojizo, que son abrasivas. Debido al espacio cerrado entre las superficies y la pequeña amplitud del movimiento oscilatorio, las superficies nunca están fuera de contacto y por tanto hay poca oportunidad para que estos productos puedan escapar. Usualmente, una vibración externa causa el movimiento oscilatorio que a su vez genera desgaste abrasivo y oxidación, y así sucesivamente.

3.1.4. FRICCIÓN Y DESGASTE DE METALES

Los metales y aleaciones metálicas con superficies limpias en contacto bajo carga normal exhiben alta adhesión, como consecuencia se obtiene alta fricción y desgaste. El desgaste de superficies metálicas limpias puede ser muy alto en vacío. La más ligera contaminación puede mitigar el contacto o formar películas químicas las cuales reducen la adhesión, resultando en la reducción de la fricción y el desgaste. En el caso de los metales blandos, como In, Pb, y Sn, el área de contacto es grande, aún a bajas cargas, resultando un alto desgaste. Los metales duros como Co, Mo y Cr exhiben baja fricción y desgaste. En general, el desgaste para las aleaciones tiende a ser más bajo que para los metales puros.

3.1.5. FRICCIÓN Y DESGASTE DE MATERIALES CERÁMICOS

Los cerámicos exhiben alta resistencia mecánica, pierden poca resistencia mecánica y no se oxidan fácilmente a temperaturas elevadas y son resistentes a ambientes corrosivos; por tanto, los pares cerámicos son comúnmente usados en aplicaciones ambientales extremas, así como para altas cargas, para altas velocidades, para altas temperaturas y para ambientes corrosivos. Bajo ambientes limpios, los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de pares cerámicos no alcanzan los valores muy altos observados en metales limpios, especialmente en ultra alto vacío o en ausencia de oxígeno.

3.1.6. TASA DE DESGASTE

Para propósitos de diseño y desarrollo de materiales es necesario tener algún parámetro cuantitativo universal para el desgaste. Usar el volumen de material desgastado no es útil ni ilustrativo debido a las diferencias en las condiciones de ensayo usadas, por tanto a partir de la ecuación 3.10 se formula la tasa de desgaste K

como el valor más práctico y general de la tasa de desgaste, dada por la siguiente expresión

$$K = \frac{V}{W \cdot x} \tag{3.12}$$

cuando se cumple la expresión 3.10, la tasa de desgaste K representa el valor de la constante k dividido por la dureza H , sus unidades son: m^3/Nm .

Para medir la tasa de desgaste por deslizamiento sin lubricación se puede utilizar el sistema de medida *pin-on-disk* o de bola sobre disco con una disposición igual a la que se utiliza para la medida del coeficiente de fricción.

La tasa de desgaste generalmente no es estrictamente constante, comúnmente es una función compleja del tiempo. La tasa de desgaste puede iniciar baja y después crecer o viceversa. Después de una cierta duración (tiempo de ajuste inicial, “initial setting time”), la tasa de desgaste permanece constante por un largo período y no cambia si no se produce una transición desde un mecanismo a otro durante la ensayo. El desgaste durante el tiempo de ajuste inicial depende de la estructura del material, de las propiedades y de las condiciones superficiales así como acabado superficial y la naturaleza de las películas presentes. Durante este período de transición, la rugosidad superficial se modifica a una condición de estado estable por deformación plástica y se eliminan las películas superficiales.

La tabla 3.3 muestra ejemplos de tasas de desgaste de recubrimientos duros comunes medidas en deslizamiento sin lubricación, en condiciones ambientales de temperatura y humedad [7].

| Materiales en contacto | Tasa de desgaste ($\times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$) |
|--------------------------------------|--|
| TiN (CVD) | 0,20 |
| TiN (PVD) | 0,5-5 ; 0,2-2 |
| TiC (CVD) | 1,5; 3; 5; 2; 2-7 |
| SiC (CVD) | 0,5-0,7 |
| Al ₂ O ₃ (CVD) | 0,36-0,5 |
| CdO (Sputtering) | 0,10 |
| a-C (Plasma arc-discharge PVD) | 0,07 |
| DLC (Glow discharge PVD) | 2; 0,5 |
| a-C:H (r.f. plasma) | 0,16 |
| TiAlN (Ion plating) | 0,30 |
| TiBN (Sputtering) | 0,80 |

**Se indican diferentes tasas medidas con recubrimientos obtenidos con diferentes métodos de depósito.*

Tabla 3.3- Ejemplos de tasas de desgaste en recubrimientos duros.

3.2. MATERIALES RESISTENTES AL DESGASTE ABRASIVO

3.2.1. ALÚMINA

La alúmina α es un óxido cerámico de gran resistencia al desgaste abrasivo, químicamente inerte y estable a altas temperaturas. Las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de proyección térmica provocan su transformación en fases γ y δ , inestables. Estas fases evolucionan hacia otras de mayor estabilidad durante su puesta en servicio a alta temperatura, provocando cambios de volumen que pueden resultar en la formación de microgrietas en el recubrimiento y fallo prematuro [8].

Su elevada temperatura de fusión hace que el único método de proyección térmica indicado para este material sea la proyección por plasma. Mediante esta técnica se alcanzan temperaturas suficientes para fundir las partículas de alúmina, obteniendo así recubrimientos compactos. La porosidad de dichos recubrimientos se sitúa entre el 2 y el 8% en volumen [9]. Se ha demostrado que los recubrimientos con un menor contenido en porosidad mejoran sus características a alta temperatura y al desgaste, por lo que se ha recurrido a distintos métodos para reducirla. Uno de ellos es la refusión del recubrimiento mediante la aplicación de un haz láser en la superficie, llegando prácticamente a eliminar totalmente la porosidad. Otra forma de conseguir minimizar la porosidad es la mezcla con materiales de menor punto de fusión, entre los que hay que destacar al óxido de titanio (TiO_2). En este sentido, el TiO_2 mejora la plasticidad del recubrimiento, pero reduce su resistencia a altas temperaturas y al desgaste [10].

3.2.2. ZIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ)

La zirconia estabilizada con itria es uno de los materiales más utilizados como barrera térmica de altas prestaciones, como por ejemplo en motores diesel o turbinas de gas.

Uno de los mayores inconvenientes de este material es la limitación en cuanto a su temperatura de servicio en continuo, ya que por encima de 1200°C se producen cambios de fase que dan lugar a la aparición de grietas en los recubrimientos [11].

3.2.3. SISTEMA ALÚMINA/TITANIA

Los recubrimientos de alúmina y sus modificaciones con titania son convencionalmente empleados por su dureza, resistencia química y sus características de resistencia al desgaste abrasivo [12].

Los procesos de proyección térmica comúnmente usados para proyectar recubrimientos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ son spray llama (OF), plasma al aire (PSA) y oxifuel de alta velocidad (HVOF) [13]. La técnica de proyección de alúmina/titania por spray llama (OF) tiene desventajas respecto a las técnicas PSA y HVOF, en cuanto que las estructuras obtenidas son de mayor tamaño de grano, tienen mayor tamaño de grietas y porosidad. Por otro lado, esta técnica posee la ventaja de ser más económica, fácil manejo y mayor adaptabilidad a los procesos de fabricación en series cortas o de recuperación de piezas desgastadas.

Los recubrimientos base alúmina/titania actualmente utilizados en la industria combinan las propiedades de ambos componentes; la mayor dureza de alúmina le confiere una mayor resistencia al desgaste abrasivo aunque aumenta su porosidad superficial perjudicando así su resistencia a corrosión a altas temperaturas. Por otra parte el contenido en titania disminuye la porosidad de las capas depositadas pero su menor dureza implica una menor resistencia al desgaste abrasivo [8].

3.2.4. SISTEMA WC/Co

El sistema WC/Co es ampliamente utilizado en aplicaciones que requieren alta resistencia al desgaste a temperaturas de hasta 500°C , ya que a temperaturas superiores tiene lugar la formación de fases frágiles que reducen su resistencia y la integridad del recubrimiento. La composición química, el tamaño de partícula y la correcta selección de los parámetros de proyección son especialmente importantes para el correcto comportamiento de estos composites. En estos materiales, el cobalto actúa como matriz, aportando ductilidad al sistema, mientras que los carburos mejoran la resistencia a alta temperatura y al desgaste [14].

Para obtener una superficie homogénea, con buen acabado superficial y exenta de porosidad, debe utilizarse como técnica de proyección el plasma o el HVOF.

3.3. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS

Tal y como se ha explicado en el capítulo anterior, la influencia de los elementos reactivos en las propiedades de los recubrimientos todavía no está totalmente clara. La mayor parte de las investigaciones sobre sus efectos se han realizado en el ámbito de la búsqueda de mejoras en la resistencia a oxidación a alta temperatura de estos recubrimientos.

Algunas de estas características específicas que aportan los elementos reactivos también implican una mejora en el comportamiento frente al desgaste. El desprendimiento de los recubrimientos es un problema grave, especialmente para la mayoría de componentes que trabajan a alta temperatura con pequeñas tolerancias, donde la pérdida de material debido al desconchado originará desgaste por vibraciones, así como partículas de desgaste que pueden reducir la vida del componente. En este sentido la presencia de los elementos reactivos actúa de diversas formas:

- Disminuye la acumulación de vacantes en la interfase, mejorando así la adherencia.
- Formación de puntos de anclaje mecánico (pegs) entre el recubrimiento y el sustrato.
- Cambios en el mecanismo de formación de las capas de recubrimiento. Se ha demostrado que la presencia de estos elementos modifican el mecanismo de crecimiento de difusión hacia el exterior del aluminio a movimiento hacia el interior del oxígeno, consiguiendo una mejor adherencia.
- Elimina las impurezas de la interfase recubrimiento/sustrato con segregación del azufre en borde de grano. Esto es conocido como *efecto sulfuro*.

Otra perspectiva puede obtenerse analizando la influencia de los elementos reactivos en las características morfológicas y las propiedades mecánicas del propio recubrimiento y la relación de éstas con la resistencia al desgaste. Estos estudios son todavía muy escasos, pero han obtenido correlaciones muy interesantes. Así, los elementos activos pueden favorecer la nucleación de alúmina y consecuentemente reducir el contenido en aluminio necesario para formar recubrimientos protectores, debido a su alta dureza y debido a su influencia en los fenómenos de transporte iónico a través del recubrimiento, favorecen la formación de estas capas protectoras en la superficie del mismo. También pueden modificar la morfología y microestructura del recubrimiento de otra manera, ya que las partículas de óxidos de elementos activos en

la superficie de la aleación actúan como lugares para la nucleación heterogénea para los óxidos iniciales, reduciendo el espacio lateral entre núcleos [14], y consecuentemente el tamaño de grano del recubrimiento, figura 3.13. Estas estructuras ayudan al alivio de tensiones, provocan una reducción en los esfuerzos de compresión en la capa formada y una mejora en su tenacidad a la fractura.

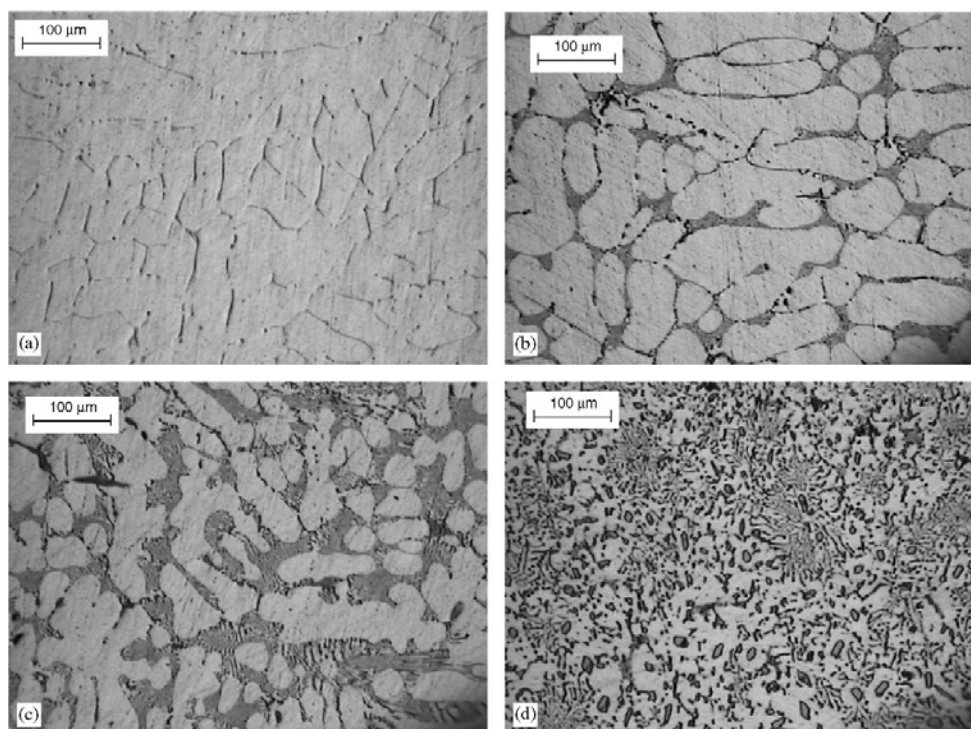
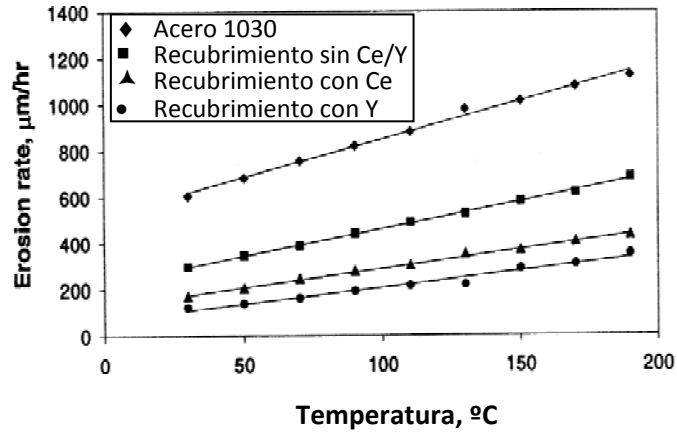
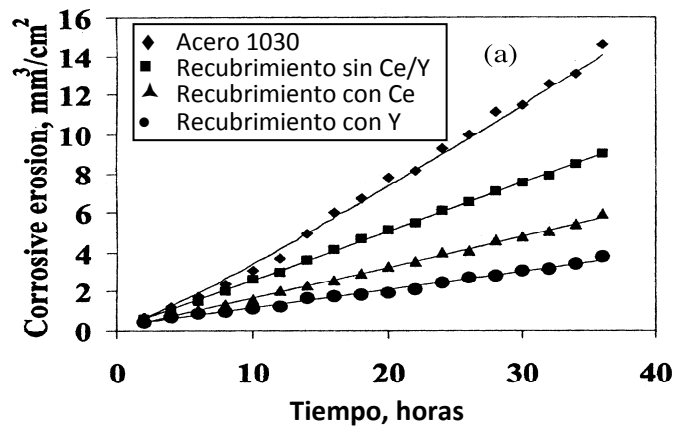


Figura 3.13. Reducción del tamaño de grano por adición de elementos reactivos

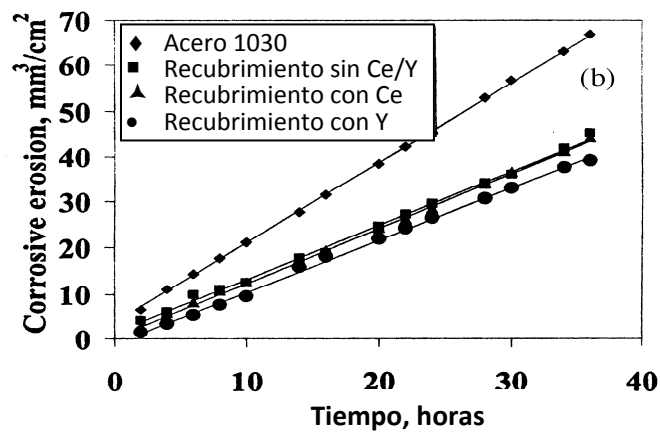
Estos cambios en la microestructura se traducen también en un aumento de la dureza de los recubrimientos, que llega a duplicar los valores iniciales para algunas aleaciones, así como una mejora en el comportamiento en ensayos de *scratch* y nanoindentación. Ensayos de desgaste realizados también ponen de manifiesto esta mejora, tanto en seco como en ambientes corrosivos y también a temperaturas superiores a la ambiental, figura 3.14.



a)



b)



c)

Figura 3.15. Comportamiento frente al deterioro mecánico de diferentes sistemas: acero 1030 desnudo y con recubrimientos con y sin elementos reactivos (Ce, Y)

3.4. REFERENCIAS

1. Amontons, G. (1699), "De la Résistance Causée dans les Machines", Mémoires de l'Académie Royale, A, 257-282.
2. Bhushan, B. and Gupta, B.K. (1997), Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments, McGraw-Hill, New York (1991); Reprinted with corrections, Krieger Publishing Co., Malabar, Florida
3. F.P. Bowden and D. Tabor, The friction and lubrication of solids. Oxford: Clarendon Press, 1950-1964 vol.III.
4. Archard, J.F., Contact and rubbing of flat surfaces. Journal of Applied Physics. Vol 24, nº8, 1953, p.981-988.
5. Stachowiak, G. W., and A. W. Batchelor (2005). Engineering Tribology. Burlington, Elsevier Butterworth-Heinemann
6. Bhushan, B., Davis, R. E., and Gordon, M. 1985a. Metallurgical re-examination of wear modes. I: Erosive, electrical arcing and fretting. *Thin Solid Films*. 123:93-112.
7. Maryory Astrid Gómez Botero, Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. *Tesis Doctoral* (2005)
8. Kudama A. Habib, J. J. Saura, C. Ferrer, M. S. Darma, E. Giménez, L. Cabedo, Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior, *Surface and Coatings Technology*. 201, 1436-1443 (2006).
9. K. Niemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä, Properties of alumina-based coatings deposited by plasma spray and detonation gun spray processes, *Journal of Thermal Spray Technology*. 3, 199-203 (1994)
10. Józef Iwaszko, Surface remelting treatment of plasma-sprayed Al₂O₃+13wt.% TiO₂ coatings, *Surface and Coatings Technology*. 201, 3443-3451 (2006)
11. W. A. Nelson, R. M. Orenstein, TBC experience in land-based gas turbines, *Journal of Thermal Spray Technology*. 6, 176-180 (1997)
12. B. H. Kear, Z. Kalman, R. K. Sadangi, G. Skandan, J. Colaizzi, W. E. Mayo, Plasma-Sprayed Nanostructured Al₂O₃/TiO₂ Powders and Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*. 9, 483-487 (2000)
13. Liu Y., Fischer T.E., Dent A. Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings- microstructure, mechanical properties and abrasion behavior, *Surface and Coatings Technology*. 167, 68-76 (2003)
14. Y. Zhang, J. Li, J. Huang, C. Ding, Mechanical and tribological properties of plasma-sprayed Cr₃C₂-NiCr, WC-Co, and Cr₂O₃ coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*. 7, 242-246 (1998)

15. S. Chevalier, G. Bonnet, J. P. Larpin, J. C. Colson, The combined effect of refractory coatings containing reactive elements on high temperature oxidation behavior of chromia-forming alloys, Corrosion Science. 45, 1661-1673 (2003)

CAPÍTULO 4: MATERIALES, TÉCNICAS DE APLICACIÓN Y ENSAYOS PARA SU CARACTERIZACIÓN

4.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

4.1.1. ACERO F-1110

Se ha utilizado un acero al carbono para la fabricación de las probetas, tanto para las destinadas a realizar ensayos de resistencia a oxidación a alta temperatura como las probetas para los de desgaste abrasivo “pin-on-disk”. Este material ha sido laminado en frío hasta un espesor de 1.5 mm y suministrado en estado de recocido.

La composición porcentual en peso de dicho acero se detalla en la tabla 4.1.

| C | Mn | P | S |
|----------|-----------|----------|----------|
| 0,11 | 0,35 | 0,02 | 0,08 |

TABLA 4.1. Composición en %peso del acero AISI 1110

La tabla 4.2 muestra alguna de sus principales propiedades.

| Módulo de Young (Gpa) | Densidad (gr/cm³) |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 190 | 7,90 |

TABLA 4.2. Propiedades generales del acero AISI 1110

La elección de este material se debe a que se trata de un material muy económico y susceptible de mejora, tanto en sus propiedades mecánicas como de resistencia a oxidación.

4.1.2. SUPERALEACIÓN NiCrAlY

Uno de los materiales utilizados en el sistema NiCrAlY/Al₂O₃, utilizado para los recubrimientos, y que actuará como matriz es una superaleación base níquel. Tal y como se ha dicho anteriormente, la cantidad optimizada de este componente en el recubrimiento es del 60% en peso. El polvo de esta superaleación ha sido fabricado por Praxair, mediante la técnica de atomizado. El tamaño de partícula es menor a 45 μm (-325 mesh), valor que indica el tamaño de malla a través de la cual se criba el material. Posee una densidad de 3.8 g/cm³ y su composición química se refleja en la tabla 4.3.

| Ni | Cr | Al | Y |
|-----------|-----------|-----------|----------|
| 63 | 22 | 10 | 1 |

Tabla 4.3. Composición en %peso de la superaleación NiCrAlY

La morfología del polvo de superaleación se ha analizado mediante SEM y se muestra en la figura 4.1.

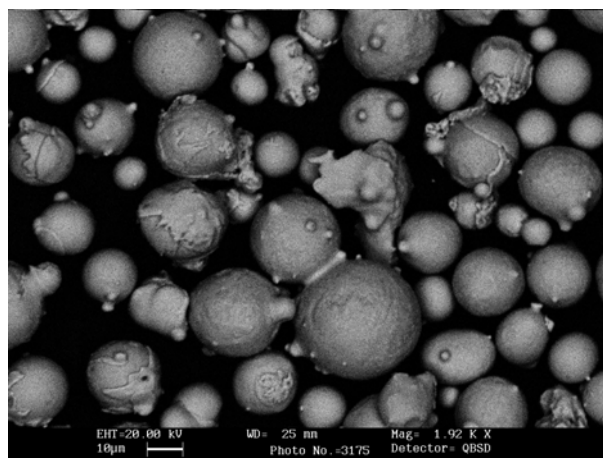


FIGURA 4.1. Micrografía SEM de los polvos de aleación NiCrAlY

4.1.3. ALÚMINA

La alúmina alfa es el material de refuerzo, que se encuentra en menor proporción en los recubrimientos (40% en peso). Debido a sus elevadas propiedades mecánicas y de resistencia térmica se espera suponga una mejora en el comportamiento, bien a desgaste, a oxidación a alta temperatura o a los dos.

La tabla 4.4 muestra algunas de sus propiedades.

| | |
|---|------|
| Densidad (g/cm ³) | 3,72 |
| Resistencia a compresión (MPa) | 2100 |
| Resistencia a flexión (MPa) | 345 |
| Dureza (Kg/mm ²) | 1100 |
| Tenacidad a la fractura K _{IC} (MPa·m ^{1/2}) | 3.5 |
| Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ /°C) | 8,2 |

Tabla 4.4. Propiedades generales de la alúmina alfa

En este trabajo se va a analizar la influencia del tamaño de partícula del refuerzo en estas propiedades, por lo que se utilizará alúmina micrométrica así como nanoestructurada, detallándose a continuación las características más relevantes de cada una de ellas.

4.1.3.1. Alúmina micrométrica

El polvo de alúmina alfa micrométrico ha sido fabricado por Praxair, mediante la técnica de sinterización, su densidad es de 1.1 g/cm^3 y su grado de pureza es del 99%. Al igual que en el caso de la superaleación, el tamaño de partícula es menor a $45 \mu\text{m}$ (-325 mesh).

La morfología del polvo de alúmina se ha analizado mediante SEM y se muestra en la figura 4.2.

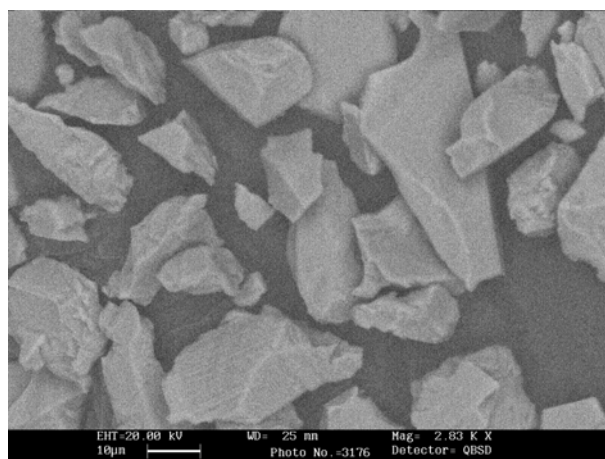


FIGURA 4.2. Micrografía SEM de los polvos de alúmina micrométrica

4.1.3.2. Alúmina nanoestructurada

El polvo de alúmina alfa nanoestructurado ha sido fabricado por Advanced Materials, siendo su densidad es de 3.97 g/cm^3 y su grado de pureza es del 99,85%. El tamaño medio de partícula es de 40 nm y para su proyección térmica ha sido aglomerado mediante la técnica de *spray drying*.

La morfología del polvo de alúmina se ha analizado mediante SEM y se muestra en la figura 4.3.

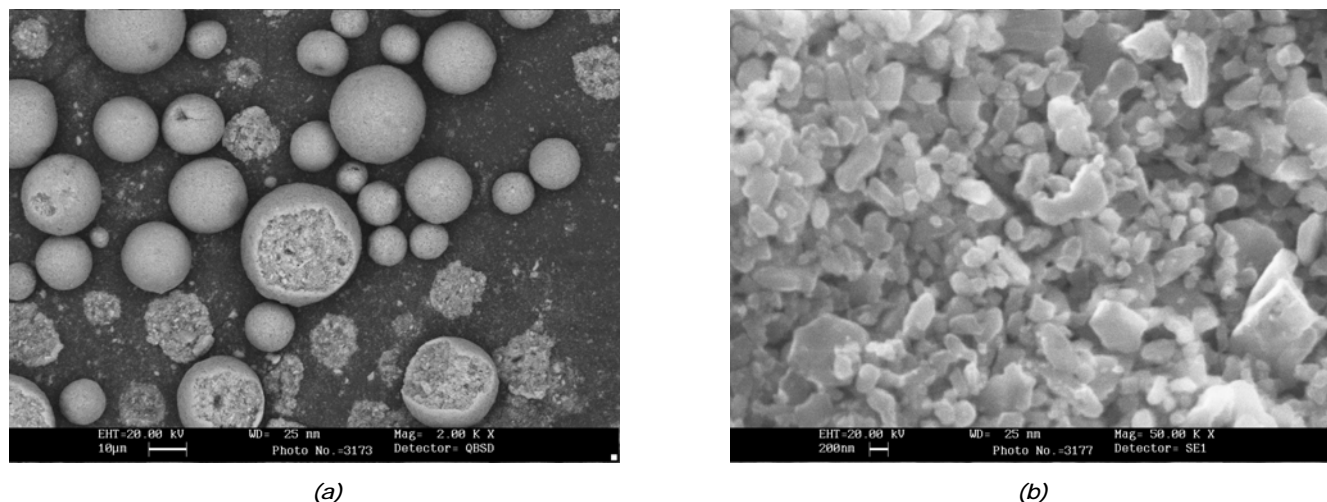


FIGURA 4.3 Micrografía SEM de los polvos de alúmina nanométrica. (a) morfología de los aglomerados y (b) partículas nanométricas

4.1.4. ELEMENTOS REACTIVOS

Los elementos reactivos utilizados en la tesis fueron suministrados por Sigma-Aldrich con las características que se indican para cada uno de ellos. Debido a su alta reactividad e inestabilidad no han sido sometidos a estudio mediante SEM ni XRD.

4.1.3.1. Hafnio

Presenta un grado de pureza del 99.5%, siendo suministrado en una disolución alcohólica que se evaporó a 120° C para obtener el polvo. Su tamaño de grano es $\leq 45 \mu\text{m}$ (-325 mesh).

4.1.3.2. Cerio

Su pureza es también del 99.5%, siendo suministrado en una disolución alcohólica que se evaporó a 120° C para obtener el polvo. Su tamaño de grano es $\leq 420 \mu\text{m}$ (-40 mesh).

4.1.4.3. Tántalo

Con un 99.9% de pureza, el tántalo se encuentra en forma de polvo, con un tamaño de partículas de $45 \mu\text{m}$ (-325 mesh).

4.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Dado que la presente tesis abarca el análisis del deterioro químico y mecánico de los materiales seleccionados, será necesaria la preparación de dos tipos de probetas: aquellas que se van a ensayar para evaluar la resistencia a oxidación a alta temperatura y las que permitirán evaluar su resistencia al desgaste abrasivo.

4.2.1. OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

4.2.1.1. Corte

Las probetas de acero AISI 1110 fueron cortadas mediante láser en la empresa ACSYR, para evitar en la medida de lo posible el endurecimiento por deformación provocado mediante el corte con otras herramientas, como por ejemplo la cizalla. La geometría de las probetas queda definida en la figura 4.4.

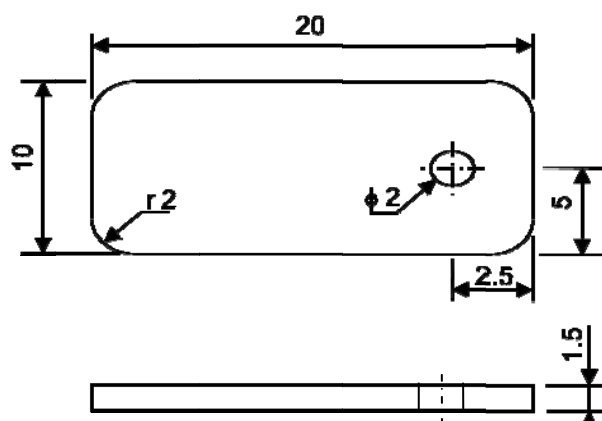


FIGURA 4.4. Croquis de las muestras de oxidación a alta temperatura (cotas en mm.)

El orificio de 2 mm en la zona superior de la probeta se realiza para poder colgar la muestra en el termogravímetro. Así mismo, se realizó un diseño de cantos redondeados para una mejor adherencia con el recubrimiento. Las aristas rectas superiores e inferiores se desbastaron mediante disco abrasivo de SiC #240, para conseguir el mismo objetivo.

4.2.1.2. Granallado

El granallado o chorreado es una técnica utilizada para conseguir la rugosidad superficial necesaria y conseguir una correcta adherencia del recubrimiento al sustrato. Consiste en hacer impactar partículas de elevada dureza sobre la muestra, provocando su deformación plástica y el arranque de material superficial. Dado que las probetas van a ser recubiertas por todas sus caras, habrá que realizar esta operación en las seis caras del prisma de sección rectangular descrito para los ensayos de oxidación a alta

temperatura. El tamaño de grano del abrasivo depende del espesor de la pieza a tratar, siendo necesario utilizar partículas finas para piezas de bajo espesor, como es el caso. El efecto producido es una superficie con una rugosidad pequeña que da lugar a recubrimientos también más lisos.

Además de conseguir la necesaria morfología superficial para asegurar un buen enganche entre recubrimiento y sustrato, al tratarse éste último de acero al carbono, también se obtiene una superficie libre de oxidación.

Para este trabajo se utilizó una chorreadora *MEGA 4* fabricada por *Abrasivos y maquinaria, S.A.* mostrada en la figura 4.5.



Figura 4.5. Chorreadora MEGA 4

Los parámetros del proceso se resumen en la tabla 4.5.

| | |
|---|------------------|
| Abrasivo | Corindón angular |
| Tamaño partículas (micras) | 500-700 |
| Presión aire (Kg/cm²) | 6 |
| Distancia boquilla-pieza (cm) | 5 |
| Tiempo de granallado (seg.) | 60 |

Tabla 4.5. Parámetros utilizados en el proceso de granallado

4.2.1.3. Limpieza y desengrase

La limpieza de las muestras, tanto de partículas procedentes de la etapa de granallado anterior como de restos de grasa o suciedad acumulados en las cavidades formadas, se lleva a cabo mediante la técnica de *ultrasonidos*. La limpieza por

ultrasonidos es el resultado de introducir ondas de ultrasonido en el agua, a través de una serie de transductores. Estas ondas se transmiten por todo el tanque de limpieza, produciendo una serie de implosiones dentro del agua, un fenómeno conocido como cavitación.

Esta técnica consigue una limpieza uniforme en las piezas, incluso orificios y conductos internos en el contacto con el agua, difíciles de limpiar por métodos tradicionales. Algunos de sus beneficios son la calidad de limpieza microscópica y el ahorro de tiempo (aproximadamente de un 80% en comparación con un sistema tradicional).

El equipo de limpieza por ultrasonidos es el modelo *Branson 2210* (figura 4.6). Las muestras son introducidas en un recipiente de vidrio que contiene acetona, para un correcto desengrase adicional, durante un tiempo de 5 minutos.



Figura 4.6. Limpiadora mediante ultrasonidos Branson 2210

4.2.1.4. Mezclado de polvos

El mezclado de los polvos de los recubrimientos se realiza en una mezcladora rotatoria de la marca WAB, modelo *Turbula* (figura 4.7a), que utiliza la cinemática de inversión para el mezclado. Esto permite una mezcla intensa, rápida y muy suave, sin segregación debido a un movimiento tridimensional (principio de Paul Schatz), que combina un movimiento en forma de ocho con rotación y coloca las sustancias en un movimiento rítmico y pulsante.

Esta técnica permite la mezcla de componentes de diferente densidad, forma, tamaño de partícula y concentración y es mucho más fiable que las utilizadas para

mezcladores cilíndricos, mezcladores en V, mezcladoras de doble cono o mezcladores de cinta, los cuales tienen zonas de segregación y tiempos de mezclado y limpieza más largos.

Para el mezclado de los materiales utilizados en la presente tesis, las muestras son introducidas en un recipiente de plástico cerrado, durante un tiempo de 24 horas a una velocidad de rotación del motor de 300 r.p.m, para la obtención de una mezcla homogénea (figura 4.7b).

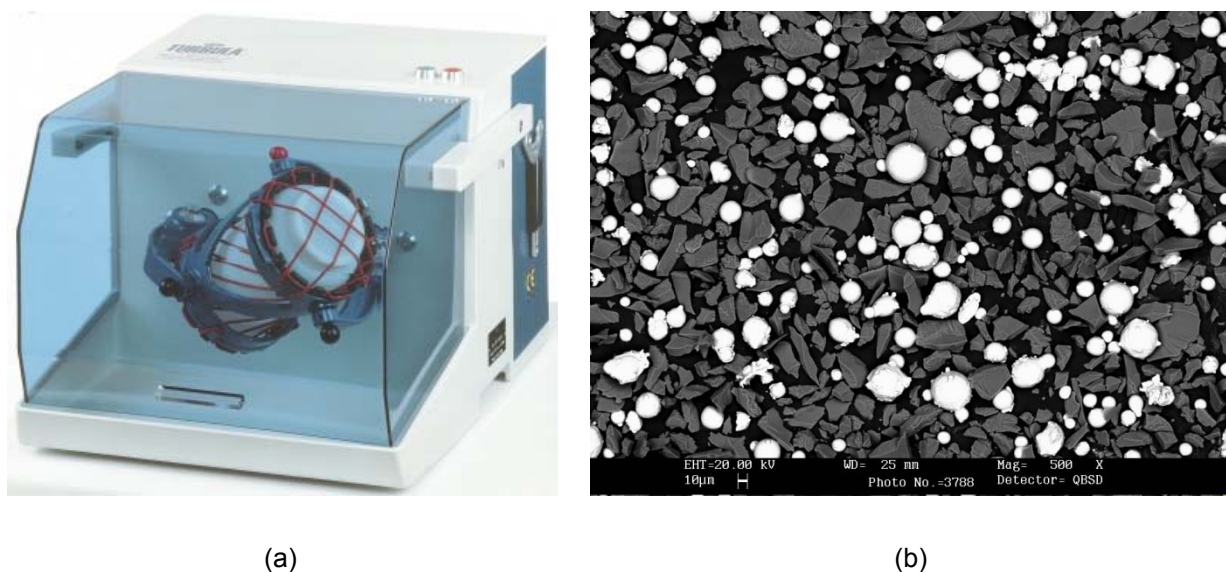


Figura 4.7. (a) Mezcladora rotatoria Turbula y (b) Micrografía SEM de la mezcla NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt.%)

4.2.1.5. Proyección térmica

4.2.1.5.1. Pistola de proyección térmica

Como ya se ha dicho con anterioridad, la técnica de proyección térmica empleada en este trabajo es la de oxifuel. Más concretamente se ha utilizado una pistola comercial modelo *Castodyn DS 8000* (figura 4.8), fabricada por *Castolin Eutectic*, S.A.

Existen varias razones para seleccionar dicha técnica; la naturaleza compuesta de los materiales proyectados, con muy distintas propiedades descarta el uso del plasma por las altas temperaturas desarrolladas que, si bien permiten la fusión de las partículas cerámicas provocarían el “quemado” de la superaleación. Además, la facilidad de utilización de esta pistola y la economía del proceso aconsejan, en mi opinión, su uso.

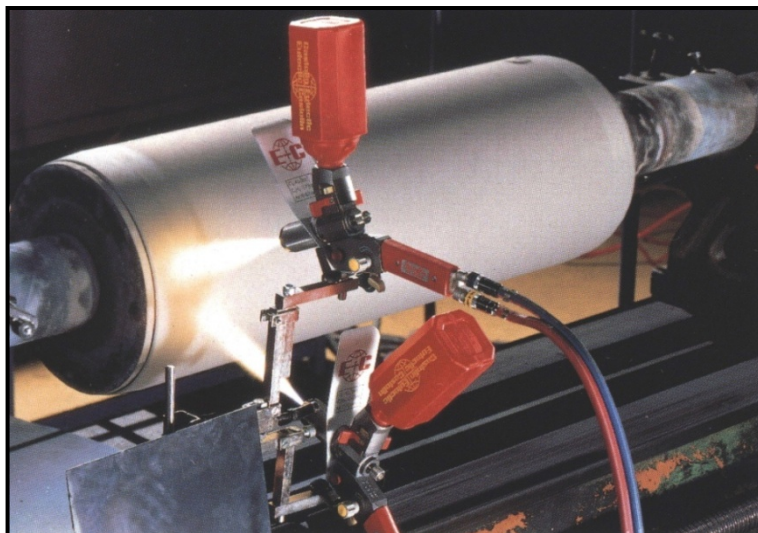


Figura 4.8. Pistola de proyección térmica oxifuel (vista general)

La figura 4.9. muestra una vista general de la pistola y el detalle de sus componentes.

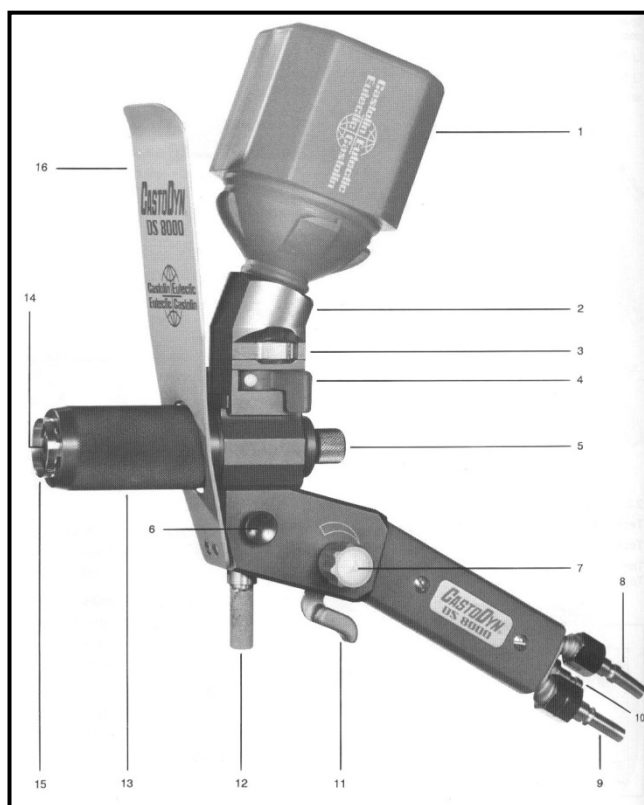


Figura 4.9. Elementos principales de la pistola de proyección térmica oxifuel

1. Tolva de alimentación de polvos.
2. Acoplamiento para la alimentación del polvo.
3. Diafragma de control de flujo de polvo (6 posiciones).
4. Obturador. Permite el montaje/desmontaje de la tolva contenedora del polvo.
5. Inyector de polvo. Determina la velocidad de flujo del gas de transporte del polvo.

6. Válvula de aire comprimido.
7. Válvula de acetileno. Permite ajustar el flujo de acetileno para obtener el tipo de llama deseada (oxidante, carburante o neutra).
8. Conector de oxígeno.
9. Conector de acetileno.
10. Conector de aire comprimido.
11. Válvula de desconexión rápida de oxígeno y acetileno.
12. Perno de sujeción.
13. Cubierta de la boquilla.
14. Boquilla de la llama. Sirve para introducir el polvo en la llama.
15. Boquilla de inyección de aire comprimido.
16. Escudo térmico.

En esta pistola, la fuente de calor es una llama oxiacetilénica en la que se introduce el material a depositar en forma de polvo que, conducido por un flujo de aire a presión, impacta sobre la muestra y forma el recubrimiento (figura 4.10.). El aporte térmico se puede controlar mediante una válvula giratoria que regula el flujo de acetileno, haciendo la llama más oxidante o carburante. Para cortar el paso de los gases y apagar el equipo, se dispone de una palanca de cierre rápido, como puede verse en la figura 4.11.

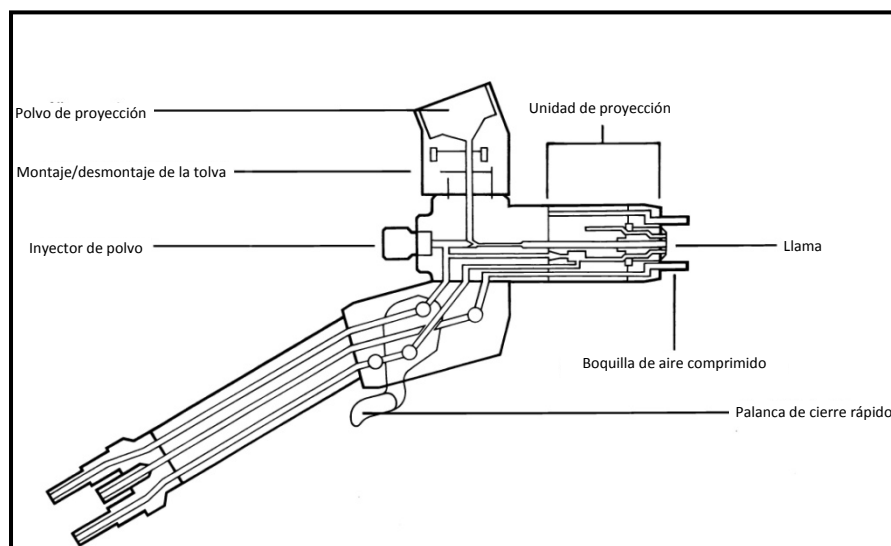


Figura 4.10. Esquema de la pistola de proyección térmica oxifuel

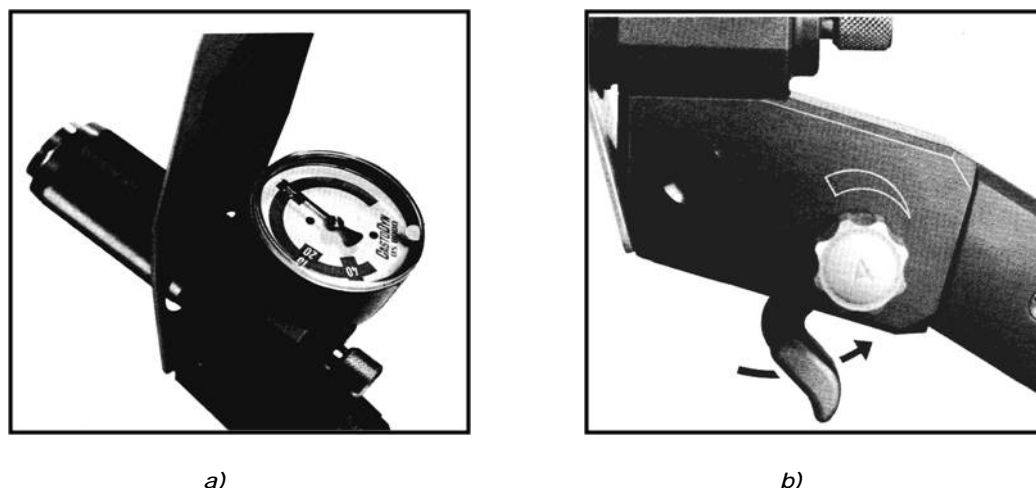


Figura 4.11. (a) Control del caudal de gases y (b) palanca de cierre rápido

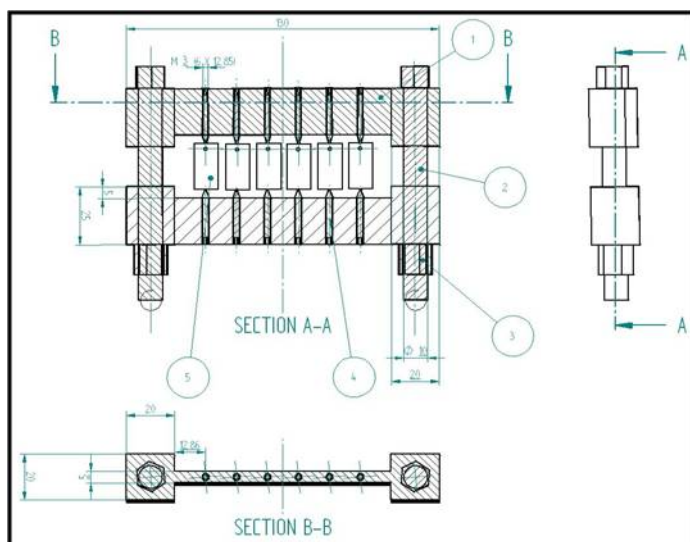
La calidad de los recubrimientos se puede determinar mediante factores tales como su adherencia al sustrato, homogeneidad, ausencia de porosidad, rugosidad superficial, etc. Para optimizar el comportamiento de los componentes proyectados térmicamente y obtener la necesaria repetitividad en el proceso, es necesario tener un control exhaustivo sobre los parámetros de proyección. La tabla 4.6 resume los valores utilizados para cada tipo de recubrimiento.

| Tipo probeta | Velocidad pistola (mm/seg) | Velocidad torno (rpm) | Nº de pasadas de proyección (caras frontales) | Nº de pasadas de proyección (caras laterales) | Flujo del polvo (g/min) | Distancia de proyección (mm) | Presión de acetileno (bar) | Presión de oxígeno (bar) | Presión de aire (bar) | Tipo de llama |
|--------------------|----------------------------|-----------------------|---|---|-------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------|
| TGA (micrométrica) | 67.5 | - | 6 | 4 | 2 | 105 | 0.7 | 4 | 3,5 | Neutra |
| TGA (nanométrica) | | - | 2 | 2 | 2 | 95 | 0.7 | 4 | 3,5 | Neutra |
| Pin-on-disk | - | | - | - | 2 | - | 0.7 | 4 | 3,5 | Neutra |

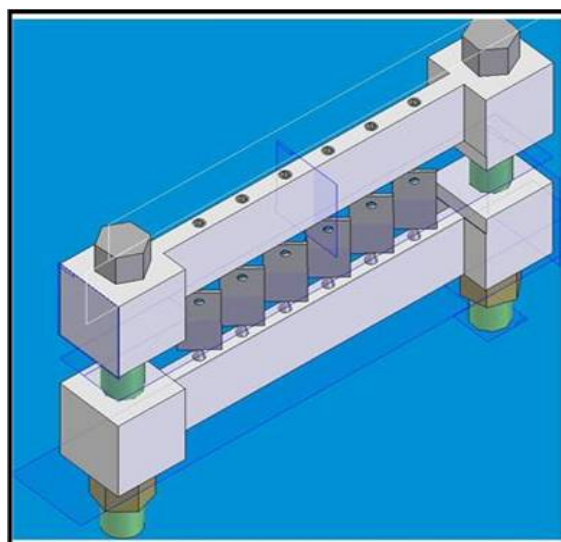
Tabla 4.6. Parámetros de proyección térmica oxifuel

4.2.1.5.2. Portamuestras

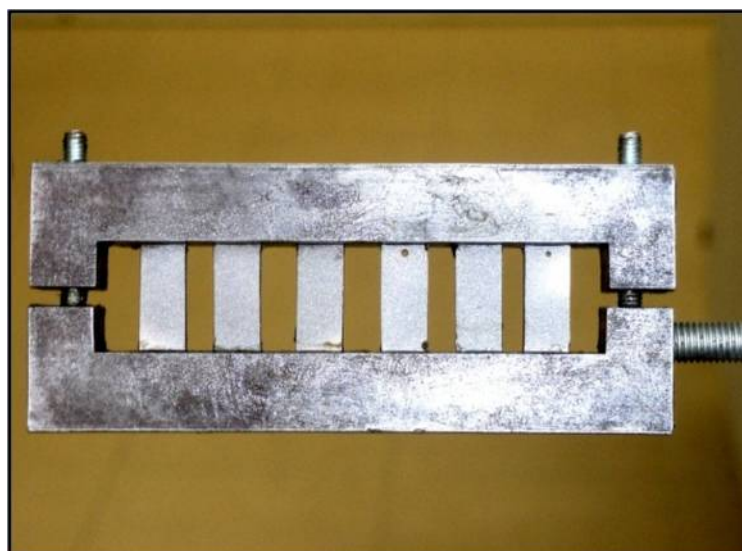
Dadas las reducidas dimensiones de las muestras y las características del proceso de proyección, se requiere de elementos auxiliares que aseguren la correcta sujeción de las mismas y permitan recubrir todas sus caras. Para ello se ha diseñado y fabricado un utillaje como el que se muestra en la figura 4.12. Este utillaje permite la proyección de hasta seis muestras simultáneamente, así como una rotación de 360° a lo largo de su eje longitudinal. La doble posición que permite para colocar las probetas, vertical y horizontalmente, hace posible la proyección en todas sus caras.



a)



b)



c)

Figura 4.12. Utillaje de sujeción de muestras para proyección térmica

4.2.1.6. Desbaste y pulido

Los recubrimientos proyectados térmicamente deben ser pulidos previamente al ensayo de oxidación a alta temperatura, debido a que para el cálculo de la constante de oxidación la superficie del material expuesto debe ser conocida y, por tanto la única manera es eliminar en la medida de lo posible la rugosidad generada durante el proceso de proyección. Además, una excesiva rugosidad del recubrimiento podría actuar como concentración de tensiones durante el servicio del componente, reduciendo así su tenacidad a la fractura.

La primera etapa de acabado corresponde al desbaste, utilizándose en esta aplicación cuatro desbastadoras *Metaserv 2000* de la marca *Buehler* (figura 4.13), con abrasivos de SiC de las siguientes granulometrías: 240, 400, 800 y 1200 respectivamente. Estos números corresponden a los granos de abrasivo por mm², de modo que el desbaste comienza con los abrasivos de mayor tamaño y concluye con los más finos, como es lógico.



Figura 4.13. Desbastadora Metaserv 2000

La velocidad de rotación de los discos abrasivos es de 150 r.p.m. y se utilizó agua de red para la refrigeración.

El pulido tiene la función de eliminar la deformación inducida durante la etapa anterior de desbaste, a la vez que conseguir reducir la rugosidad superficial hasta niveles mínimos tolerados. Esta operación se llevó a cabo en tres etapas mediante pulidoras, también de la marca Buehler (figura 4.14), con abrasivos de pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm respectivamente y refrigeración de aceite. La velocidad de giro del disco utilizada fue de 200 r.p.m.



Figura 4.14. Pulidora Metaserv

4.2.1.7. Tratamiento térmico

Se ha demostrado en trabajos anteriores la obtención de mejoras en recubrimientos proyectados térmicamente mediante la aplicación de tratamientos térmicos, tal como se observa en la figura 4.15 [1-3].

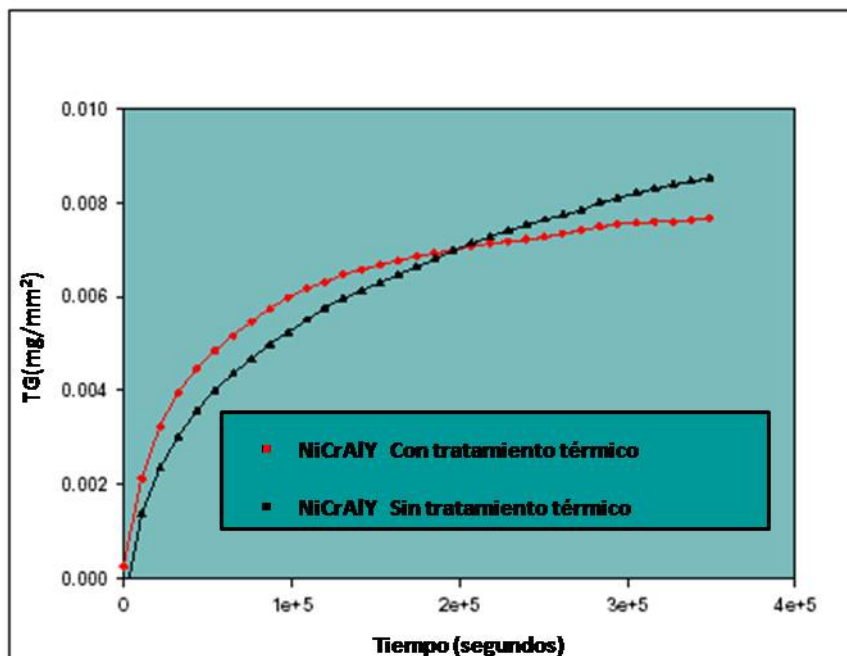


Figura 4.15. Comportamiento a oxidación isotérmica del sistema con recubrimiento NiCrAlY.
 $T^{\circ}=900^{\circ}\text{C}$ durante 100 horas

Tras pesar las muestras, estas se sometieron a un tratamiento térmico en un horno de mufla *Thermolyne 47900* (figura 4.16), cuyo objetivo es por una parte provocar los cambios físicos en los materiales proyectados para estabilizar la microestructura, disminuir la porosidad remanente en el recubrimiento, aumentando su densidad y módulo elástico y por otra actuar como control de calidad en cuanto a la adhesión al sustrato.

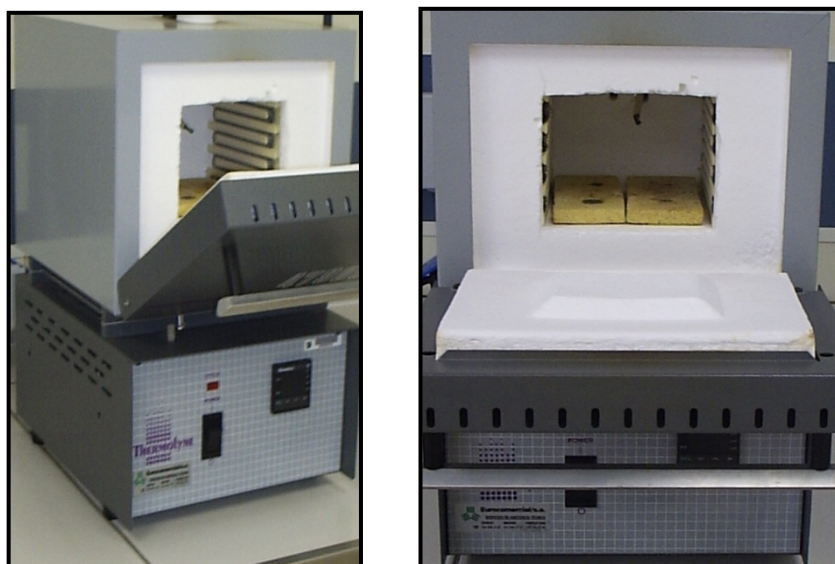


Figura 4.16. Horno de mufla Thermolyne 47900

La rampa de temperatura se puede observar en la figura 4.17, realizando el enfriamiento hasta temperatura ambiente con el horno cerrado.

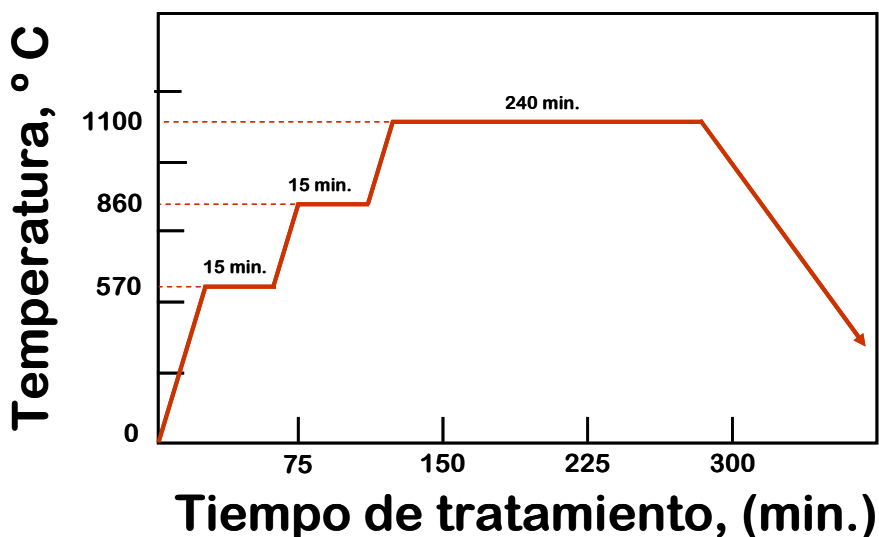


Figura 4.17. Rampas de calentamiento/enfriamiento para tratamiento térmico

4.2.2. DESGASTE ABRASIVO

4.2.2.1. Corte

Las probetas para el ensayo de desgaste *pin-on-disk* son cilindros del mismo acero AISI 1110, cortadas a partir de varillas de 8 mm. de diámetro, mediante una tronzadora de disco *Buehler Abrasimet 2*, con una longitud de 21 mm. cada una. La figura 4.18 muestra la tronzadora utilizada en esta operación.



Figura 4.18. Tronzadora de disco abrasivo Abrasimet 2

4.2.2.2. Desbaste

Para recubrir la base de la probeta y previamente al granallado es necesario suavizar y redondear los cantos, por lo que se realiza un desbaste a tal efecto con abrasivo de SiC de 240 granos de abrasivo por mm^2 , mediante desbastadora descrita en el apartado anterior.

4.2.2.3. Granallado

La operación de granallado es análoga a la descrita en el apartado anterior, con la única diferencia de que, al recubrir únicamente una cara (base del cilindro), el tiempo necesario para el chorreado es de 25 segundos en lugar de 60.

4.2.2.4. Limpieza y desengrase

Esta etapa es idéntica a la descrita para las probetas de oxidación a alta temperatura.

4.2.2.5. Mezclado de polvos

Debido a que la técnica de proyección es la misma y que se pretende evaluar los mismos recubrimientos en cuanto a su resistencia al deterioro químico a alta temperatura y al deterioro mecánico, las condiciones de mezclado son las mismas que en el caso anterior. De hecho, la proyección térmica se realiza con los mismos polvos de partida, tanto para unas probetas (oxidación a alta T^a) como para otras (desgaste abrasivo).

4.2.2.6. Proyección térmica

La proyección térmica de las probetas para desgaste abrasivo se realiza en las mismas condiciones descritas en el apartado 4.2.1.5. con la única diferencia de que la geometría cilíndrica de estas hace que la sujeción se realice mediante la mordaza del torno. Así, la distancia de proyección entre la probeta y la pistola se determina de forma aproximada y depende del operario.

4.2.2.7. Desbaste

Se realiza un ligero desbaste para asegurar que la superficie del cilindro es perpendicular a su eje, ya que debido al proceso de proyección, las muestras presentan un ligero abombamiento en su zona central, donde se acumula mayor cantidad de material proyectado. Es necesario pues alisar la superficie para asegurar un correcto contacto entre el recubrimiento y el disco abrasivo utilizado posteriormente en el ensayo de desgaste *pin-on-disk*.

4.2.2.8. Tratamiento térmico

Para poder evaluar los recubrimientos en las mismas condiciones, el tratamiento térmico al que se somete a estas probetas será el mismo, en las mismas condiciones que para las probetas de oxidación a alta temperatura, procurando realizar el tratamiento siempre en el mismo horno, para cada serie de muestras.

4.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La técnica más importante para determinar la cinética de la oxidación es la termogravimetría, el principio de la cual es medir los cambios de masa que tienen lugar debido al proceso de oxidación, en función de la temperatura o en función del tiempo de ensayo (a T^a constante). El primer tipo corresponde a la llamada termogravimetría dinámica, que permite obtener información acerca de la energía de activación necesaria para la reacción. Sin embargo, son los ensayos de oxidación isotérmica los que ofrecen

mayor información sobre el proceso y los que se realizarán en la presente tesis. Ensayos de este tipo realizados para diferentes temperaturas también permiten obtener las correspondientes energías de activación de los distintos procesos.

El equipo utilizado se muestra en la figura 4.19, que corresponde a una termobalanza de la marca *Setaram*, modelo *TGA 92*. Consiste en una balanza de alta sensibilidad (10^{-5} gr), en un extremo de la cual se cuelga la probeta a ensayar. Dicha probeta se introduce en la cámara de un horno que establece la temperatura y el medio de ensayo. Las variaciones de masa de la probeta se registran a través de la balanza mediante unos solenoides y posteriormente un transductor permite su visualización en un ordenador.

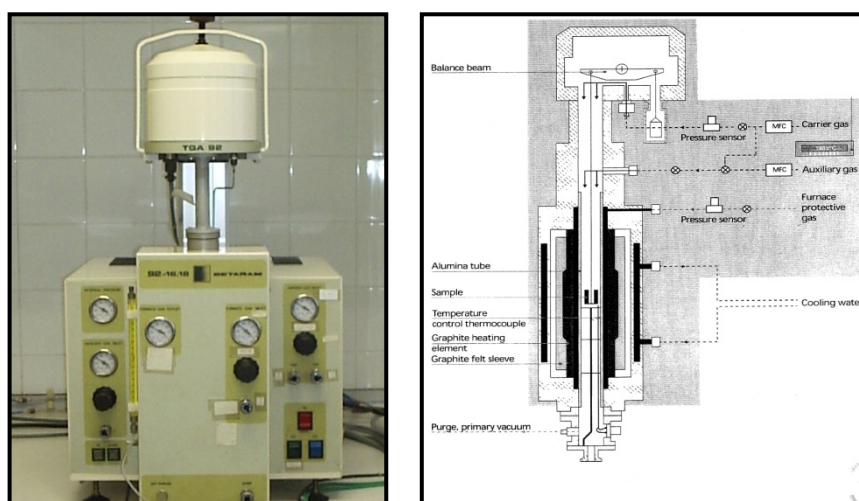


Figura 4.19. Fotografía de la termobalanza TGA 92 y esquema general

En la figura 4.20. se aprecia con mayor detalle el principio de funcionamiento de una termobalanza en su conjunto. La muestra se encuentra colgada de uno de los extremos de la balanza, en el interior de la cámara de reacción, rodeada por el horno. Por la zona inferior de la cámara se introduce el gas que simula las condiciones de servicio y por la parte superior, pasando previamente por la balanza, se introduce un gas inerte para protegerla, generalmente argón.

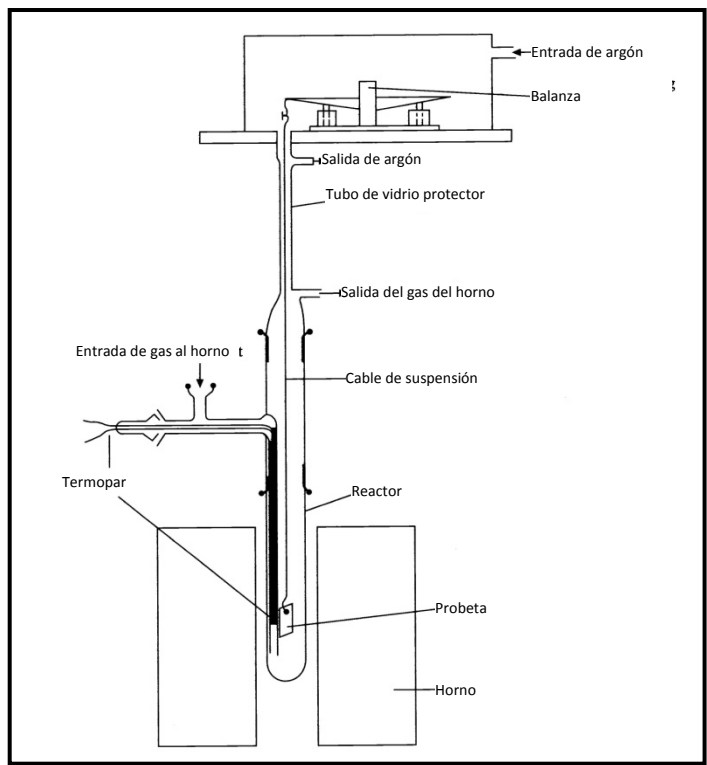
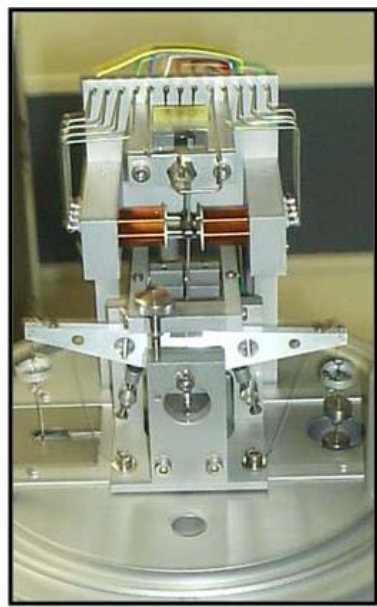


Figura 4.20. Esquema de funcionamiento de la termobalanza TGA 92

En la figura 4.21 se muestra el proceso de colocación de una muestra para su ensayo así como una foto de detalle de la balanza propiamente dicha.



(a)



(b)

Figura 4.21. (a) Montaje de las probetas para ensayo de oxidación a alta temperatura y (b) detalle de la balanza

En este trabajo de tesis todas las muestras van a ser ensayadas en un ambiente de aire sintético, a una presión de 1.1 bar y argón como gas de protección a una presión de 1.5 bar. El tiempo de ensayo será en todos los casos de 50 horas, tiempo suficiente para poder hacer una correcta estimación del comportamiento de los distintos recubrimientos y evaluar su resistencia a oxidación a alta temperatura. La velocidad de calentamiento y enfriamiento de las probetas ha sido de 40 K·min⁻¹. Para analizar la influencia de la temperatura sobre este parámetro se han seleccionado tres temperaturas distintas de ensayo: 850° C, 1000° C y 1150° C. Estas condiciones se resumen en la tabla 4.7.

| | | | |
|--|-----|------|------|
| Presión aire sintético (bar) | 1.1 | | |
| Presión argón (bar) | 1.5 | | |
| Tiempo de ensayo (horas) | 50 | | |
| Temperaturas de ensayo (° C) | 850 | 1000 | 1150 |
| Velocidad calentamiento/enfriamiento (K·min⁻¹) | 40 | | |

Tabla 4.7. Condiciones de ensayo termogravimétrico

4.4. ANÁLISIS TRIBOLÓGICO (“PIN ON DISK”)

Uno de los factores determinantes para realizar un estudio sobre el desgaste, es la velocidad de desgaste. El método *pin on disk* se utilizará para la determinación de este parámetro de desgaste.

Para el ensayo de desgaste con este método se necesitan dos probetas. La primera es un pin cilíndrico recubierto con el material a estudiar, el cual es posicionado perpendicularmente a la otra pieza, un disco circular que contiene el abrasivo. La máquina de ensayo hace girar el disco y como consecuencia de ello, se forma un camino de desgaste en él. El plano del disco está orientado horizontalmente. La probeta en forma de pin se presiona sobre el disco con una carga específica, y dicha probeta, se encuentra sujeta a un dispositivo posicionador con contrapesos. Los datos de desgaste se obtienen en términos de pérdida de masa, que se puede convertir en pérdida de volumen mediante la utilización de adecuados valores de densidad. En términos generales el equipo consiste en un posicionador de un pin cilíndrico sobre un disco, el cual gira por la acción de un motor a unas determinadas revoluciones por minuto (r.p.m.). El pin se encuentra localizado a un radio R del centro del disco (figura 4.22).

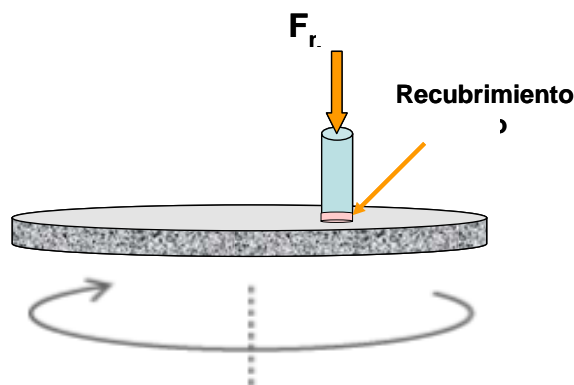


Figura 4.22. Esquema del ensayo de desgaste "pin-on-disk"

Se requiere un motor con velocidad variable, capaz de mantener la velocidad seleccionada constante y debe estar equipado con un contador de revoluciones. Además, debe estar montado de tal manera que las vibraciones no afecten al ensayo. La balanza utilizada para medir la pérdida de masa en las probetas deberá tener una sensibilidad de por lo menos 0.1 mg.

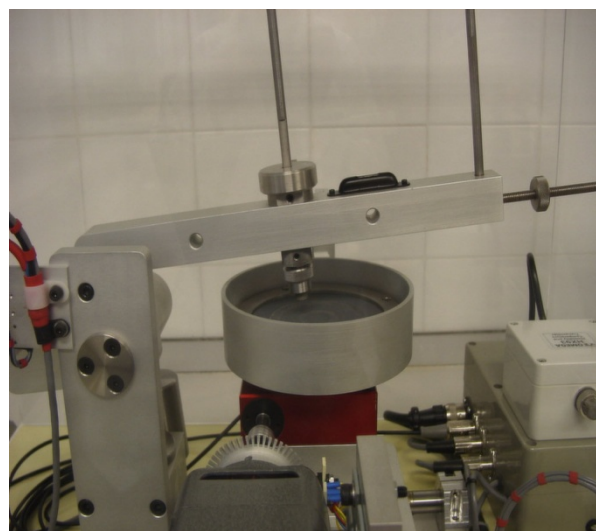
El procedimiento de ensayo será el siguiente. Tras la limpieza de las probetas, se pesan y se inserta el disco en el dispositivo de sujeción, de tal manera que el disco se encuentre perpendicular al eje de rotación. También hay que colocar la probeta (pin) en su dispositivo de sujeción, de tal manera que quede perpendicular al disco, y así se tenga el mejor contacto. Se aplica la carga apropiada al pin, de acuerdo a las condiciones de desgaste que se quieren medir. Se enciende el motor y se ajusta la velocidad (rpm) hasta el valor deseado. El ensayo se inicia con las probetas en contacto sometidas a carga y éste se detendrá cuando se hayan completado el número de revoluciones programadas o el tiempo establecido.

Se extraen las probetas y se limpian para eliminar cualquier partícula o esquirla presente. Es recomendable observar la presencia de protuberancias, desplazamientos de metal, decoloración, microfracturas o anomalías superficiales. Por último, se deberá pesar nuevamente la probeta. Hay que repetir varias veces el ensayo con el propósito de tener suficientes datos que estadísticamente reproduzcan resultados significativos. Hay que significar que el ensayo se realiza en seco, sin lubricación.

En este trabajo se ha utilizado un tribómetro *Plint&Partners* modelo *TE79/P*, mostrado en la figura 4.23.



a)



b)

Figura 4.23. (a) Tribómetro Plint&Partners TE79/P y (b) detalle probeta de desgaste

Los parámetros de ensayo más importantes que se han utilizado se definen en la tabla 4.8.

| | | | |
|---------------------------------------|----|----|----|
| Carga aplicada (N) | 2 | | |
| Velocidad de rotación (r.p.m.) | 30 | | |
| Distancia recorrida (m) | 10 | 20 | 30 |
| Temperatura de ensayo (°C) | 25 | | |
| Lubricación | NO | | |
| Humedad relativa (%) | 60 | | |

Tabla 4.8. Condiciones de ensayo pin-on-disk

4.5. ANÁLISIS DE MICRODUREZA

Este método es muy difundido ya que permite medir dureza en prácticamente todos los materiales metálicos independientemente del estado en que se encuentren y de su espesor. En este tipo de ensayo, un penetrador de diamante muy pequeño y de geometría piramidal cuadrada con ángulo 136°, es forzado en la superficie de la muestra. Las cargas aplicadas, mucho menores que en las técnicas Brinell y Rockwell. La marca resultante se observa al microscopio y se mide la longitud de las diagonales de la huella generada; esta medida es entonces convertida en un número de dureza, mediante la expresión:

$$HV = \frac{1.854 \cdot P}{d^2}$$

donde P es la carga en kgf y d la media de las dos diagonales de la huella, en mm.

La dureza Vickers se designa por HV, y tiene muy poca variación en función de la carga aplicada. Para expresar el valor de dureza Vickers, se realiza citando las siglas HV seguido de la carga utilizada, P , y del tiempo de permanencia, t , separado por barras, por ejemplo: $n HV P/t$.

Este ensayo, considerado como *no destructivo* por el tamaño de la huella dejada, permite correlacionar los valores obtenidos con otras propiedades mecánicas (resistencia mecánica, módulo de elasticidad, etc.) y se utilizará para determinar la cantidad de volumen perdido durante el periodo de desgaste abrasivo.

La figura 4.24. muestra la geometría del indentador Vickers, así como el tipo de huella generado y la micrografía de una indentación.

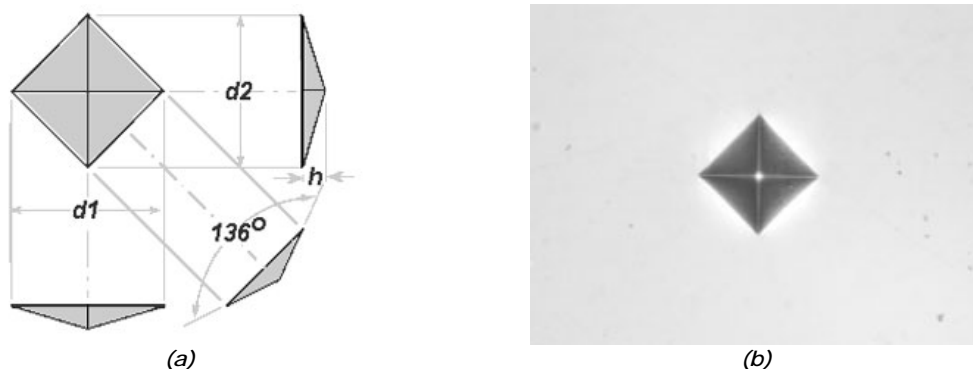


Figura 4.24. (a) Características del indentador Vickers y (b) detalle de huella

El equipo utilizado para realizar la medida de microdureza es un microdurómetro *Micromet 1* de la marca *Buehler* y se muestra en la figura 4.25.



Figura 4.25. Microdurómetro Vickers Micromet 1

Los valores de carga y tiempo empleados en el ensayo se muestran en la tabla 4.10.

| | |
|---------------------------------|-----|
| Carga aplicada (gr) | 200 |
| Tiempo de aplicación (s) | 20 |

Tabla 4.10. Condiciones del ensayo de microdureza Vickers

4.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La difracción de rayos-X es una técnica muy útil que permite determinar la estructura de las fases presentes tanto en los materiales de partida (polvos), en los recubrimientos, así como en los productos de corrosión formados tras los ensayos de oxidación a alta temperatura. Se ha utilizado la técnica goniométrica en la que se representa la intensidad de los picos obtenidos del patrón de difracción en función del ángulo 2θ . La intensidad del pico viene determinada por la transformada de Fourier del patrón de difracción, que es único y representativo de cada estructura cristalina y que sigue la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

La figura 4.26. muestra el principio físico en que se basa la difracción de rayos-X y la relación obtenida por Bragg.

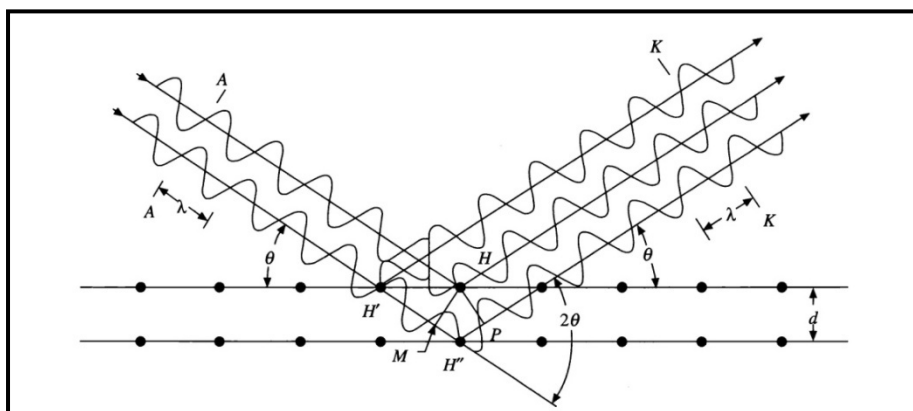


Figura 4.26. Esquema del fundamento de la ley de Bragg

El equipo utilizado para realizar las medidas de difracción ha sido un difractómetro Siemens D5000D (figura 4.27). Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente con barridos de intensidad vs. ángulo de difracción (2θ) en el rango de $5-70^\circ$, con una velocidad de barrido de 3 s/skp y utilizando una radiación $K_{\alpha Cu}$ con longitud de onda $\lambda=1.5006 \text{ \AA}$, un voltaje de 40 KV y una intensidad de filamento de 30 mA.

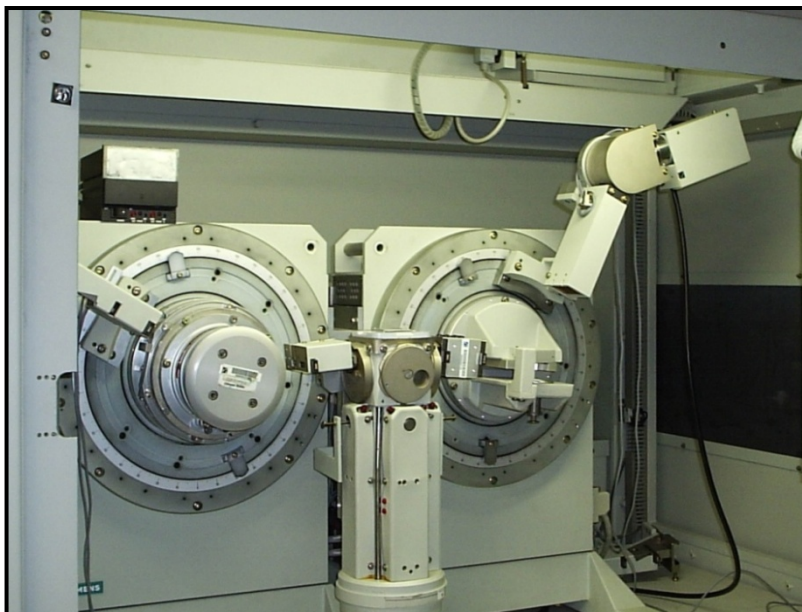


Figura 4.27. Difractómetro de rayos-X Philips D500D

4.7. MICROSCOPIA OPTICA

La microscopía óptica permite una primera valoración de la estructura y la morfología, tanto de los polvos de partida como de los recubrimientos. El principio de funcionamiento de estos microscopios es la iluminación de un objeto por una fuente de luz, que al atravesar unas lentes e incidir sobre la muestra, es capaz de devolver una imagen ampliada de la misma, figura 4.28.

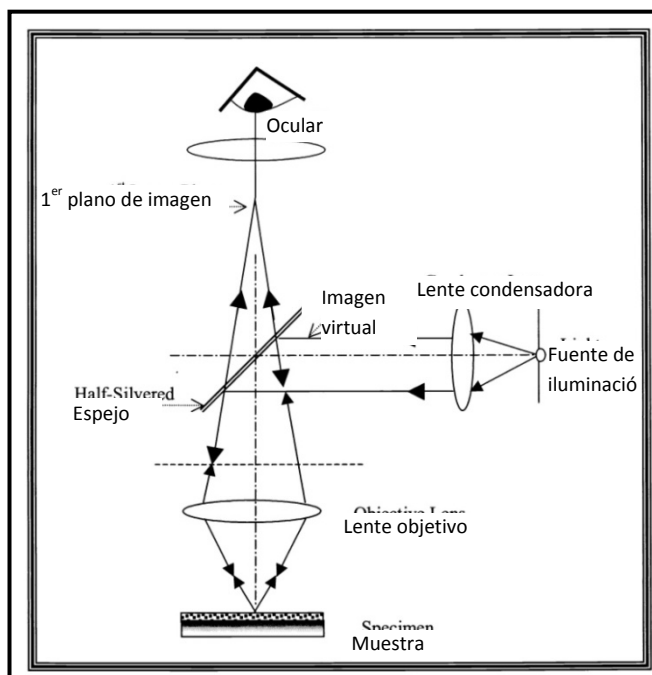


Figura 4.28. Fundamento físico de funcionamiento del microscopio óptico

La información principal que puede aportar el microscopio óptico es la microestructura, morfología de los granos, existencia de distintas fases, porosidad, impurezas, etc. Para las capas de óxidos, es posible evaluar las irregularidades superficiales, grietas y delaminación o desconchado de éstos.

El microscopio utilizado en esta investigación es de la marca *Leica* y se muestra en la figura 4.29).

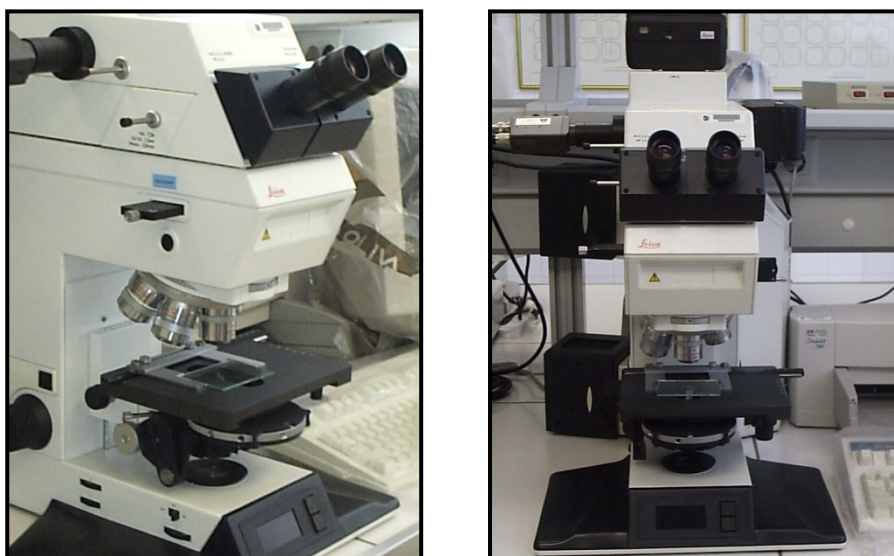


Figura 4.29. Microscopio óptico Leica

4.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) podemos mejorar la observación de las muestras ya que, debido a su menor longitud de onda, permite mayor resolución de imagen, así como mayor magnificación y profundidad de campo.

Esto hace de la microscopía electrónica de barrido una de las técnicas de caracterización más conocidas y más usadas para la observación de superficies, que acompañada de análisis por rayos-X, resulta muy atractiva desde el punto de vista de agilidad y economía. Además tiene la ventaja de que es una técnica no destructiva y sirve como técnica complementaria de otras como difracción de rayos-X

El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje, aumentando su temperatura. Un ánodo cargado situado en frente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad. El haz

de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacer incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra bajo vacío y con un recubrimiento de oro o grafito, si ésta no es conductora, para generar una vía a tierra. El vacío se realiza para dar una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar, figura 4.30.

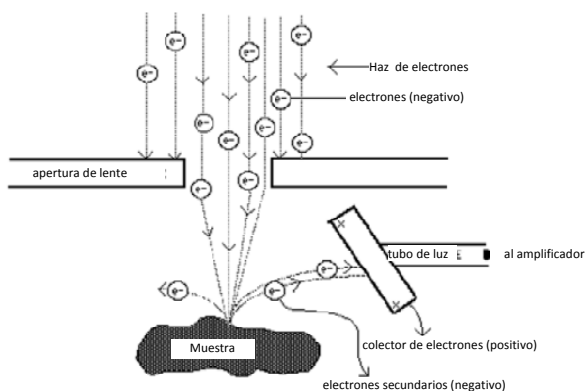


Figura 4.30. Esquema de funcionamiento del SEM

El SEM que se ha utilizado en este trabajo es un microscopio *Jeol JSM 6300* (figura 4.31), que permite los siguientes análisis:

- Imágenes mediante **electrones secundarios**: Son las imágenes resultantes de la interacción inelástica del haz de electrones con los electrones de la superficie de más baja energía. La resolución es muy baja debido a que el haz de electrones tiene unos nanómetros de diámetro, pero permite visualizar muy claramente la porosidad de los recubrimientos.
- Imágenes mediante **electrones retrodispersados**. Son el resultado de la colisión elástica del haz de electrones con los electrones de las primeras capas. La intensidad de la emisión resultante es función del peso atómico de los átomos del material. Será la técnica habitual de trabajo debido a su buena resolución.
- **Microanálisis por Rayos X (EDX)**, que se describe en el siguiente apartado.



a)



b)

Figura 4.31 (a) Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300 y (b) detalle

4.9. ANÁLISIS DE ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS-X

Cuando el haz de electrones interacciona con la superficie, estos excitan los electrones de la superficie que saltan a estados energéticos superiores. Éstos al relajarse, emiten una radiación que es propia de cada elemento. La fracción de esta radiación que se encuentra dentro de la banda de rayos-X se recoge en un sensor y se representa mediante un ordenador. Cada pico del espectro representa la energía de transición para un átomo determinado. Es posible cuantificar estos átomos de una manera aproximada. El EDX posibilita realizar un análisis semicuantitativo de la estequiometría de la capa y de parte del sustrato ya que tiene una penetración de decenas de micras.

Otra de las posibilidades que nos ofrece esta técnica es la realización de diversos **mapping** de los elementos presentes en la muestra. Proporciona información de la distribución espacial de estos constituyentes y, de esta manera se puede analizar el efecto de la composición y las condiciones de oxidación sobre la cinética y el modo de crecimiento de los distintos óxidos. El **mapping** puede realizarse indistintamente sobre superficies o sobre una línea concreta para calcular el perfil de composición de las zonas seleccionadas.

4.10. REFERENCIAS

1. Mohammad Sharif Damra, High Temperature Corrosión of Stainless Steels and NiCrAlY Superalloy Coatings Deposited by Oxifuel Thermal Spraying Technique. *Tesis Doctoral* (2009)
2. Fernández-Pariente, I; Belzunce-Varela, F. J. Influencia de diversos tratamientos térmicos en la microestructura de una fundición blanca con alto contenido en cromo. *Revista de Metalurgia, Issue 4, vol.42 Pags.279-286* (2006)
3. Albella, JM; Fernández, A; Sánchez-López, JC; Pérez-Trujillo, FJ. Surface treatments and coatings for mechanical and aeronautical applications. *Proceedings of the Workshop on Surface treatments and coatings for mechanical and aeronautical applications.* (2007)

CAPÍTULO 5: RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestran los resultados y discusión del comportamiento de los distintos sistemas de materiales sometidos a condición de oxidación a alta temperatura.

Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, el equipo utilizado a tal efecto es un termogravímetro TGA, en el que las muestras permanecerán en condiciones isotérmicas durante un periodo de 50 horas.

Para apreciar de forma clara los beneficios de los recubrimientos estudiados, se realizó primero un ensayo sobre el acero base desnudo, posteriormente se realizaron los ensayos correspondientes al material recubierto con la superaleación comercial y, por último, se ensayaron los recubrimientos reforzados y con los diferentes elementos reactivos.

Los resultados se mostrarán en este orden para las tres temperaturas analizadas, es decir, 850° C, 1000° C y 1150° C. Además se ha dividido en dos partes correspondientes a los recubrimientos con tamaño de partícula convencional (micrométrico) y los que incorporan el refuerzo en tamaño nanométrico.

Siguiendo la secuencia del trabajo realizado se presentan en primer lugar las curvas de oxidación isotérmica, tras lo que se analizarán separadamente los resultados obtenidos de la posterior observación microscópica (SEM) y de difracción de rayos X, consistentes en el estudio y análisis de las fases presentes en el sistema, su distribución (basada en análisis en línea y mapping de cada recubrimiento), así como las fases cristalinas que se forman en la superficie y que determinan de forma muy importante el comportamiento tanto a alta temperatura como al desgaste.

5.2. ACERO F-1110

5.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La figura 5.1 muestra los resultados de termogravimetría del acero F-1110 sin ningún tipo de recubrimiento.

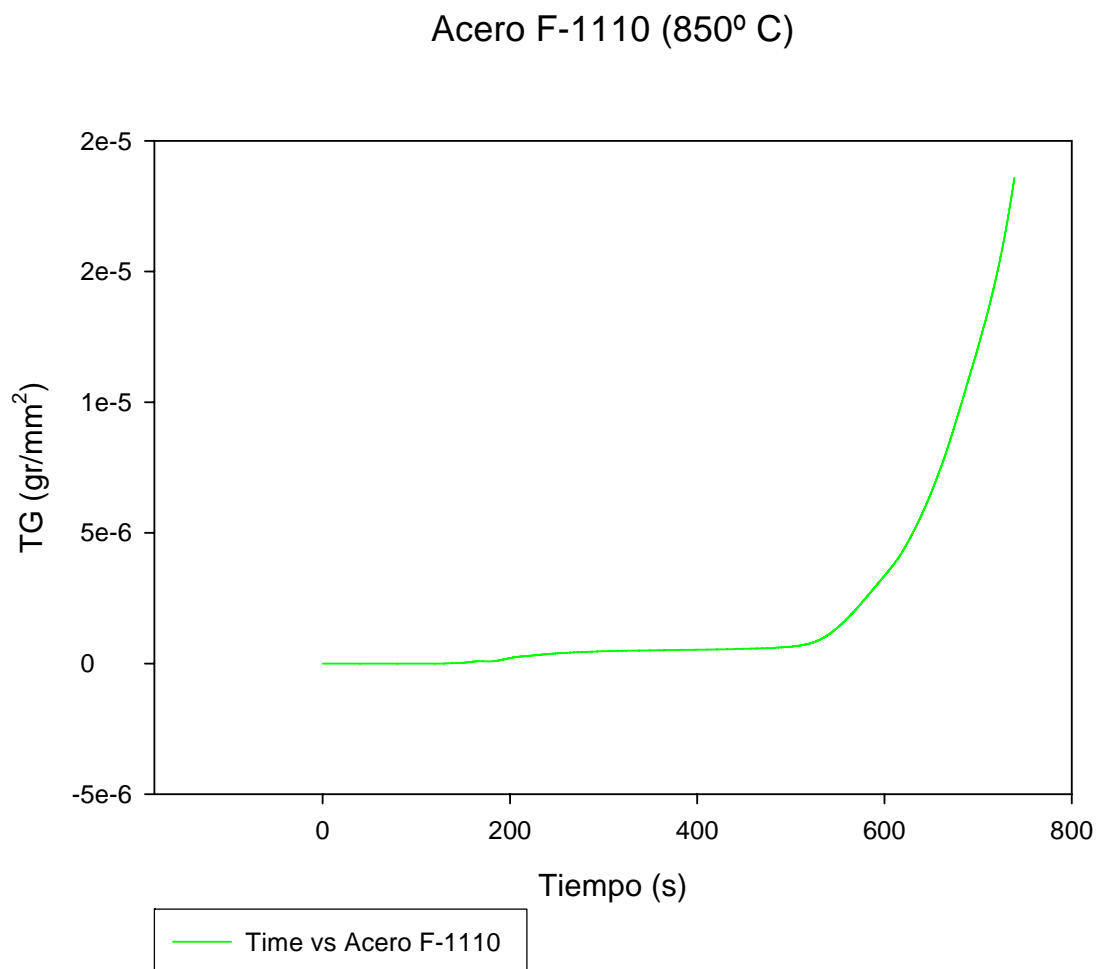


FIGURA 5.1. Resultados de termogravimetría del acero AISI 1110

Se observa una tendencia lineal desde el momento en el que la temperatura supera los 500° C, ya que el tiempo inicial corresponde a la temperatura ambiente, interrumpiéndose el ensayo aproximadamente a los 800 segundos, debido a la rápida ganancia en peso del acero.

Esto provoca que las fuerzas electromagnéticas que gobiernan el funcionamiento de la microbalanza la descompensen totalmente interrumpiendo el ensayo automáticamente.

Dado que el comportamiento de este material es muy negativo, no se ha continuado con su estudio debido a su nula aplicabilidad en las condiciones estudiadas en la presente tesis.

5.3. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN

5.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En este apartado se va a analizar el acero F-1110 mediante un recubrimiento comercial. Se trata de la superaleación Ni-22Cr-10Al-1Y, descrita anteriormente.

La figura 5.2 muestra los resultados de termogravimetría (TGA) de este sistema a las tres temperaturas de trabajo.

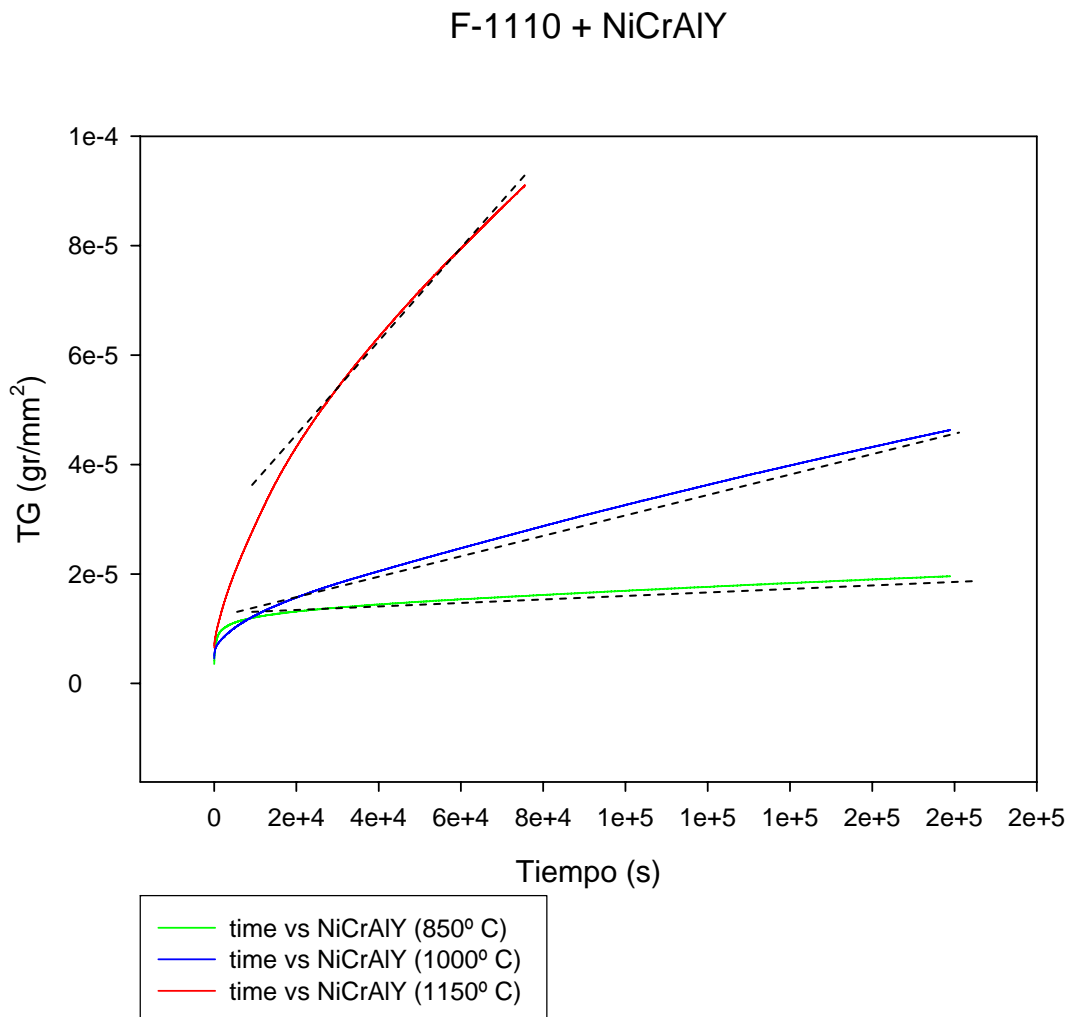


FIGURA 5.2. Resultados de termogravimetría del acero AISI 1110 con el recubrimiento de superaleación NiCrAlY, para las tres temperaturas analizadas

Se hace muy evidente la existencia de diferencias sustanciales en el comportamiento del sistema. Respecto al acero desnudo, sin recubrir, se observa que a la temperatura de 850° C, aparece una primera zona de la curva en la que se produce un aumento muy importante de la ganancia en peso que corresponde a la fase de formación inicial de óxidos. Estos óxidos dotan al recubrimiento de una protección muy efectiva, dado que la curva se estabiliza en poco tiempo y la pendiente de la zona estable en el ensayo de TGA es muy baja. Esto nos indica un comportamiento en servicio previsiblemente correcto para periodos de tiempo prolongados y justifica el ensayar a temperaturas superiores.

A la temperatura de 1000° C se produce un aumento de la pendiente de la recta de ajuste de la zona estable, aunque a esta temperatura el ajuste lineal de la curva no sea muy bueno y se corresponda más a un ajuste mixto lineal-parabólico.

En tercer lugar, a 1150° C la tasa de oxidación tiene forma logarítmica y el ajuste lineal no es correcto. Esto indica un carácter inestable, de gran crecimiento de óxidos, lo cual hace prever un deficiente comportamiento del sistema en estas condiciones. Cabe destacar también que a esta temperatura, para éste y otros recubrimientos estudiados, el ensayo finalizó antes del tiempo previsto de 50 horas ya que, debido a la elevada tasa de oxidación, el sistema electromagnético de la microbalanza provocó la descompensación del sistema y el paro automático del ensayo. En cualquier caso, y dado que se trata de unos ensayos de simulación de comportamiento en servicio para tiempos prolongados, podemos igualmente obtener datos de la tendencia de oxidación para todos ellos.

Las tablas 5.1 y 5.2 presentan los valores de la constante de oxidación K_p y K_l , calculada en base a un ajuste parabólico y lineal respectivamente. En el primero de los casos se intenta ajustar la curva en su conjunto, mientras que el ajuste lineal tiene en cuenta el comportamiento del material una vez se ha formado la capa de óxidos inicial y el comportamiento es estable, en su caso. Cabe destacar la innovación de este sistema de evaluación de los recubrimientos dado que el tipo de ajuste suele ser de tipo parabólico, en la mayoría de los casos, o logarítmico. El hecho de evaluar el recubrimiento únicamente en la zona estable supone, a mi entender, una mejor aproximación al comportamiento real, dado que al tratarse de ensayos que pretenden conocer la respuesta del material frente a largos periodos de tiempo, este sistema permite una mejor discriminación entre los distintos materiales precisamente en estas condiciones. Para el ajuste lineal se ha considerado el tiempo de estabilización para

todos los recubrimientos a partir de los 20.000 segundos, contados a partir del inicio del ensayo.

| Temperatura (° C) | K_p ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$) |
|-------------------|--|
| 850 | $5.370 \cdot E^{-08}$ |
| 1000 | $1.055 \cdot E^{-07}$ |
| 1150 | $3.200 \cdot E^{-07}$ |

Tabla 5.1. Valores de la constante de oxidación parabólica del sistema acero F-1110 + NiCrAlY, a las distintas temperaturas de ensayo

| Temperatura (° C) | K_l ($g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) |
|-------------------|--|
| 850 | $3.737 \cdot E^{-11}$ |
| 1000 | $1.874 \cdot E^{-10}$ |
| 1150 | $8.420 \cdot E^{-10}$ |

Tabla 5.2. Valores de la constante de oxidación lineal del sistema acero F-1110 + NiCrAlY, a las distintas temperaturas de ensayo. Ajuste a partir de 20.000 segundos

Para todos los casos la constante de oxidación aumenta con la temperatura y por tanto nos ofrece un criterio muy adecuado para evaluar los recubrimientos desde este punto de vista.

5.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.3.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

El estudio microestructural de los recubrimientos se realizó respecto a una sección transversal de los mismos, mostrándose en las figuras 5.3 a 5.5 las micrografías correspondientes al sistema acero-NiCrAlY a las temperaturas de estudio, es decir 850° C, 1000° C y 1150° C.

En todas ellas se pueden distinguir tres zonas:

- La correspondiente al material base.
- En segundo lugar, la zona interna del recubrimiento que se corresponde con la existencia de fases con presencia de hierro que, difundido desde el material base, reacciona con el resto de elementos del recubrimiento.
- Por último la zona externa del recubrimiento, donde las fases existentes no contienen hierro en cantidad apreciable.

Las fases presentes en los distintos recubrimientos se presentan además en forma de tabla para su mejor identificación. La tabla 5.2 muestra las fases correspondientes al recubrimiento NiCrAlY, para las temperaturas analizadas. Entre paréntesis figuran los elementos que, si bien han sido detectados mediante el análisis semicuantitativo

de la microsonda del SEM, su cantidad es muy escasa y se encuentra en el límite de incertidumbre de medición del propio equipo.

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | | | |
|---------|---------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| 850° C | NiCrAlY | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | ✓ | ✓ | ✓ | | |
| 1000° C | NiCrAlY | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ | ✓ | | |
| 1150° C | NiCrAlY | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | ✓ | ✓ | ✓ | | |

Tabla 5.3. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C, respectivamente

Del análisis de la tabla 5.2 se deduce que las fases formadas son las mismas para las tres temperaturas, aunque varíe la estequiometría, como se verá en el apartado dedicado a la difracción de rayos X. Las diferencias se pueden apreciar sin embargo observando las micrografías.

La figura 5.3 muestra la micrografía del sistema acero-NiCrAlY tras el ensayo de oxidación isotérmica a 850° C.

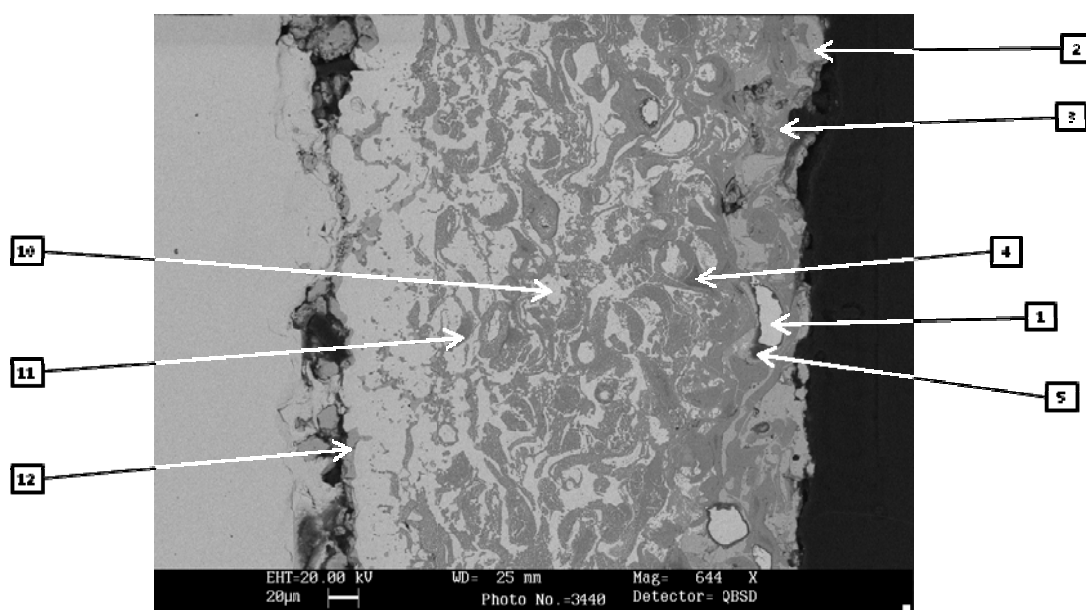


Figura 5.3. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C.

Se observa que en la zona externa se forma preferentemente una fase de color gris claro correspondiente a óxido de níquel. En capas subsuperficiales se forman otras fases de óxidos mixtos de NiCrAl. En el interior de estas fases aparece otra fase de color más oscuro correspondiente a óxidos de AlCr, no existiendo níquel debido a su difusión hacia zonas más externas. Además se puede apreciar otra fase blanca de

carácter metálico, correspondiente a níquel o níquel con cierto contenido en cromo y aluminio que aparece rodeada de alúmina que evita la difusión del oxígeno a su través, tal y como se puede corroborar en el mapping, figura 5.6.

La distancia de difusión del hierro hacia el exterior del recubrimiento se muestra en la tabla 5.4. Se puede ver que esta zona abarca gran parte es este, donde las dos fases presentes contienen hierro en cantidad mayoritaria. La fase clara corresponde a una fase también metálica de hierro-níquel, en proporciones variables según la distancia desde el material base, donde el contenido en hierro es máximo. La fase gris corresponde a un óxido mixto de hierro, cromo y aluminio.

Las partículas grises que se forman en la interfase del recubrimiento, anexo al material base, corresponden a óxido de hierro, lo que indica que el oxígeno ha podido penetrar el recubrimiento en su totalidad y ha provocado una oxidación inicial del material base.

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|---------------|-------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY | 850 | 325 | 300 |
| NiCrAlY | 1000 | 420 | 310 |
| NiCrAlY | 1150 | 530 | 320 |

Tabla 5.4. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento NiCrAlY a 850° C, 1000° C y 1150° C

A la temperatura de 1000° C se produce una mayor oxidación del níquel en la parte exterior del recubrimiento, así como se observa una mayor presencia de fases de óxidos mixtos, de color gris medio y oscuro, figura 5.4. En este caso la zona de difusión del hierro es mayor que a 850° C, tabla 5.4. Se observa además que la fase de óxido de níquel es la predominante en el extremo del recubrimiento. La mayor tendencia a la oxidación explica el mayor espesor del recubrimiento, en correspondencia con los resultados de termogravimetría, que atribuyen una mayor ganancia en peso y tendencia a la oxidación para esta temperatura.

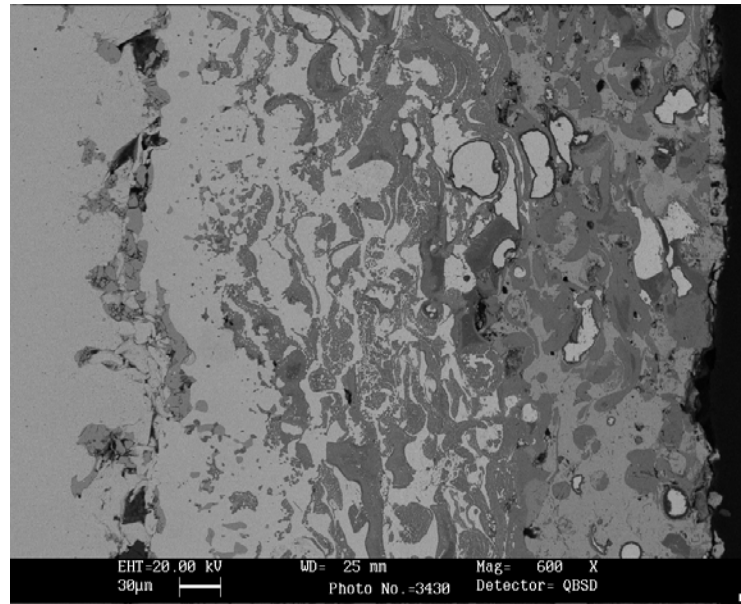


Figura 5.4. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

Del análisis del recubrimiento a la mayor de las temperaturas estudiadas, 1150° C (figura 5.5), se puede comprobar la presencia de grandes zonas de óxido de níquel en la superficie, que prácticamente ocupan la totalidad de la misma. La zona de formación de óxidos es todavía mayor que en los casos anteriores y esto, juntamente con la curva de TGA, explica su escasa resistencia a los fenómenos de deterioro químico en estas condiciones. Se aprecia una oxidación casi continua del material base en la zona de interfase con el recubrimiento, así como cierta oxidación interna. La zona de difusión del hierro en este caso ocupa aproximadamente la mitad del recubrimiento, con un espesor superior a los anteriores, tabla 5.4.

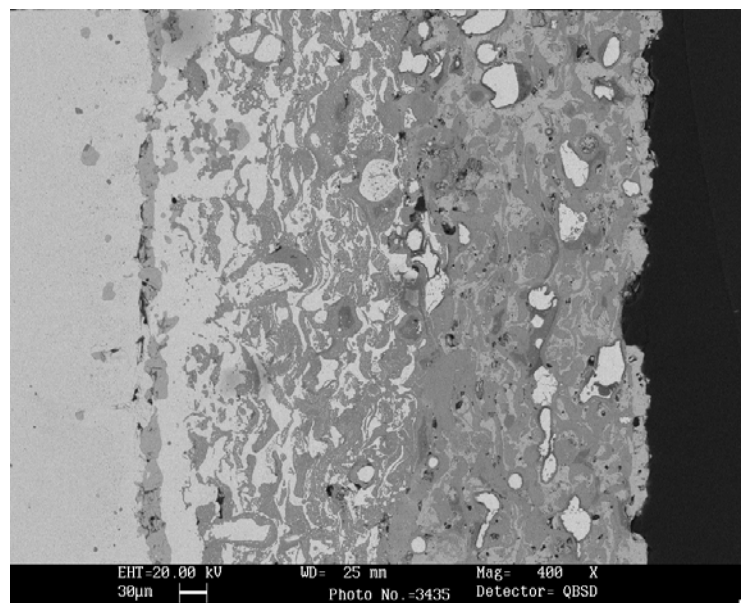


Figura 5.5. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

5.3.2.2. Análisis en línea

Los análisis en línea nos permiten determinar el grado de difusión de cada elemento a través del recubrimiento para poder interpretar el modo en que estos se comportan. De forma general se puede afirmar que la zona externa del recubrimiento, formada principalmente por óxido de níquel, óxidos mixtos de Ni, Cr y Al y partículas de níquel o Ni/Cr, tiene un mayor espesor a medida que aumenta la temperatura de ensayo. Esto es debido a una mayor penetración del oxígeno que da lugar a estas fases oxidadas. A su vez, también a mayores temperaturas aumenta la difusividad del hierro proveniente del material base. Debido a que la difusividad del oxígeno aumenta en mayor medida que la del hierro para temperaturas crecientes la zona externa del recubrimiento tiene un espesor mayor a temperaturas superiores. Esto se puede corroborar a partir de los análisis en línea realizados en los tres recubrimientos que permiten determinar la zona de difusión de cada elemento, así como de los mapping, que se estudiarán en la sección siguiente.

En la figura 5.6, correspondiente a la temperatura de 850° C se aprecia como la difusión del hierro (color azul), se produce prácticamente a lo largo de todo el recubrimiento, disminuyendo su concentración de forma casi lineal hasta llegar a la zona de oxidación, donde aparecen otras especies con mayor tendencia a la oxidación. En el caso del oxígeno (color rojo), este no llega a alcanzar al material base excepto en algunas zonas determinadas, por donde difunde hasta oxidar al material base.

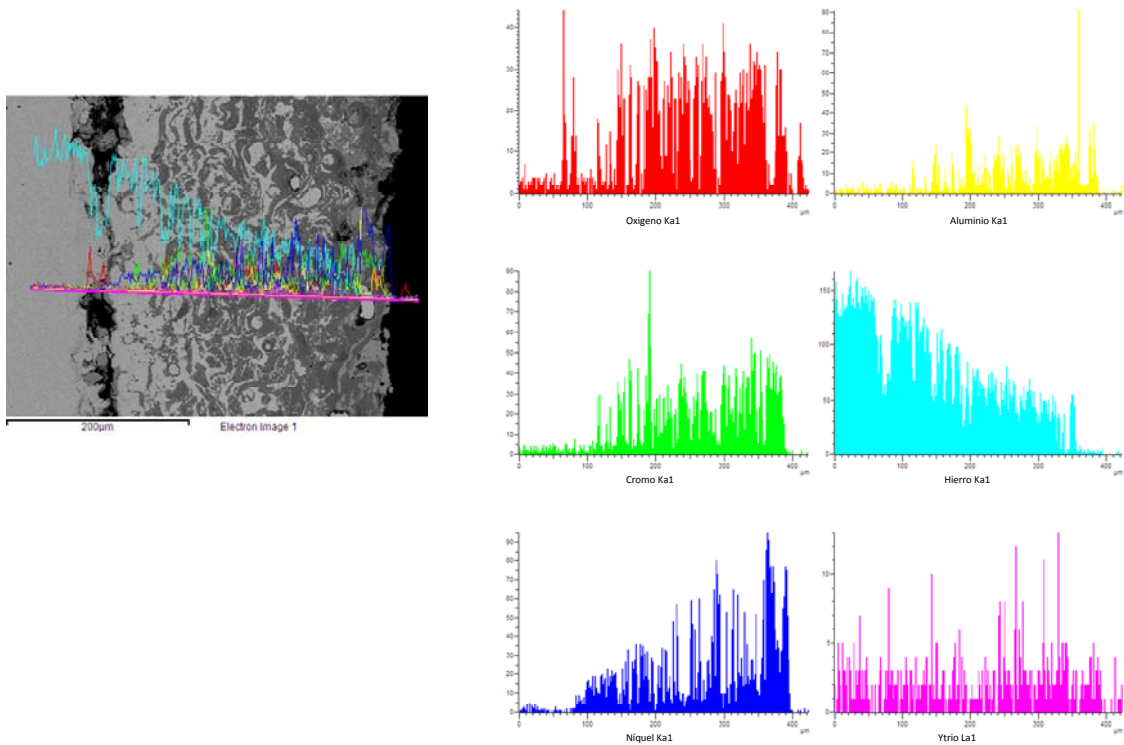


Figura 5.6. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

En los recubrimientos ensayados a 1000° C y 1150° C respectivamente (figuras 5.7 y 5.8), la difusión del hierro sigue pautas similares de decrecimiento prácticamente lineal y, tal y como se ha dicho anteriormente, el oxígeno alcanza en mayor medida al material base, provocando una oxidación más generalizada a temperaturas más altas.

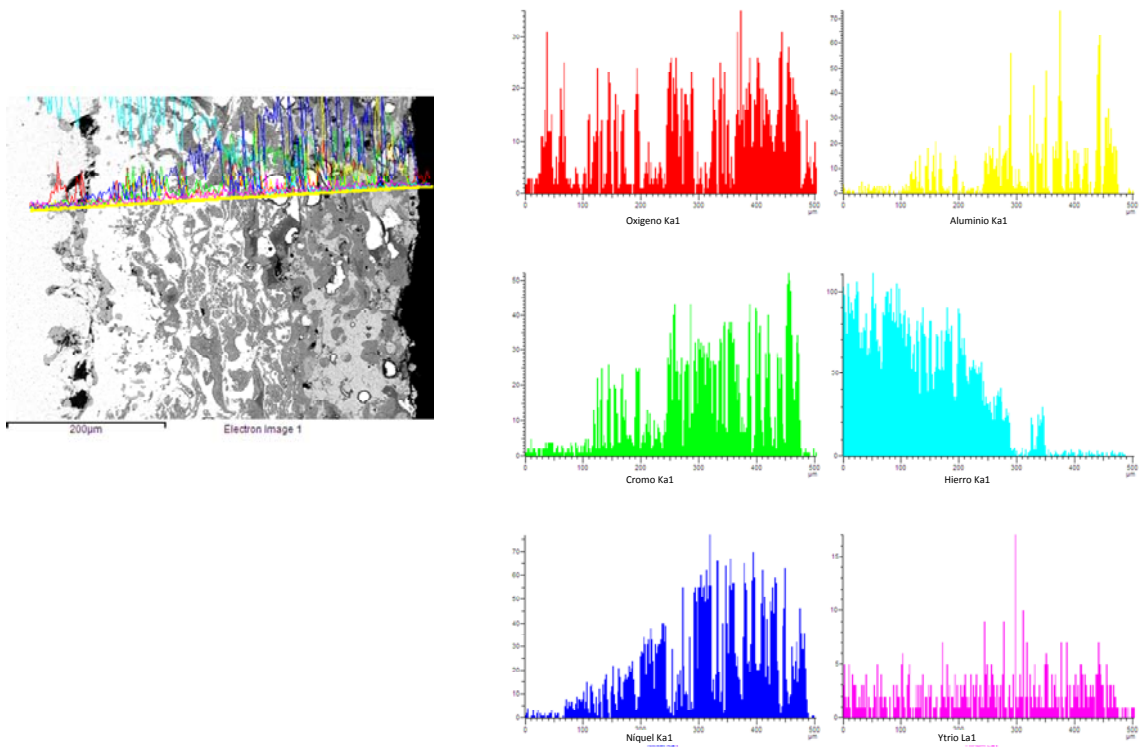


Figura 5.7. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

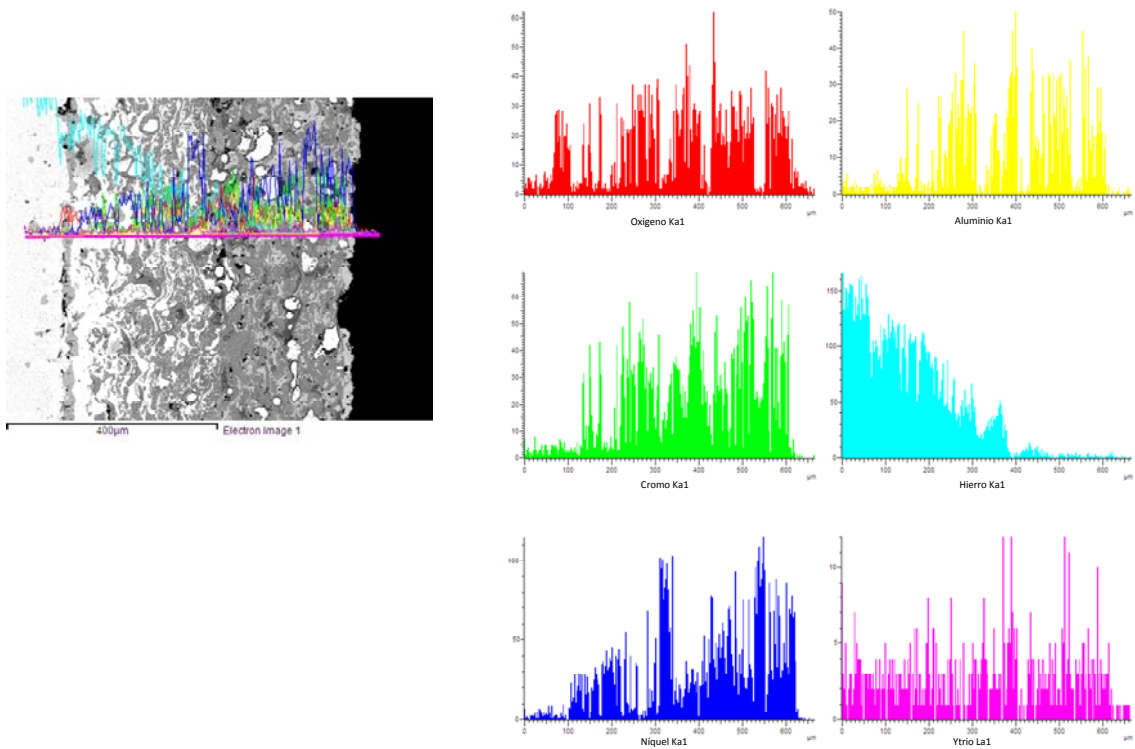


Figura 5.8. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

5.3.2.3. Estudio de la distribución de fases/elementos (mapping)

Los resultados obtenidos de los diferentes mapping realizados han servido para corroborar las interpretaciones anteriores. Analizando el mapping de las distintas muestras, figuras 5.9 a 5.11 obtenemos datos adicionales, siendo el más importante la distribución de las distintas fases a lo largo del recubrimiento. Así, se observa que, además de lo expuesto sobre la difusión de los elementos, en el caso de las partículas metálicas de NiCr(Al) o Ni(Cr) bordeadas por alúmina, no se produce ningún tipo de difusión a su través, ni en el caso del hierro ni en el de oxígeno, debido al alto grado de compacidad de la estructura de la alúmina.

Además, podemos inferir que la formación de este recubrimiento protector sobre estas partículas se produce por la difusión del aluminio que forma parte de la composición de la aleación, que migra hacia el borde de grano y reacciona con el oxígeno formando el compuesto Al_2O_3 . Dado que el oxígeno encuentra caminos preferentes para su difusión a través del borde de grano, es ahí donde se encuentra y reacciona con el aluminio.

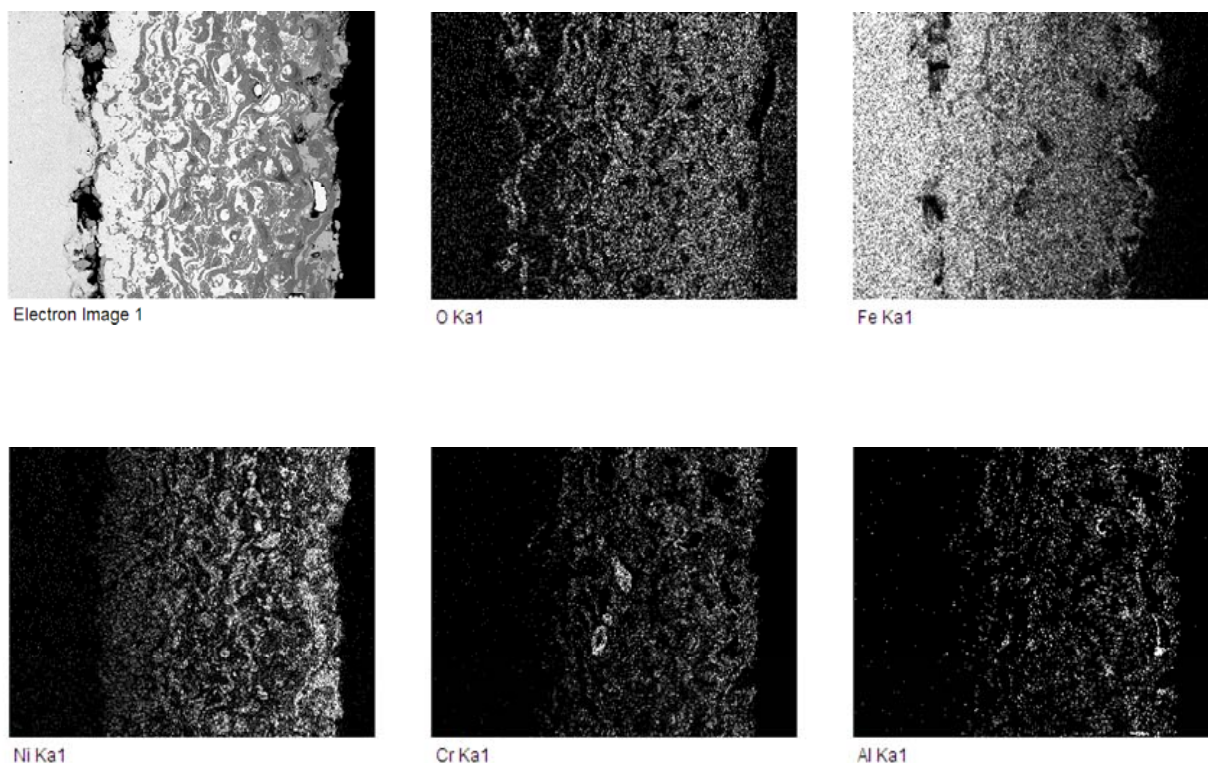


Figura 5.6. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

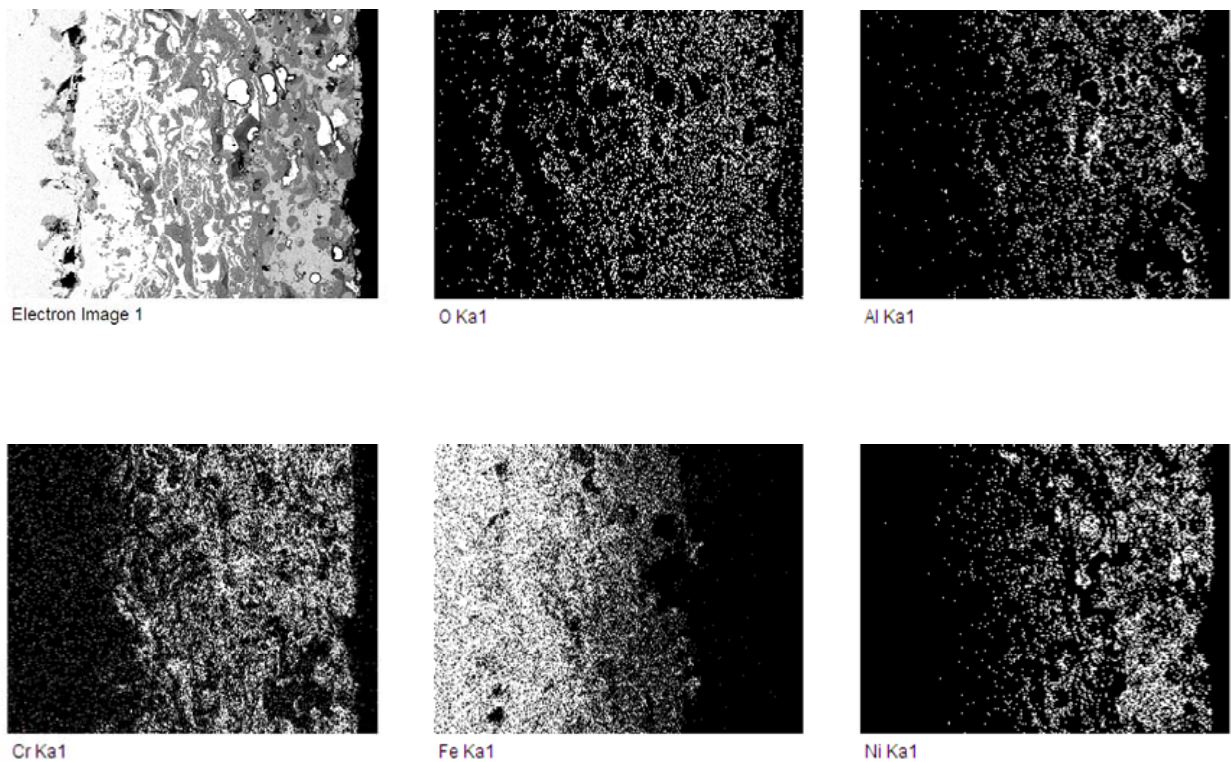


Figura 5.7. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

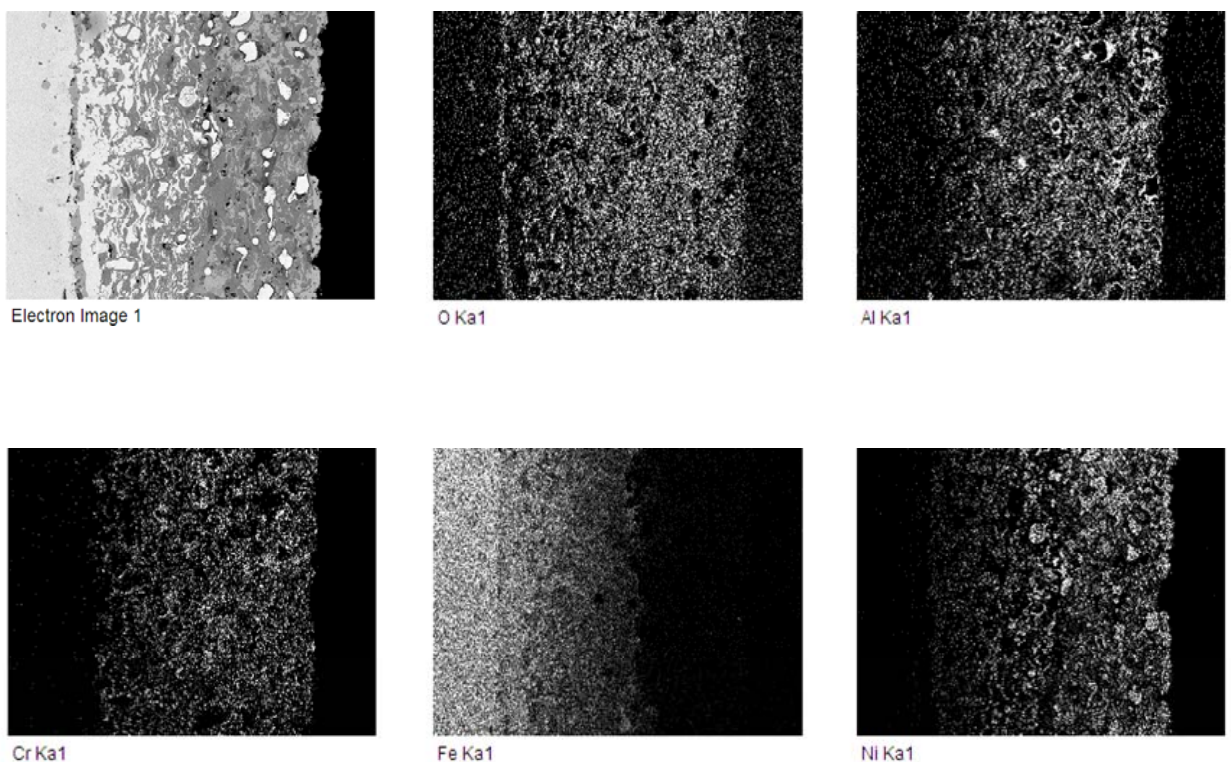


Figura 5.8. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS MICROMÉTRICOS

| | | | | |
|------|---|---|---|---|
| 44.2 | Aluminio níquel (AlNi) | ✓ | ✓ | |
| 48.5 | Óxido de hierro aluminio ($\text{Fe}_{0.867}\text{Al}_{0.1334}$)($\text{Al}_{1.867}\text{Fe}_{0.133}$) O_4 | ✓ | ✓ | |
| 51.5 | FeNi_3 | ✓ | ✓ | |
| 54 | Nicromita (NiCr_2O_4) | | | ✓ |
| 55 | Óxido de hierro aluminio ($\text{Fe}_{0.867}\text{Al}_{0.1334}$)($\text{Al}_{1.867}\text{Fe}_{0.133}$) O_4 | ✓ | ✓ | |
| 55 | Aluminio níquel (AlNi) | ✓ | ✓ | |
| 57.5 | Nicromita (NiCr_2O_4) | | | ✓ |
| 58.5 | Óxido de hierro aluminio ($\text{Fe}_{0.867}\text{Al}_{0.1334}$)($\text{Al}_{1.867}\text{Fe}_{0.133}$) O_4 | ✓ | ✓ | |
| 62.8 | Óxido de níquel (NiO) | ✓ | ✓ | ✓ |
| 64.5 | Óxido de hierro aluminio ($\text{Fe}_{0.867}\text{Al}_{0.1334}$)($\text{Al}_{1.867}\text{Fe}_{0.133}$) O_4 | ✓ | ✓ | |

Tabla 5.5. Fases cristalinas formadas en la superficie de los recubrimientos NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C.

En la tabla 5.6 se muestran los mismos resultados de forma más resumida. Como ya se ha mencionado, en los tres casos se obtiene de forma mayoritaria en la superficie óxido de níquel. Las diferencias a las temperaturas de 850° C y 1000° C se basan en las proporciones de las fases formadas, aunque estas son las mismas. Destaca la presencia de fases de hierro, que coincide con los resultados obtenidos en la microscopía electrónica. En el caso del recubrimiento ensayado a 1150° C se forma además la fase NiCr_2O_4 , de tipo espinela que, debido a su gran cantidad de defectos, favorece en mayor medida la difusión del oxígeno. Como también se ha mencionado anteriormente, este hecho puede ser el que provoque una mayor ganancia en peso de la muestra por oxidación de los componentes que forman el recubrimiento. Ambos fenómenos explican el comportamiento que se ha expuesto en el apartado de análisis termogravimétrico.

| | | Oxido de níquel (NiO) | Aluminio níquel (AlNi) | FeNi_3 | Oxido de hierro aluminio ($\text{Fe}_{0.867}\text{Al}_{0.1334}$)($\text{Al}_{1.867}\text{Fe}_{0.133}$) O_4 | Nicromita (NiCr_2O_4) |
|---------|---------|-----------------------|------------------------|-----------------|---|---|
| 850° C | NiCrAlY | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1000° C | NiCrAlY | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1150° C | NiCrAlY | ✓ | | | | ✓ |

Tabla 5.6. Resumen de las fases cristalinas formadas en la superficie de los recubrimientos NiCrAlY, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C.

5.4. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN/ Al_2O_3 (60/40)

5.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

De forma análoga al apartado anterior se presenta ahora la misma superaleación en este caso con un 40% en peso de refuerzo cerámico de alúmina.

La figura 5.10 muestra los resultados de TGA de este sistema a las tres temperaturas de trabajo.

F-1110 + NiCrAlY/ Al_2O_3 (60/40)

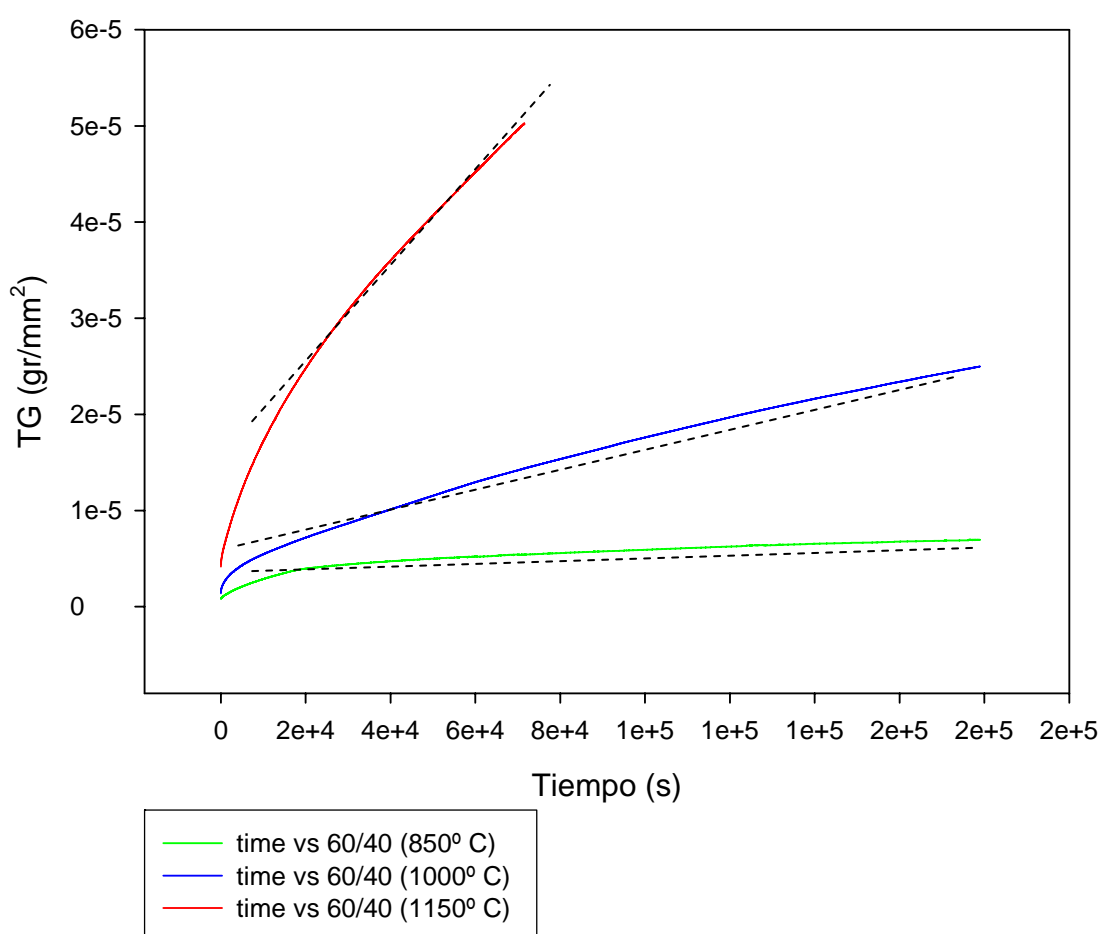


FIGURA 5.10. Resultados de termogravimetría del acero AISI 1110 con el recubrimiento NiCrAlY/ Al_2O_3 (60/40 en peso), para las tres temperaturas analizadas

La tendencia de dichas curvas es similar a las correspondientes a la superaleación comercial, es decir: a la temperatura de 850° C la pendiente de la zona estable se hace casi horizontal; a 1000° C el comportamiento presenta una tendencia entre lineal y parabólica y a 1150° C el recubrimiento sigue una tendencia de carácter claramente parabólica. De todos modos, existen importantes diferencias respecto al sistema

anterior que se ponen en evidencia al mostrar en una misma gráfica las correspondientes curvas de oxidación isotérmica.

La figura 5.11 muestra estas curvas de TGA para ambos recubrimientos a las tres temperaturas de ensayo. Se observa que las muestras con el refuerzo de alúmina presentan una tendencia claramente menor a la oxidación, hecho que queda de manifiesto al calcular los valores de la constante de oxidación isotérmica.

Comparativa SA y SA/Al₂O₃ (60/40 wt%)

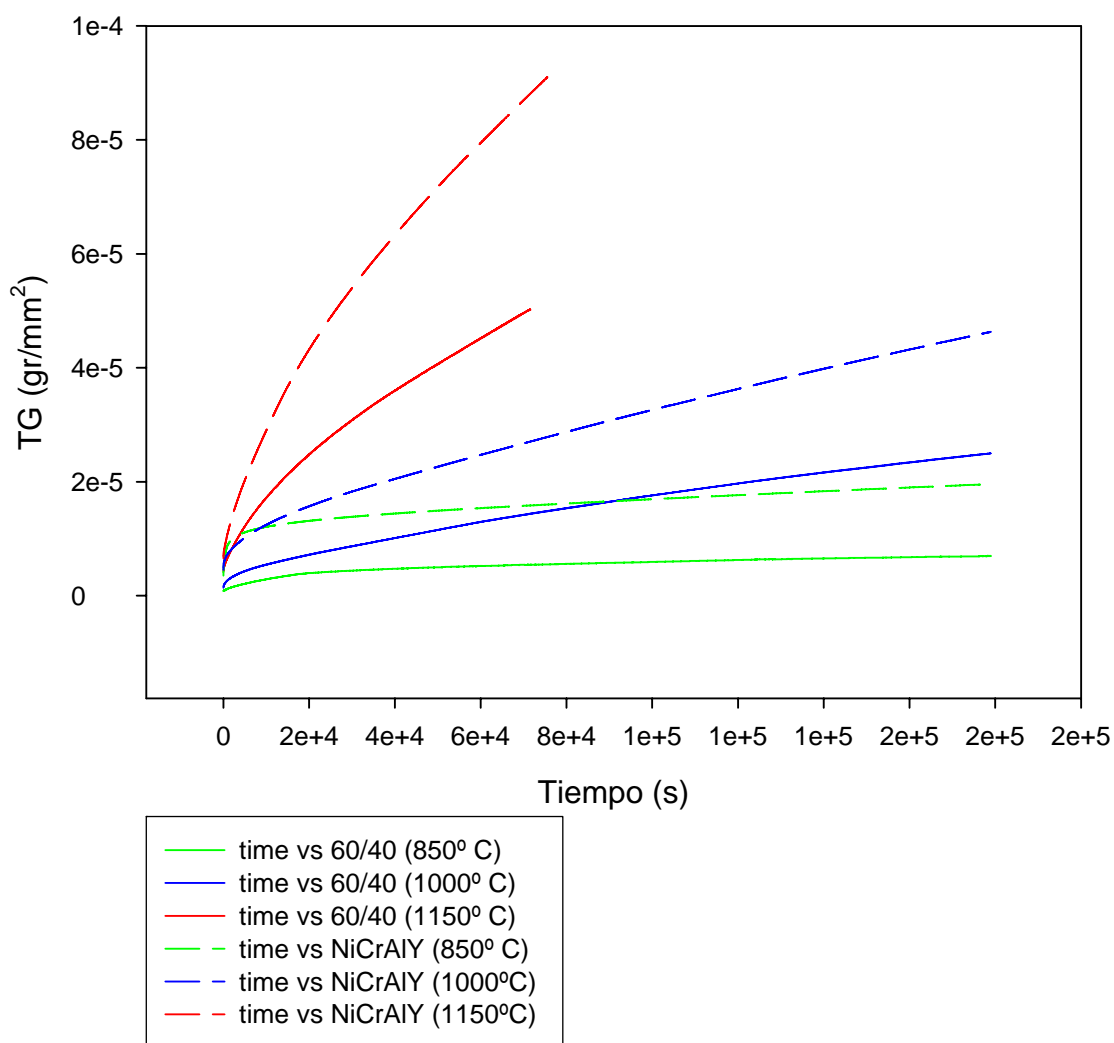


FIGURA 5.11. Comparativa de resultados de termogravimetría de los recubrimientos NiCrAlY y NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%) respectivamente, para las tres temperaturas analizadas

Del mismo modo, se ha calculado esta constante de oxidación isotérmica en base a los estándares referidos en la literatura —es decir, de tipo parabólico— así como la pendiente de la curva en la zona de crecimiento estable de óxidos, que en mi opinión

refleja de un modo más realista el comportamiento de los materiales en estas condiciones.

Las tablas 5.7 y 5.8 muestran estos valores de la constante de oxidación isotérmica. Igual que en el apartado anterior, en el segundo caso (de ajuste lineal) se ha establecido un tiempo de 20000 segundos como el correspondiente a la estabilización de la ganancia en peso.

| Temperatura (° C) | K_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-------------------|---|
| 850 | $1.863 \cdot 10^{-8}$ |
| 1000 | $5.640 \cdot 10^{-8}$ |
| 1150 | $1.818 \cdot 10^{-7}$ |

Tabla 5.7. Valores de la constante de oxidación parabólica del sistema acero F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 en peso), a las distintas temperaturas de ensayo

| Temperatura (° C) | K_l ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-------------------|---|
| 850 | $1.644 \cdot 10^{-11}$ |
| 1000 | $1.081 \cdot 10^{-10}$ |
| 1150 | $4.627 \cdot 10^{-10}$ |

Tabla 5.8. Valores de la constante de oxidación lineal del sistema acero F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 en peso), a las distintas temperaturas de ensayo. Ajuste a partir de 20.000 segundos

5.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.4.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

Dado que el desarrollo de este composite superaleación/alúmina es la principal aportación de la tesis y no ha sido estudiado hasta la fecha se analizará, además de cómo se ha hecho anteriormente tras el ensayo de termogravimetría, en su estado proyectado (as sprayed) así como después del tratamiento térmico, con objeto de poder estudiar su evolución a lo largo de todo el proceso. Este estudio no se ha realizado en el caso de la superaleación ya que, al tratarse de un material comercial, su estudio ya ha sido abordado en numerosos trabajos.

La observación microscópica de dicho recubrimiento ensayado a las tres temperaturas analizadas muestra algunas similitudes respecto al recubrimiento NiCrAlY sin el refuerzo cerámico. En estos también existen dos zonas diferenciadas, que están determinadas por las fases que presentan hierro en su composición, difundido desde el material base, y las zonas donde no existen fases de hierro. No obstante, las fases formadas difieren ligeramente como se expondrá posteriormente.

La tabla 5.9 muestra un resumen de las fases formadas en el sistema NiCrAlY/Al₂O₃. Una de las diferencias principales de estos recubrimientos respecto a la

superaleación es que aparece una zona intermedia, que corresponde a fases libres de hierro pero donde no existe el óxido de níquel, formado en la zona exterior, en contacto con el medio oxidante.

En la zona interna del recubrimiento aparecen las mismas fases que para la superaleación, pero no ocurre así en la zona sin difusión del hierro. De esta manera, en el sistema NiCrAlY/Al₂O₃, aparecen numerosas partículas blancas de NiCr bordeadas de una fase oscura de alúmina, que casi no aparecían anteriormente. Además, en la zona intermedia del recubrimiento, se observa la existencia de fases de óxidos mixtos de níquel-cromo que antes no se formaban, así como la presencia de Ni en la fase de color gris oscuro (nº 8 según la tabla 5.9) que no se encuentra en la equivalente anterior (nº 4 de la tabla 5.3).

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | | | |
|---------------------|--|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| As sprayed | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | | ✓ | | ✓ | | | ✓ | ✓ | | | | |
| Tratamiento térmico | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | | | ✓ |
| 850° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ |
| 1000° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ |
| 1150° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ |

Tabla 5.9. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), en estado de proyección (as sprayed), tras tratamiento térmico y tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C

Tal y como se ha dicho en el apartado de termogravimetría, se produce una menor ganancia en peso por oxidación en esta familia de recubrimientos, así en la tabla 5.8 se puede observar que el valor de las constantes de oxidación lineal y parabólica es sensiblemente menor que en el caso de la superaleación.

Es interesante reparar en el hecho de que también la difusión del hierro en el recubrimiento es menor, lo que da lugar a la ya comentada aparición de una zona central en el recubrimiento, entre la zona interior de difusión del hierro y la más externa de oxidación preferente del níquel. Esto hace pensar que la introducción de la alúmina en la composición de estos recubrimientos modifica la difusividad de las especies presentes en el mismo. Este efecto se analizará con mayor detalle en el apartado correspondiente a la distribución de las fases/elementos mediante mapping.

En el recubrimiento analizado tras la proyección térmica (figura 5. 12) no se aprecia tal difusión ya que en el espacio tan breve de tiempo en el que las partículas se ven sometidas a alta temperatura, ésta no se llega a producir. De ese modo obtenemos un recubrimiento homogéneo, sin zonas diferenciadas. Estas afirmaciones se corroboran

con los resultados de los análisis en línea realizados, detallados en el siguiente apartado. Las fases presentes conservan prácticamente el carácter metálico, con una leve oxidación, a excepción claro está de la alúmina, que había sido introducida en este estado como refuerzo. Es muy importante destacar que no existen en este recubrimiento partículas bordeadas o envueltas por alúmina, cosa que, como veremos sí ocurre en el resto de ellos y que se analizará posteriormente.

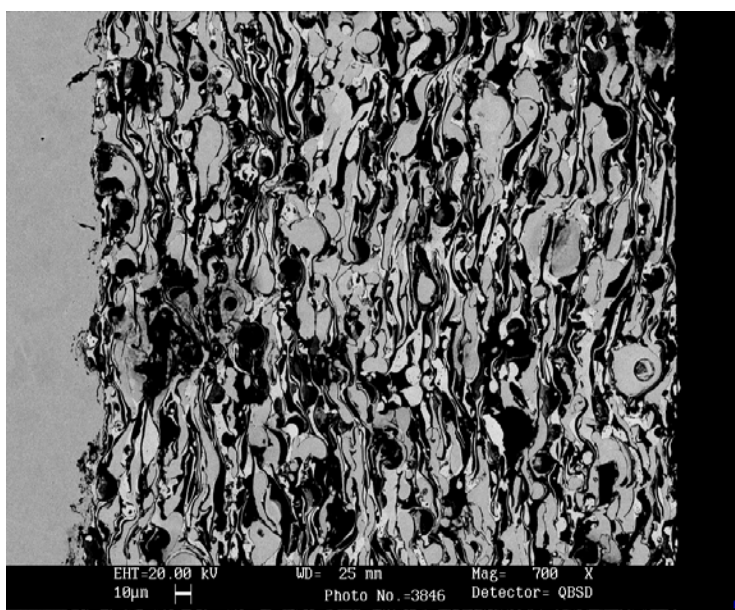


Figura 5.12. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras la proyección térmica (as sprayed).

La figura 5.13 muestra el mismo recubrimiento tras ser sometido al tratamiento térmico que se ha descrito en el capítulo anterior. La evolución de la microestructura es evidente ya que aparecen nuevas fases y desaparecen otras existentes tras la proyección. Se pueden destacar varios aspectos. En primer lugar se produce la formación de óxido de níquel en la zona exterior del recubrimiento, así como de otros óxidos mixtos de níquel, cromo, aluminio e incluso cierto contenido en ytrio. Esto indica una oxidación preferente de níquel respecto del resto de elementos, como también se verá en los recubrimientos sucesivos, tras el tratamiento termogravimétrico.

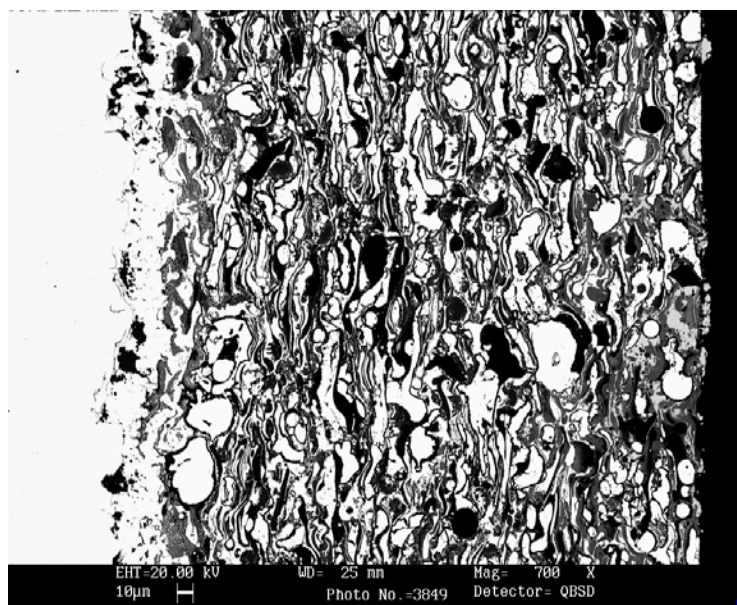


Figura 5.13. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras realizar el tratamiento térmico.

Tal y como se ha comentado, aparece una fase blanca de carácter metálico (NiCr) bordeada de otra fase correspondiente a la alúmina. Dicha alúmina se forma debido a la difusión del aluminio hacia el borde de grano y su posterior oxidación, como lo demuestra el hecho de que no aparezca aluminio en dichas partículas y todas ellas se encuentren bordeadas por alúmina. En la figura 5.19, correspondiente al análisis en línea realizado sobre una de estas partículas se aprecia el borde de alúmina correspondiente, así como la formación de este mismo óxido de aluminio en el interior y que ya no aparece en las muestras sometidas al tratamiento termogravimétrico. El efecto fundamental de la formación de esta capa de alúmina es la protección del material en tanto que impide la difusión a su través, dado su alto grado de compacidad, como puede verse en las figuras 5.24 y 5.25.

Existe otra diferencia fundamental con el recubrimiento analizado tras la proyección térmica, ésta es la formación de una capa intermedia en el recubrimiento, correspondiente a la zona donde se produce la difusión del hierro. Esta zona comprende, tal y como aparece en la tabla 5.10, aproximadamente una cuarta parte del recubrimiento total. En esta zona se distinguen fundamentalmente tres fases: una fase metálica blanca correspondiente a hierro/níquel, otra gris formada por óxidos mixtos de todos los elementos y algunas partículas de un color más oscuro que corresponden a zonas de oxidación más intensa en la zona de interfase con el sustrato y que corresponden a óxido de aluminio y hierro.

De las correspondientes micrografías del recubrimiento ensayado a las tres temperaturas, figuras 5.14 a 5.16, se concluye que la zona de oxidación del níquel, así como de otros óxidos mixtos, correspondientes a la parte exterior aumenta para temperaturas crecientes. Así, se desprende que, igual que en el caso anterior, la mayor ganancia en peso durante la oxidación isotérmica se debe principalmente a la formación de dichos óxidos. La tabla 5.10 ilustra los valores medios del espesor del recubrimiento y la zona de difusión del hierro, obtenidos de las micrografías y de los análisis en línea que se verán en el apartado siguiente.

Se aprecian también sensibles diferencias de espesor de los recubrimientos respecto a la superaleación lo que incide en la teoría de que la adición de la alúmina modifica la difusión de las especies iónicas, produciendo menores espesores. En cualquier caso, hay que tener presente que el espesor de los recubrimientos puede variar debido a otros factores, como pequeñas diferencias en las condiciones de proyección (aunque los parámetros utilizados son los mismos) o debido al desgaste y pulido de los mismos previamente a los ensayos de TGA.

Otra diferencia entre los recubrimientos de superaleación y los reforzados con alúmina corresponde a los óxidos formados en la interfase del material base con el recubrimiento. En el caso de la superaleación se formaban óxidos de hierro, mientras que en el caso del material reforzado, la fase de óxidos que se forma corresponde a un óxido mixto de aluminio-hierro, lo que parece comportar una mayor protección al material base, ya que la cantidad de óxidos formados es menor.

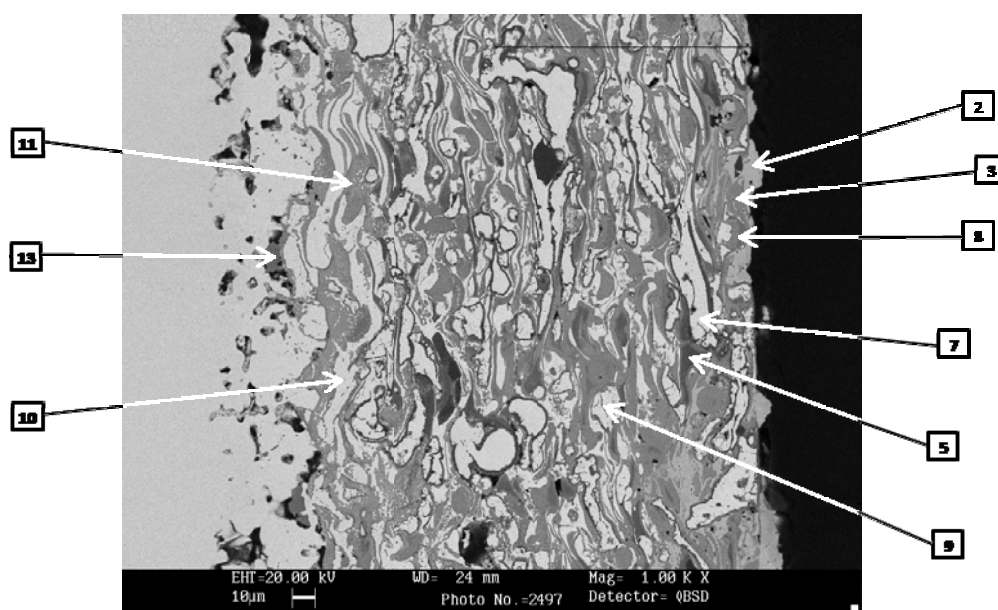


Figura 5.14. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS MICROMÉTRICOS

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|--|-------------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | Tras proyección térmica | 340 | No se aprecia |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | Tras tto. térmico | 360 | 70 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | 850 | 245 | 80 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | 1000 | 270 | 160 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | 1150 | 285 | 200 |

Tabla 5.10. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%) a 850, 1000 y 1150° C

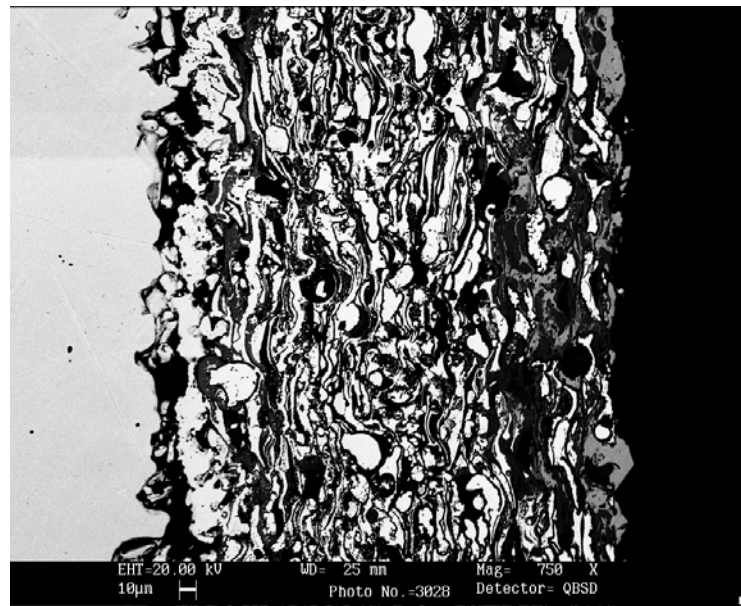


Figura 5.15. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

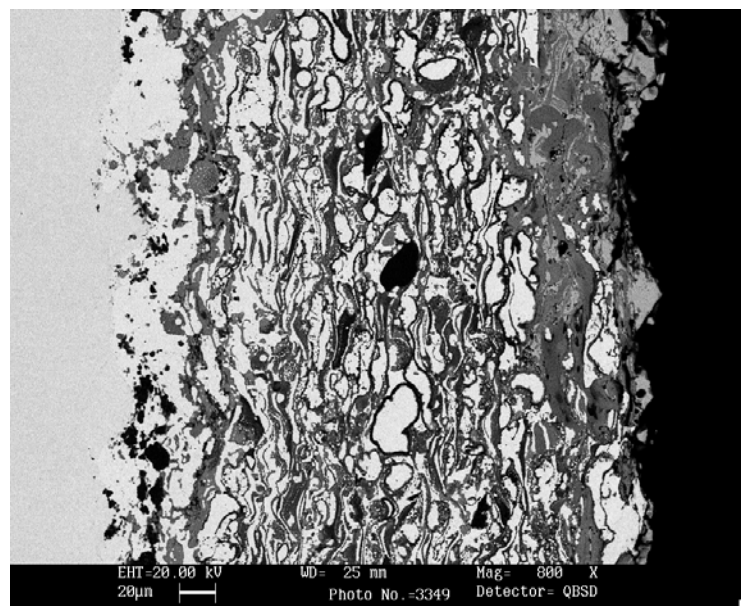


Figura 5.16. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

5.4.2.2. Análisis en línea

Los análisis en línea complementan, conjuntamente con los mapping, la observación microscópica y nos permiten corroborar los datos correspondientes a la difusión de los distintos elementos.

En el caso del recubrimiento analizado tras la proyección térmica (figura 5.17), se observa que no se produce difusión del hierro desde el sustrato hacia el recubrimiento, mientras que el resto de elementos están distribuidos de forma homogénea.

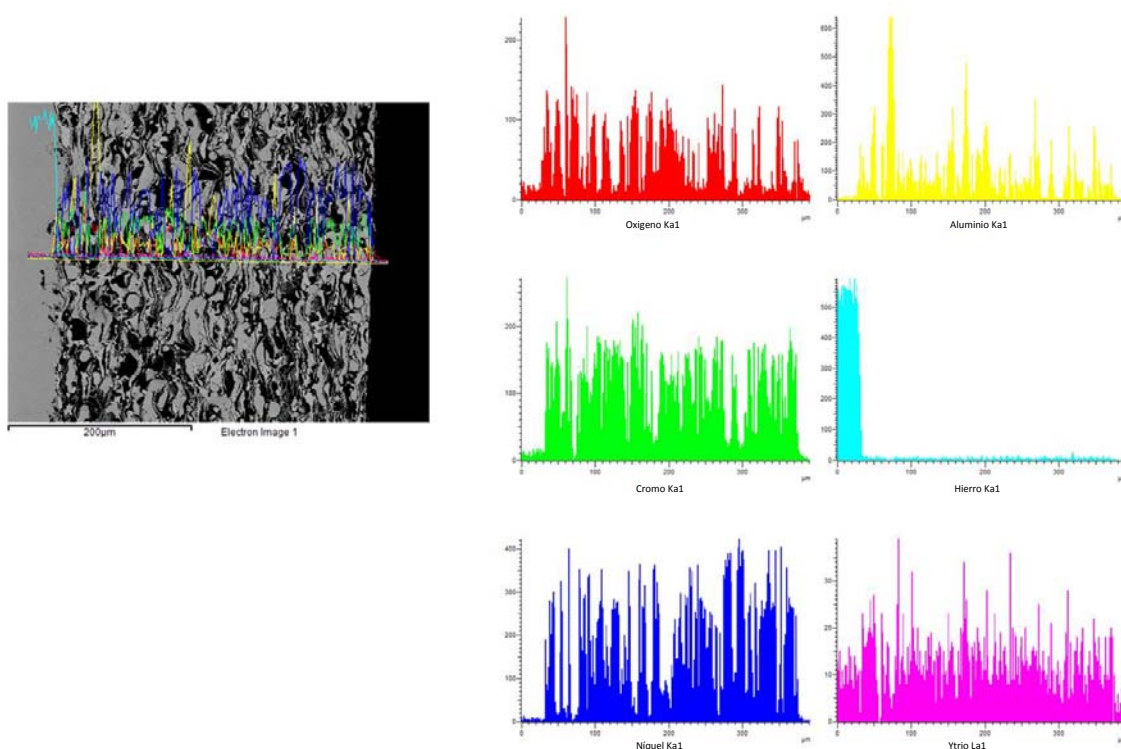


Figura 5.17. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras proyección térmica (as sprayed).

Como consecuencia del tratamiento térmico se activan los fenómenos de difusión y el hierro migra desde el sustrato hacia el recubrimiento. Así mismo se produce la difusión del aluminio hacia los bordes de grano de las partículas de NiCr, formando la alúmina que las envuelve. Un detalle de estos fenómenos de difusión puede verse en la figura 5.19 donde se aprecia una migración del aluminio desde el interior del grano hacia el exterior. Para el caso de las probetas ensayadas a oxidación a alta temperatura no hay ningún resto de aluminio en estas fases, compuestas exclusivamente de NiCr.

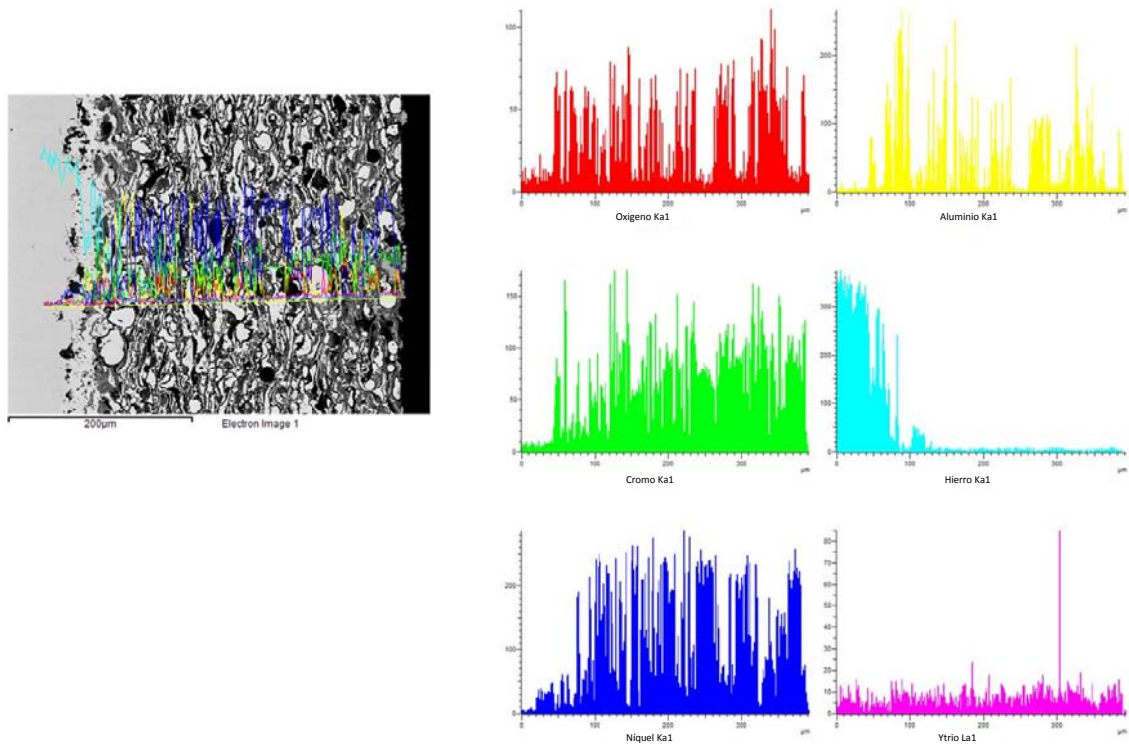


Figura 5.18. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras tratamiento térmico.

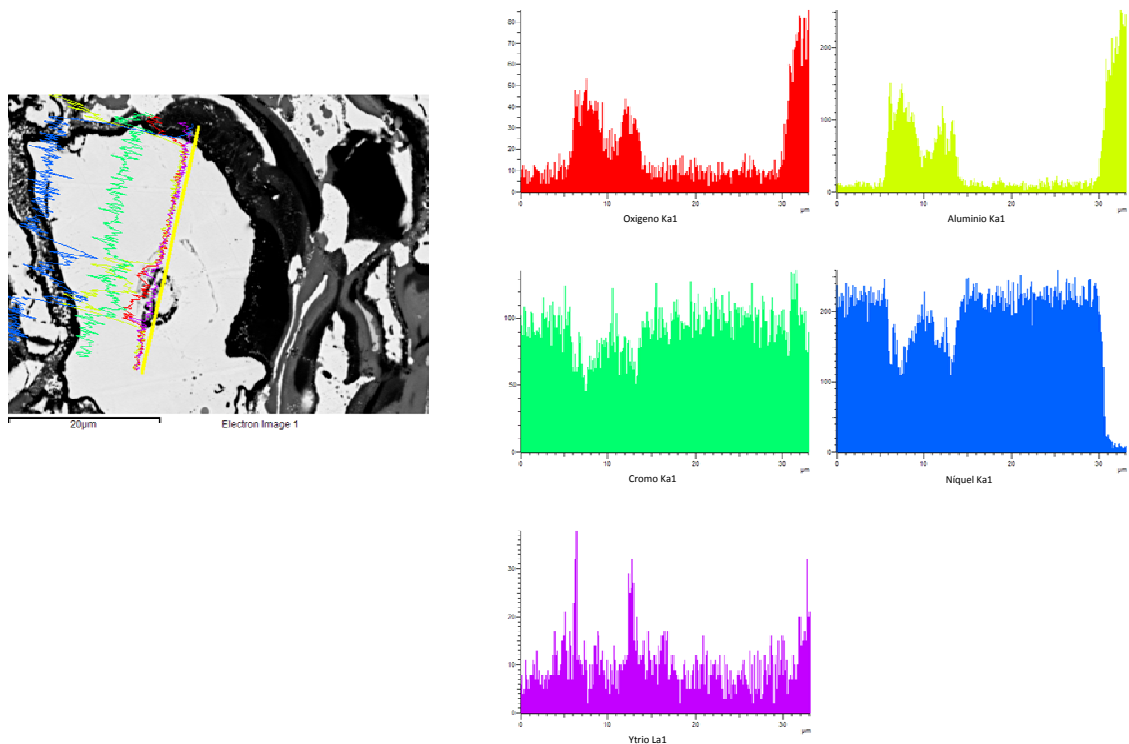


Figura 5.19. Análisis en línea de la sección transversal de partícula de NiCr con borde de alúmina en el sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras tratamiento térmico.

En el resto de recubrimientos se aprecia una caída más suave en su concentración según aumenta la temperatura. Así, la zona del recubrimiento donde se produce la difusión del hierro también aumenta, tal y como aparece reflejado en la tabla 5.10. En el caso del níquel, se puede observar una mayor concentración en las zonas central y exterior también para temperaturas crecientes. Las figuras 5.18 a 5.22 muestran los análisis en línea para los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras el tratamiento térmico así como a las tres temperaturas en que se han realizado los ensayos de oxidación isotérmica.

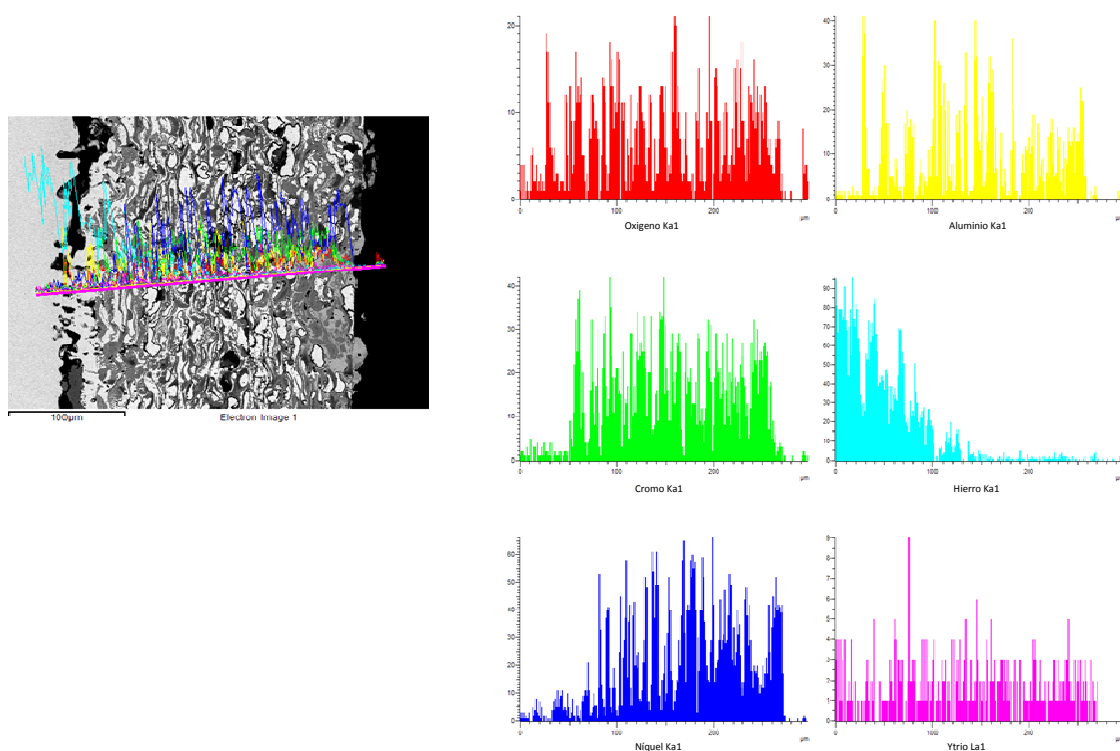


Figura 5.20. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

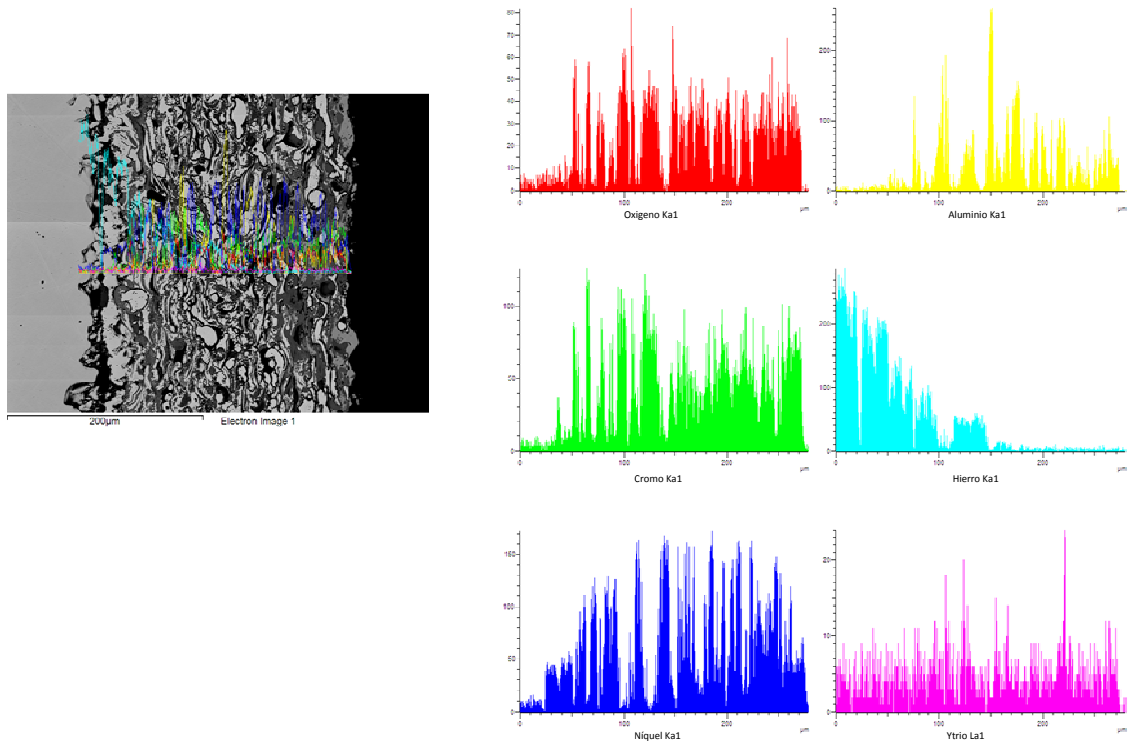


Figura 5.21. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

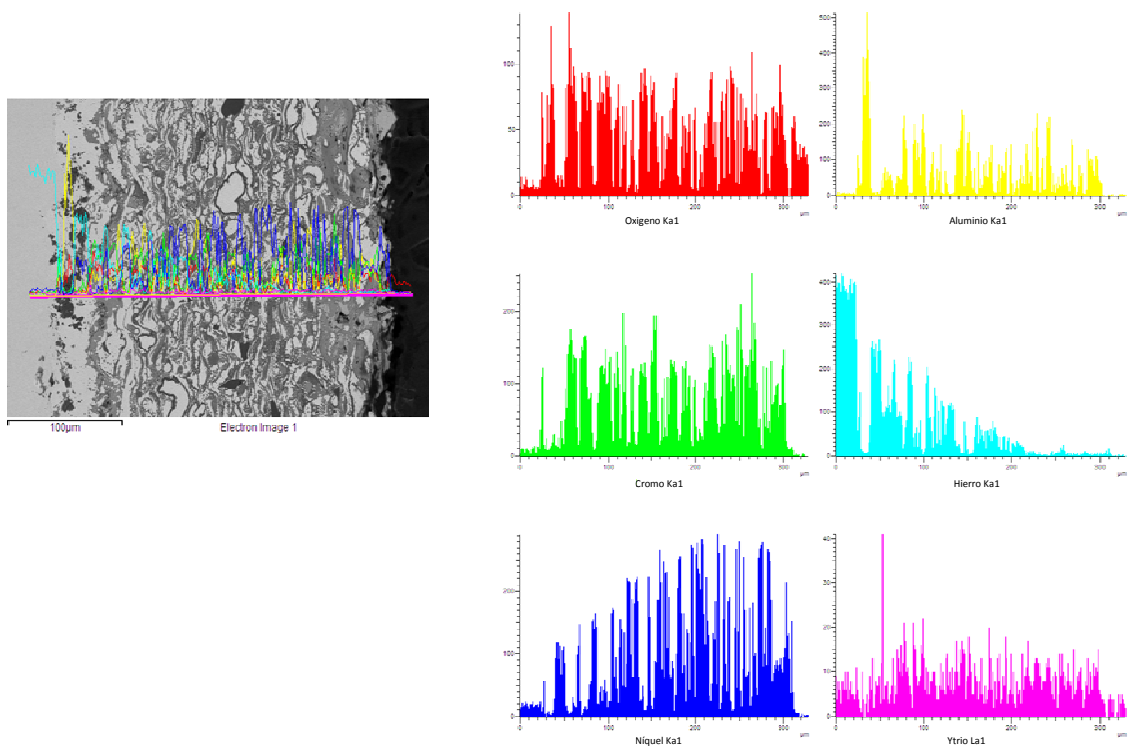


Figura 5.22. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

5.4.2.3. Estudio de la distribución de fases/elementos (Mapping)

Los datos correspondientes a la distribución de los distintos elementos a través del recubrimiento (mapping) nos aportan una información adicional del comportamiento de los mismos frente a oxidación isotérmica a alta temperatura.

En la figura 5.23, que corresponde al material en estado proyectado, puede corroborarse la ausencia de difusión del hierro a través del recubrimiento, tal y como se ha dicho anteriormente. Además la distribución de los distintos elementos es homogénea, apreciándose además las partículas de alúmina adicionadas al recubrimiento como refuerzo.

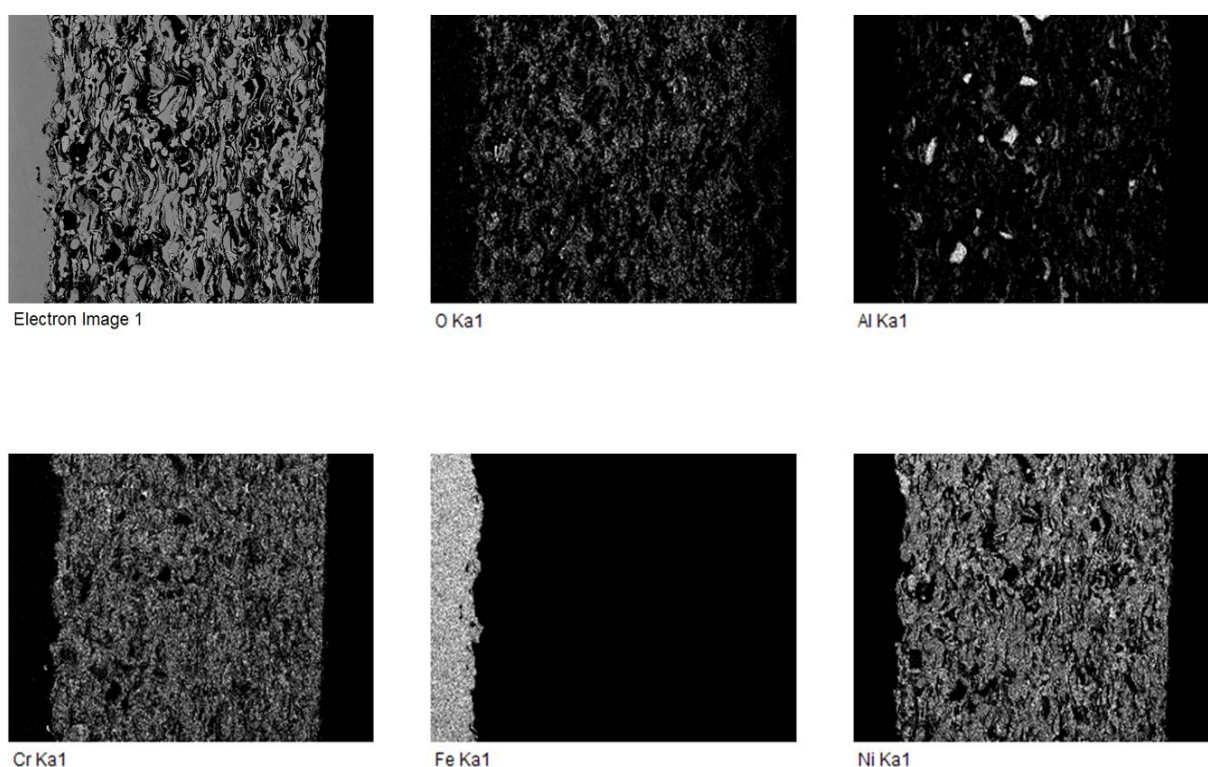


Figura 5.23. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras proyección térmica (as sprayed).

En el caso del material después del tratamiento térmico (figura 5.24) se observa que existe una mayor definición en la distribución de los elementos metálicos, en especial del níquel, correspondiente a las partículas blancas (NiCr), así como en el caso del aluminio correspondiente a la fase Al₂O₃ que las bordea. Aparece ya de forma clara la difusión del hierro a través de la capa, aunque debido a que esta muestra no ha sido sometida al ensayo de termogravimetría, la distancia de difusión es menor que en los siguientes casos.

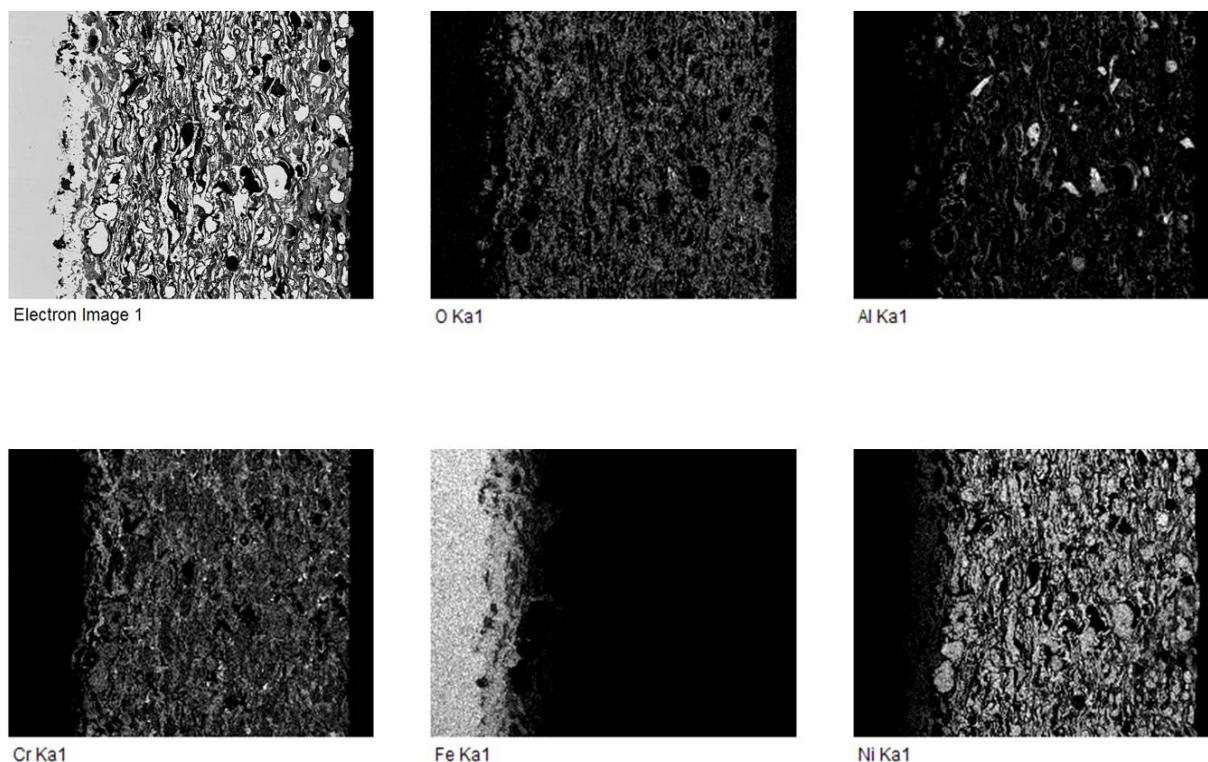


Figura 5.24. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras tratamiento térmico.

A partir del análisis de las probetas ensayadas en el TGA, figuras 5.26 a 5.28, se observa que las partículas de alúmina provenientes del refuerzo cerámico añadido a la superaleación, así como la alúmina que recubre las partículas de Ni-Cr, suponen un obstáculo para la difusión de especies iónicas a su través. En el caso del oxígeno, cuyos átomos de pequeño tamaño y gran movilidad presentan gran tendencia a la difusión, ésta se ve impedida y no aparece rastro de este elemento en el interior de los granos recubiertos por la alúmina. Tampoco pueden las especies metálicas, como el hierro o el níquel, penetrar en su microestructura para su difusión, proporcionando pues a los recubrimientos una efectiva barrera que reduce tanto la entrada del oxígeno como la salida de iones metálicos y su posterior oxidación. Esto se puede apreciar también mediante la superposición del mapping de los elementos sobre la micrografía correspondiente. En la figura 5.25 se observa la desviación en la trayectoria del hierro para su difusión debido al efecto de la alúmina. Este efecto es patente en todos los recubrimientos que forman alúmina por lo que únicamente se muestra una imagen representativa, correspondiente al material tras el tratamiento térmico.

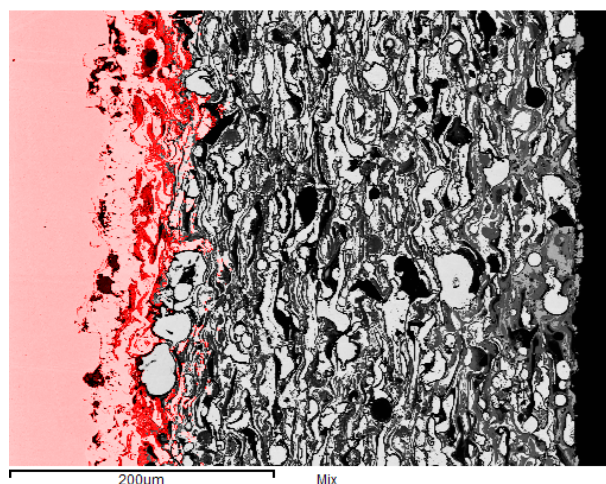


Figura 5.25. Superposición de la distribución del hierro sobre la micrografía del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras tratamiento térmico.

Esta es la causa a la que se atribuyen las notables diferencias en cuanto al comportamiento frente a oxidación isotérmica, mostrados en la figura 5.11, relativa a la comparación de los resultados de termogravimetría de los recubrimientos convencionales y con refuerzo. Por tanto, el efecto que produce la adición de alúmina es doble; por un lado supone una aportación de partículas de alúmina masiva que se distribuyen de manera homogénea a lo largo del recubrimiento y dificultan los procesos de difusión; por el otro, al incrementar el contenido en aluminio, favorecen la difusión de éste hacia los bordes de grano de la superaleación que forman la capa de alúmina protectora. La formación de esta capa también está favorecida por el propio contenido en aluminio de la superaleación, del 10% en peso, que migra hacia los bordes de grano y reacciona con el oxígeno para formar también esta fase cerámica. El hecho de que el número de partículas bordeadas con alúmina sea mucho mayor en el caso del material con refuerzo hace deducir un efecto sinérgico de ambos fenómenos, por un lado la alúmina incorporada en masa y por el otro el aluminio propio de la superaleación.

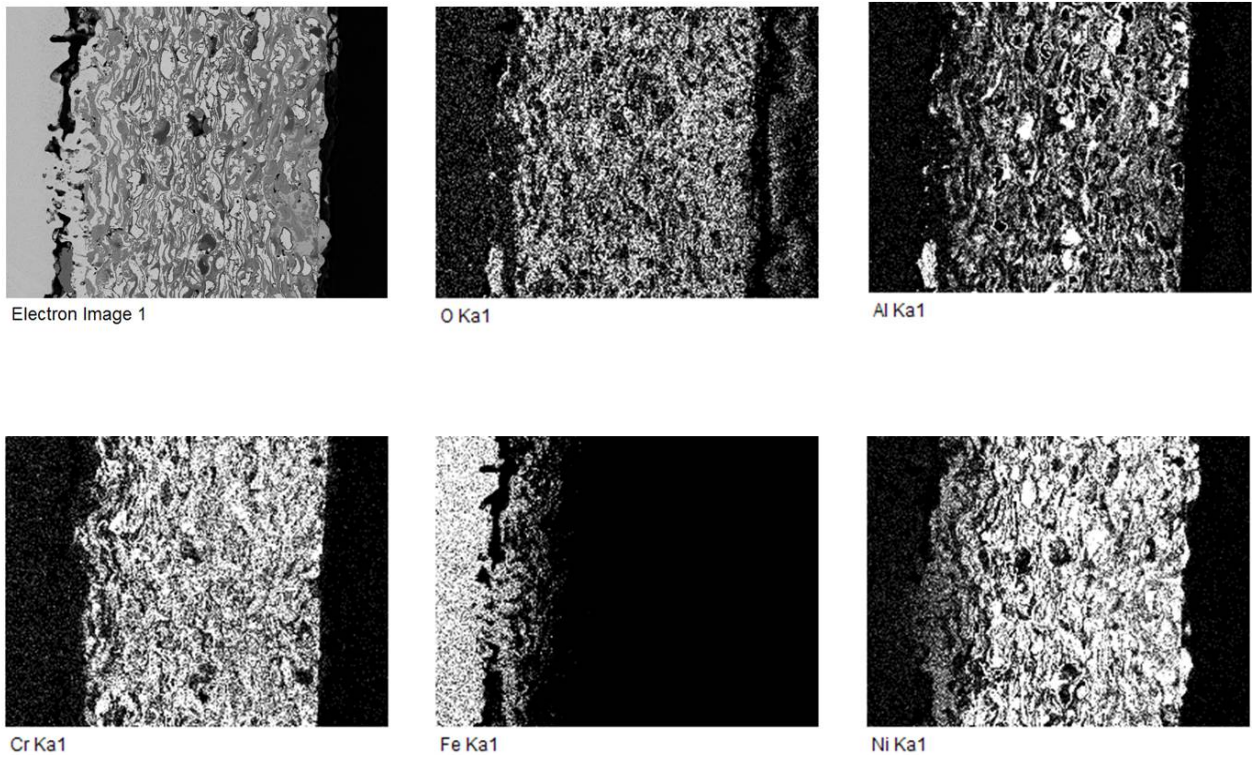


Figura 5.26. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

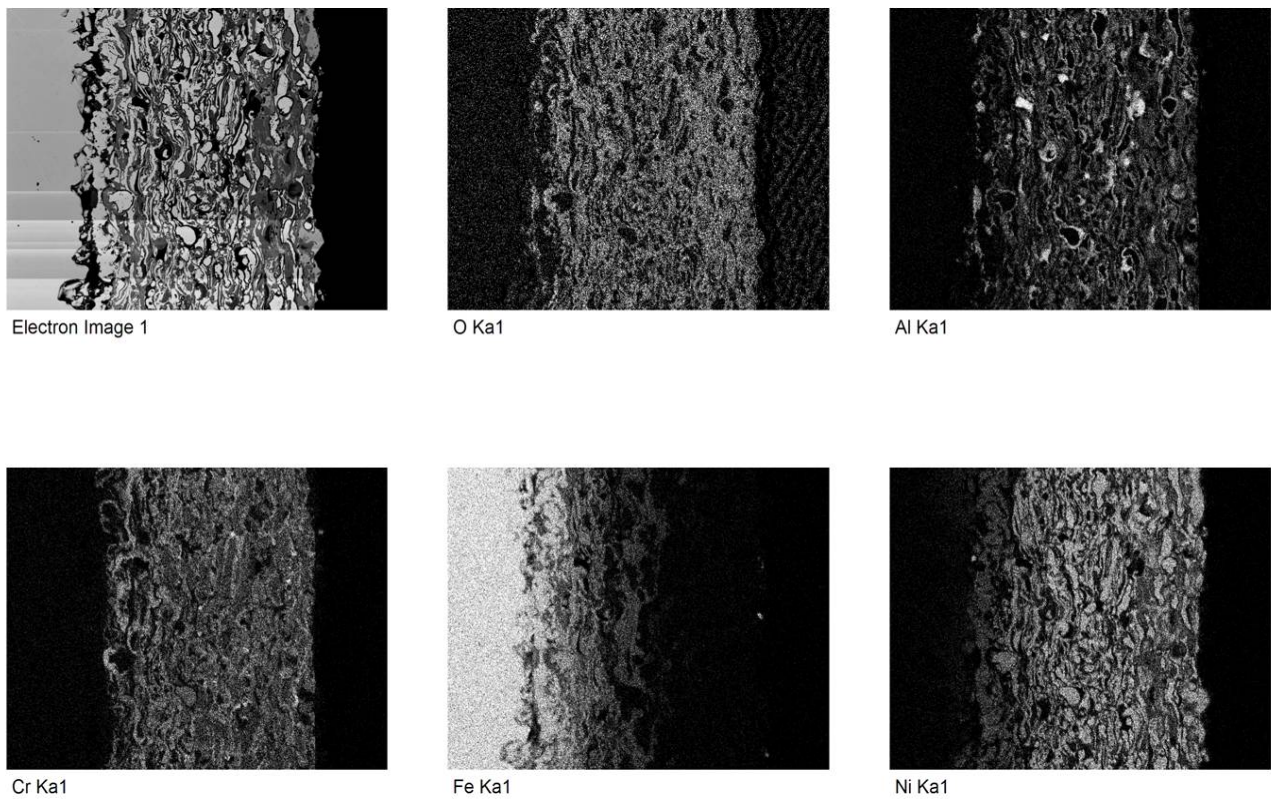


Figura 5.27. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

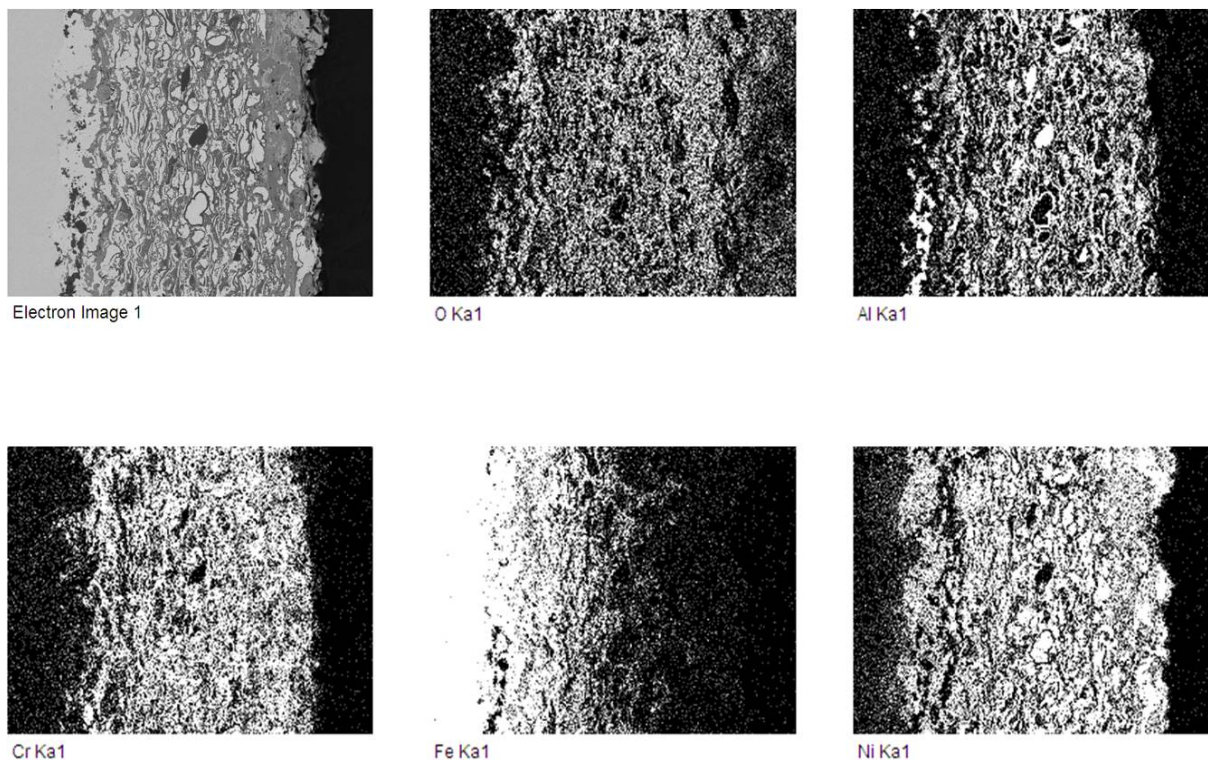


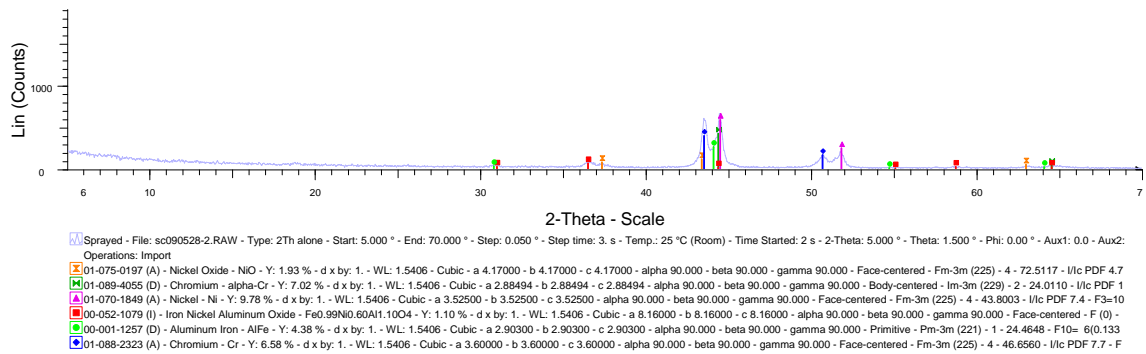
Figura 5.28. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

En el caso del sistema superaleación/alúmina estudiado, con adición de elementos reactivos, los resultados de los correspondientes mapping nos confirman un comportamiento similar para todos ellos. Por este motivo, estos resultados no se expondrán en este capítulo sino que se recogen en el Anexo 1 de este trabajo.

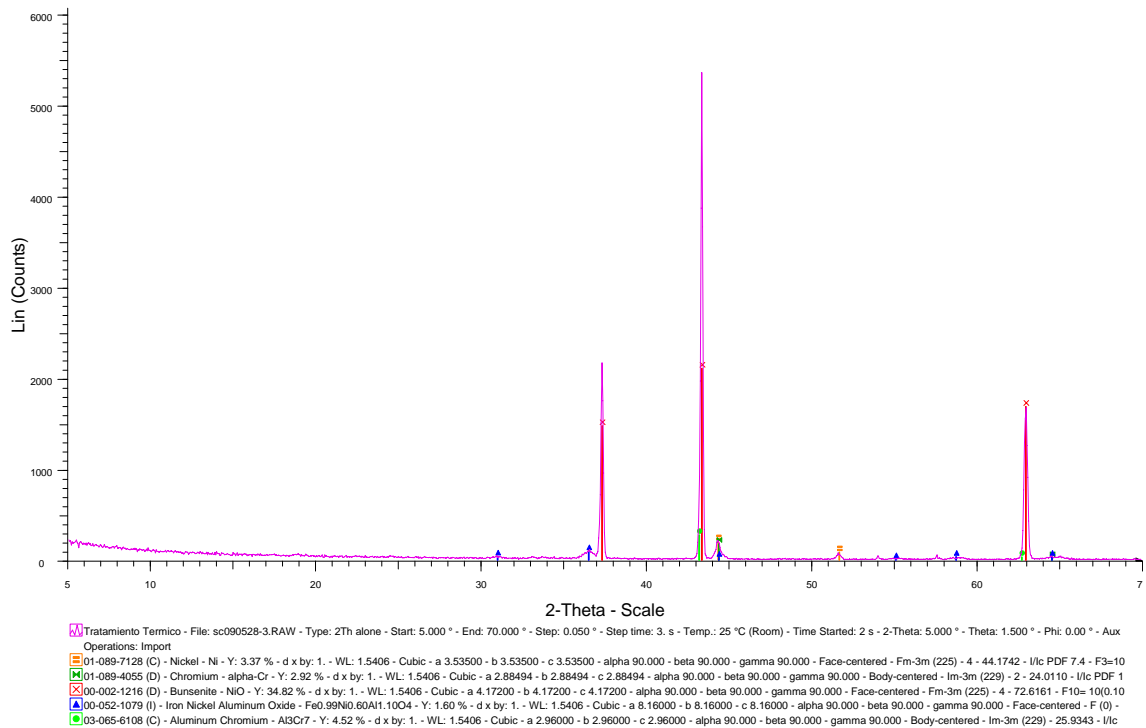
5.4.3. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los difractogramas de incidencia rasante o superficial complementan los resultados obtenidos de microscopía. La figura 5.29 muestra los resultados de difracción de rayos X a las tres temperaturas de ensayo, así como de las muestras en estado de proyección térmica y tras el tratamiento térmico. Este estudio nos permitirá también comprobar la evolución microestructural de este sistema, en cada etapa de su tratamiento.

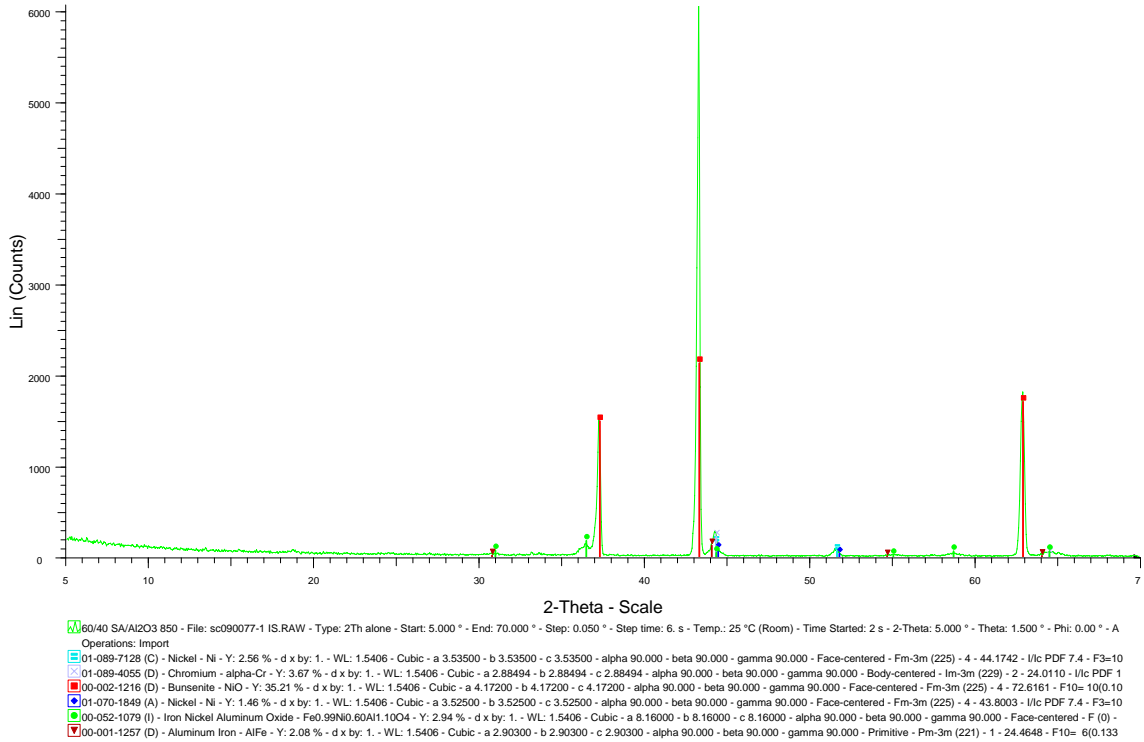
60/40 Tras proyección térmica



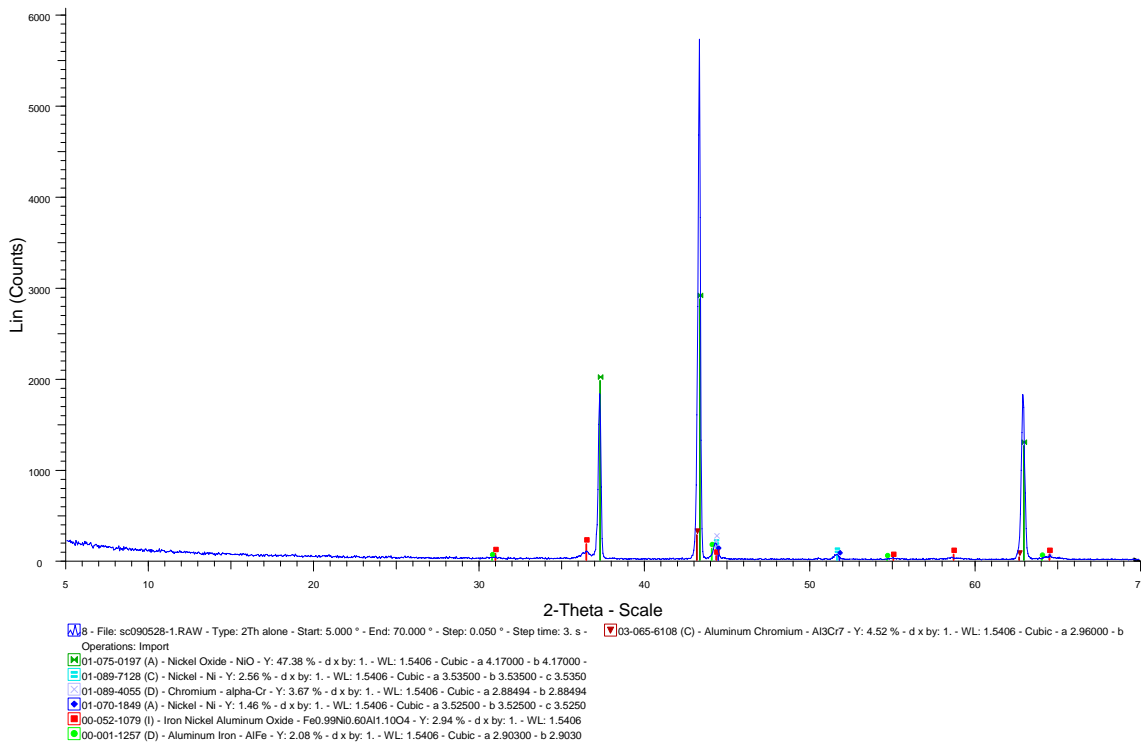
60/40 Tras tratamiento térmico



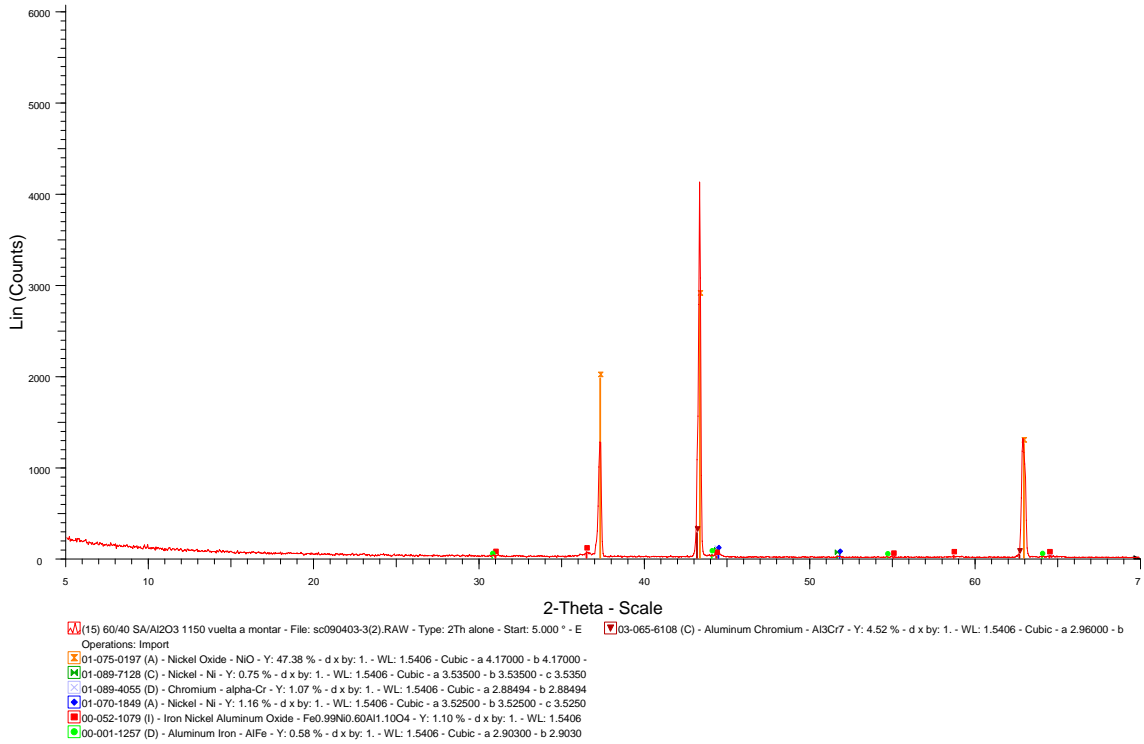
60/40 SA/alúmina 850° C



60/40 SA/Alúmina 1000° C



60/40 SA/Alúmina 1150° C



Comparativa NiCrAlY/Alúmina (60/40 wt%)

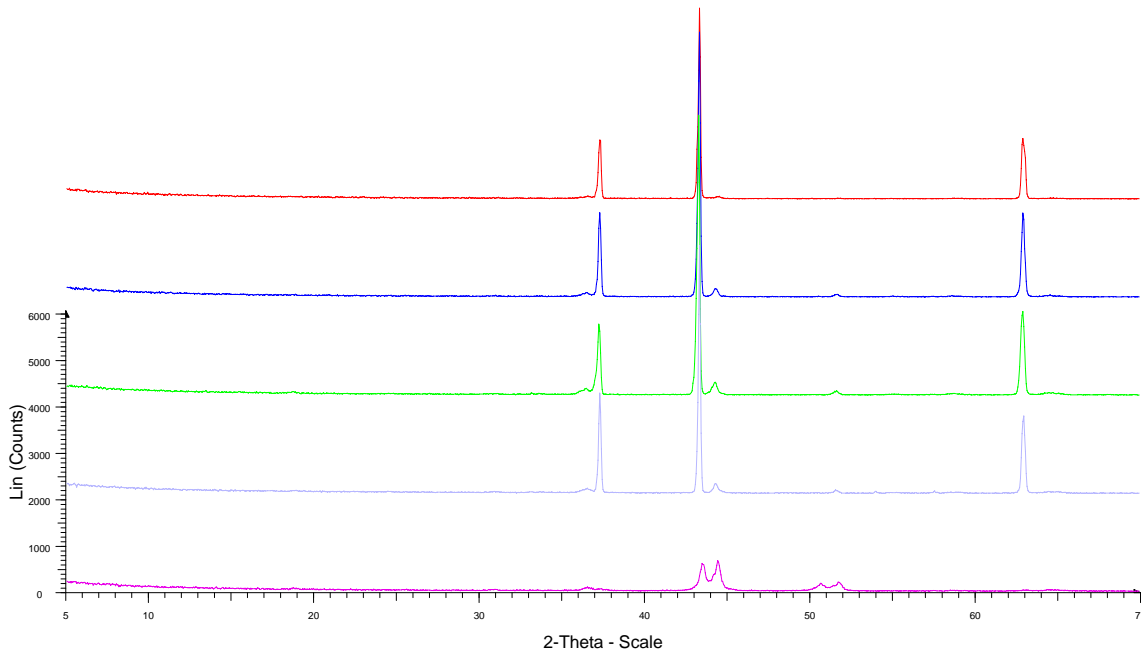


Figura 5.29. Espectro de difracción de rayos X (incidencia rasante) del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), en estado de proyección (as sprayed-violeta), tras tratamiento térmico (morado) y tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C (verde), 1000° C (azul) y 1150° C (rojo).

Las fases superficiales y subsuperficiales que aparecen en las diferentes condiciones son (tabla 5.11):

| Ángulo | Fase | 60/40 As sprayed | 60/40 Tto. térmico | 60/40 (850° C) | 60/40 (1000° C) | 60/40 (1150° C) |
|--------|---------------------------------|------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 31 | $Fe_{0.99}Ni_{0.60}Al_{1.1}O_4$ | ✓ | ✓ | ✓ | | |
| 36.5 | $Fe_{0.99}Ni_{0.60}Al_{1.1}O_4$ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 37.5 | NiO | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 43.5 | NiO | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 43.5 | Cr | ✓ | | | | |
| 43.5 | Al_3Cr_7 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 44.5 | Ni | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 50.5 | Cr | ✓ | | | | |
| 51.8 | Ni | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 55 | $Fe_{0.99}Ni_{0.60}Al_{1.1}O_4$ | ✓ | ✓ | | | |
| 58.7 | $Fe_{0.99}Ni_{0.60}Al_{1.1}O_4$ | ✓ | ✓ | | | |
| 63 | NiO | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 64.5 | $Fe_{0.99}Ni_{0.60}Al_{1.1}O_4$ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |

Tabla 5.11. Fases formadas en la superficie de los recubrimientos NiCrAlY/ Al_2O_3 (60/40 wt%), en estado de proyección (as sprayed), tras tratamiento térmico y tras oxidación isotérmica durante 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C.

En la tabla 5.12 se muestran los mismos resultados de forma más resumida.

| | | Oxido de níquel NiO | Cromo | Níquel | $Fe_{0.99}Ni_{0.60}Al_{1.10}O_4$ | Al_3Cr_7 |
|--------------|-------|---------------------|-------|--------|----------------------------------|------------|
| As sprayed | 60/40 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| Tto. térmico | 60/40 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ |
| 850° C | 60/40 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1000° C | 60/40 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1150° C | 60/40 | ✓ | | | | ✓ |

Tabla 5.12. Resumen de las fases formadas en la superficie de los recubrimientos NiCrAlY/ Al_2O_3 (60/40 wt%), en estado de proyección (as sprayed), tras tratamiento térmico y tras oxidación isotérmica durante 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C.

Analizando estos espectros de difracción de rayos X se puede deducir que, en las condiciones de proyección térmica, las fases mayoritarias corresponden al níquel y cromo, elementos mayoritarios de la superaleación. Estas fases conservan todavía el carácter metálico, aunque se puede apreciar también cierta oxidación del níquel debido a las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de proyección. Aparece también un óxido mixto de hierro, níquel y aluminio de tipo espinela.

Después del tratamiento térmico, que ya ha sido definido en el capítulo anterior, y dado que las probetas permanecen durante 4 horas a la máxima temperatura de tratamiento (1100° C), se desarrolla principalmente la fase de óxido de níquel. Así

mismo, las fases metálicas bien desaparecen como en el caso del cromo, bien poseen una menor intensidad en el caso del níquel. Tras el tratamiento térmico también se puede observar que se forma una fase intermetálica aluminio-cromo (Al_3Cr_7), que surge de la evolución de la microestructura durante el ciclo térmico.

Las fases superficiales y subsuperficiales formadas una vez realizados los ensayos de oxidación isotérmica a las diferentes temperaturas son muy similares entre sí y también similares a las que se acaban de describir para el tratamiento térmico. Cabe destacar sin embargo, que a medida que se incrementa la temperatura del ensayo, el predominio de la fase de óxido de níquel se hace mayor y, en el caso de las probetas ensayadas a 1150°C , las fases de níquel y $\text{Fe}_{0.99}\text{Ni}_{0.60}\text{Al}_{1.10}\text{O}_4$ desaparecen. Por último, comparando los diferentes espectros, se puede decir que tras el tratamiento térmico la estructura de los recubrimientos se estabiliza en gran medida, únicamente sufriendo evoluciones de menor relevancia tras los ensayos de oxidación.

Estos resultados se corresponden con los obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido y que han sido mostrados en el apartado anterior, ya que como se ha visto, el espesor de la capa de oxidación externa de predominio de óxido de níquel, aumenta de forma directa con la temperatura de ensayo.

De la misma manera que en el caso del mapping, debido a que los resultados de difracción de rayos X obtenidos para los recubrimientos con adición de elementos reactivos son muy similares a los recubrimientos superaleación/alúmina, no se estudiarán en los apartados sucesivos relativos a la influencia de los elementos reactivos en el comportamiento de los recubrimientos. No obstante se pueden ver estos espectros superpuestos, para las distintas temperaturas de ensayo en el apartado final de resumen de este capítulo.

5.5. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN/ Al_2O_3 (60/40)+0.05% Hf

5.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En los apartados siguientes se evalúa la influencia sobre el sistema anterior, superaleación/refuerzo cerámico, de la adición de diferentes porcentajes de elementos reactivos, en este caso un 0.05% en peso de hafnio. La figura 5.30 muestra los resultados de TGA de este sistema a las tres temperaturas de trabajo, comparándolos con el recubrimiento de referencia sin elementos reactivos, analizado anteriormente.

Comparativa 60/40 y 60/40+0.05% Hf

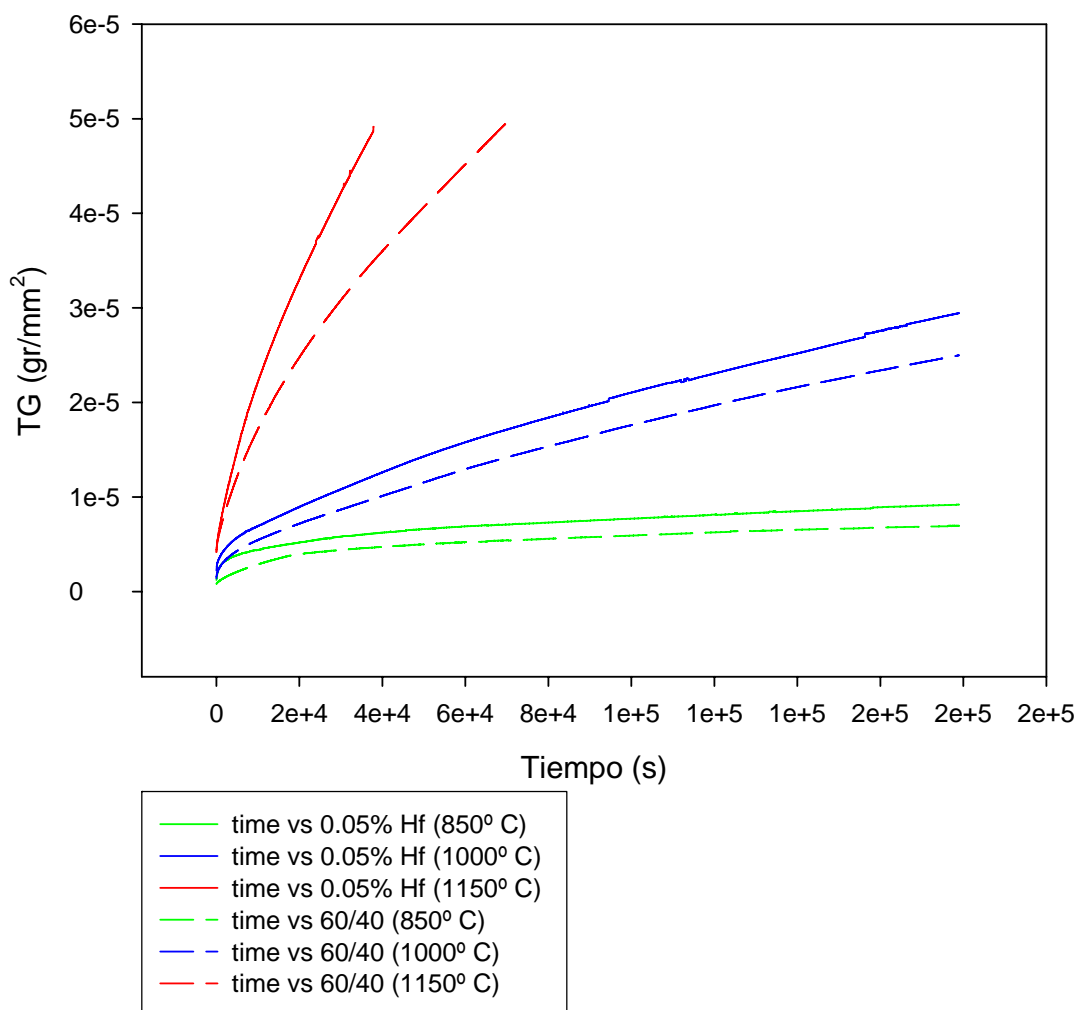


FIGURA 5.30. Comparativa de resultados de termogravimetría de los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃ y NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Hf, respectivamente, para las tres temperaturas analizadas

Se observa que, si bien la tendencia de oxidación es la misma en los dos sistemas a las tres temperaturas de ensayo, ocurre que el recubrimiento que contiene el 0.05% en peso de hafnio, la constante de oxidación es mayor, independientemente de que se trate de un ajuste lineal o parabólico. Las tablas 5.13 y 5.14 muestran los correspondientes valores de dichas constantes K_l y K_p para el recubrimiento con 0.05% en peso de hafnio.

| Temperatura (° C) | K_p (g ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹) |
|-------------------|--|
| 850 | 2.443·E ⁻⁰⁸ |
| 1000 | 6.691·E ⁻⁰⁸ |
| 1150 | 2.384·E ⁻⁰⁷ |

Tabla 5.13. Valores de la constante de oxidación parabólica del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Hf, a las distintas temperaturas de ensayo

| Temperatura (° C) | K_l (g·cm ⁻² ·s ⁻¹) |
|-------------------|--|
| 850 | 2.125·E ⁻¹¹ |
| 1000 | 1.207·E ⁻¹⁰ |
| 1150 | 8.779·E ⁻¹⁰ |

Tabla 5.14. Valores de la constante de oxidación lineal del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Hf, a las distintas temperaturas de ensayo. Ajuste a partir de 20.000 segundos

Se concluye por tanto que el recubrimiento con 0.05% en peso de hafnio no aporta ninguna mejora desde el punto de vista de resistencia a oxidación a ninguna de las temperaturas estudiadas, si bien al contrario empeora el comportamiento del sistema.

5.5.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.5.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

El estudio mediante SEM de la micrografía de los recubrimientos con adición del 0.05% en peso de hafnio no revela prácticamente diferencias respecto al recubrimiento de referencia NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%). Las fases formadas, tal y como se aprecia en la tabla 5.15, son las mismas en ambos recubrimientos.

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | |
|---------|----------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| 850° C | 60/40+0.05% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1000° C | 60/40+0.05% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | 60/40+0.05% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |

Tabla 5.15. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C, respectivamente

Las figuras 5.31 a 5.33 muestran las micrografías de la sección transversal de los recubrimientos con la adición del 0.05% Hf.

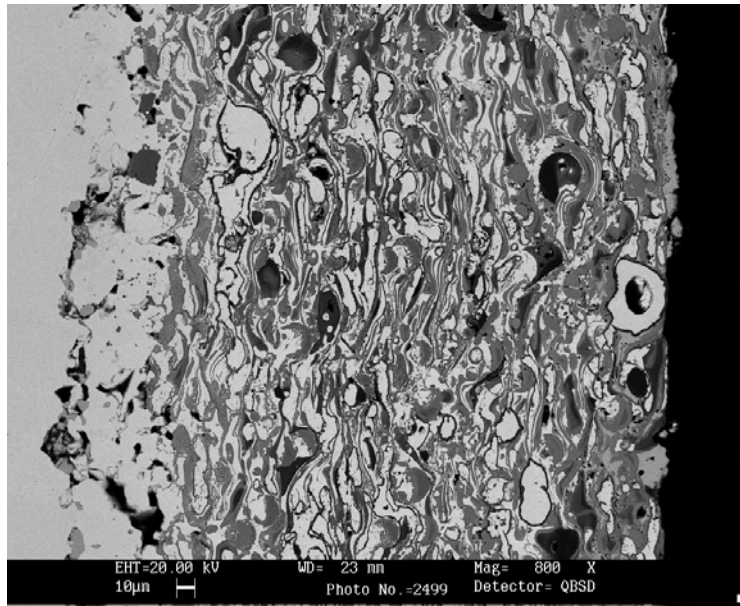


Figura 5.31. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

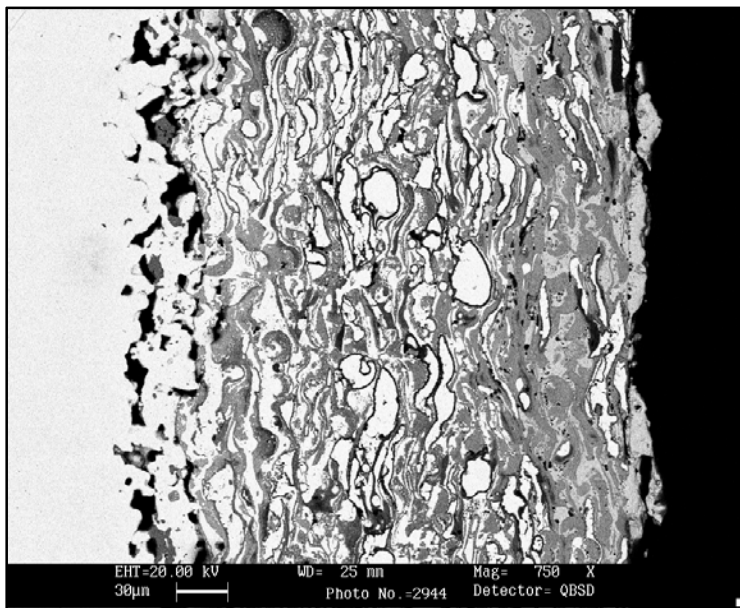


Figura 5.32. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

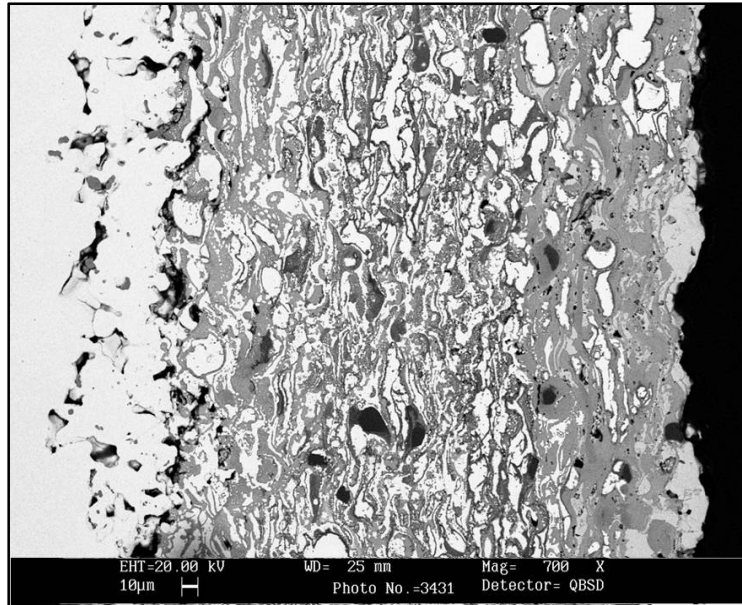


Figura 5.33. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

Como se ha dicho, no se aprecia el efecto de la adición del hafnio en estas proporciones, por lo que su efecto será en cualquier caso menor. En estos recubrimientos se observan partículas de hafnio en estado metálico. Estas partículas forman aglomerados a todas las temperaturas analizadas, pero a 1150° C algunas de ellas se encuentran entremezcladas con otras de óxido de níquel, figura 5.34.

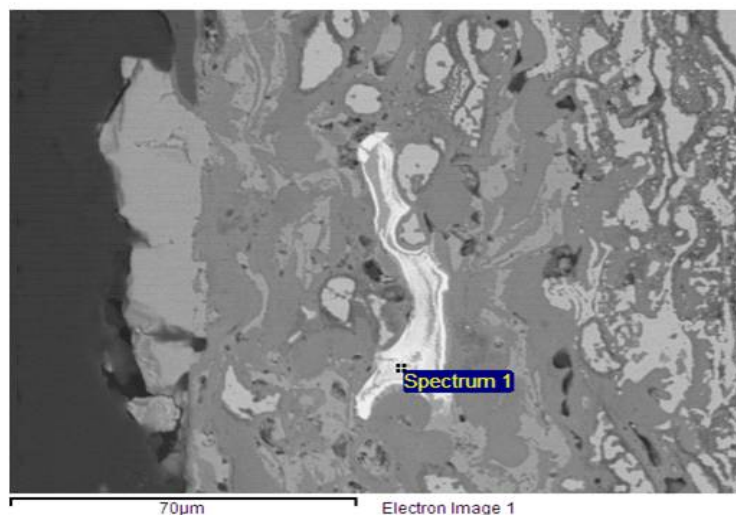


Figura 5.34. Detalle partícula Hf en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

Este dato se puede corroborar mediante el microanálisis de dicha partícula, mostrado en la figura 5.35.

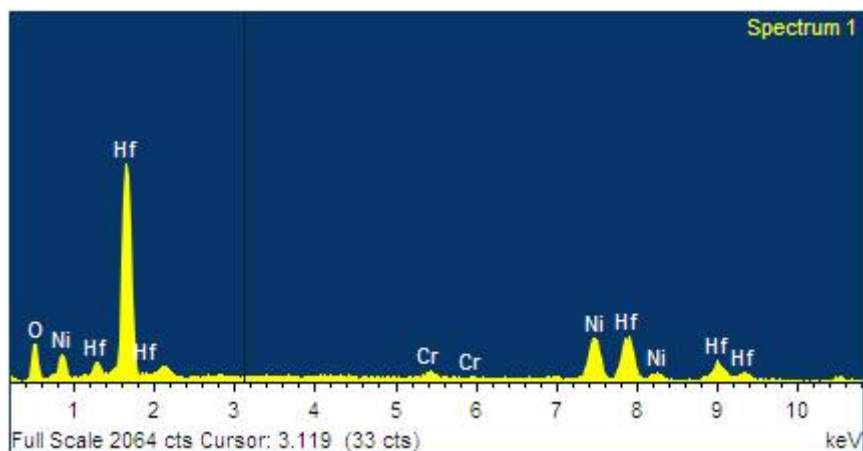


Figura 5.35. Espectro EDAX de la partícula Hf en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

Además de esta diferencia y a partir de los datos de microanálisis de las fases presentes en dichos recubrimientos, se observa que a la temperatura de 1150° C aparece una pequeña cantidad de oxígeno (en torno al 6%) en las fases NiCr rodeadas de alúmina, de lo que se deduce que en estos recubrimientos se produce una incipiente oxidación de estas partículas por una mayor capacidad de difusión del oxígeno, que pudiera ser atribuida a la adición de hafnio. Esto explicaría la mayor ganancia en peso durante el proceso de oxidación isotérmica analizado en el apartado de termogravimetría, donde los recubrimientos con adición de hafnio tienen un comportamiento peor que el recubrimiento de referencia NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%).

5.5.2.2. Análisis en línea

Los resultados de los análisis en línea de los recubrimientos con adición del 0.05% de hafnio, nos permiten, conjuntamente con las micrografías obtener los datos acerca del espesor de dichos recubrimientos, así como la distancia a la que difunde el hierro desde el material base, tabla 5.16.

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|--|-------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 850 | 330 | 140 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 1000 | 310 | 160 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 1150 | 380 | 260 |

Tabla 5.16. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Hf a 850, 1000 y 1150° C

Estos datos también están en línea con lo dicho anteriormente ya que en estos recubrimientos se forma una mayor cantidad de oxidación en la superficie exterior y también una mayor difusión del hierro, con lo que parece que el hafnio afecta a la difusividad de las especies, tal y como se ha encontrado en la literatura.

Dado que no existen diferencias apreciables respecto de los recubrimientos sin hafnio, sólo se expondrá el análisis en línea de uno de los recubrimientos (figura 5.36), pudiéndose consultar el resto en el Anexo 1 de este trabajo.

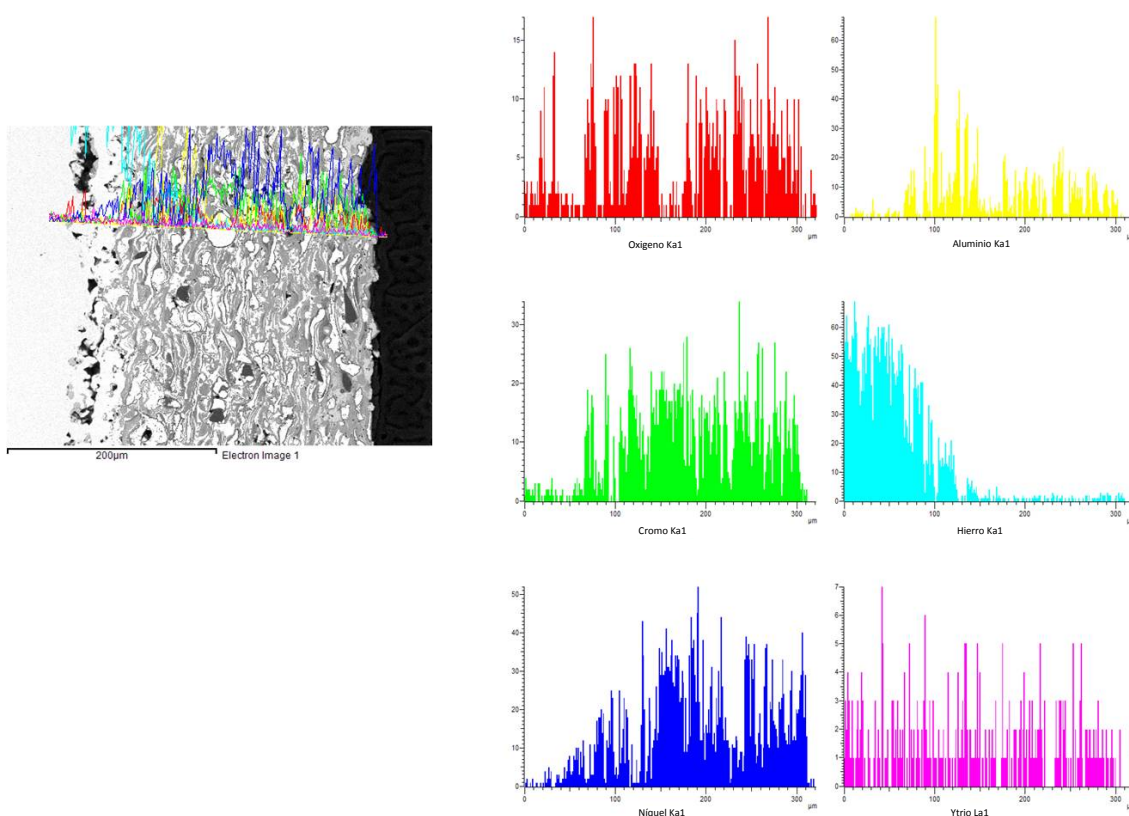


Figura 5.36. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

5.6. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN/Al₂O₃ (60/40)+0.1% Hf

5.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En los apartados siguientes se evalúa la influencia sobre el sistema superaleación/refuerzo cerámico, de la adición de un 0.1% en peso de hafnio. La figura 5.37 muestra los resultados de TGA de este sistema a las tres temperaturas de trabajo, comparándolos con el recubrimiento de referencia sin elementos reactivos, analizado anteriormente.

Comparativa 60/40 y 60/40+0.1% Hf

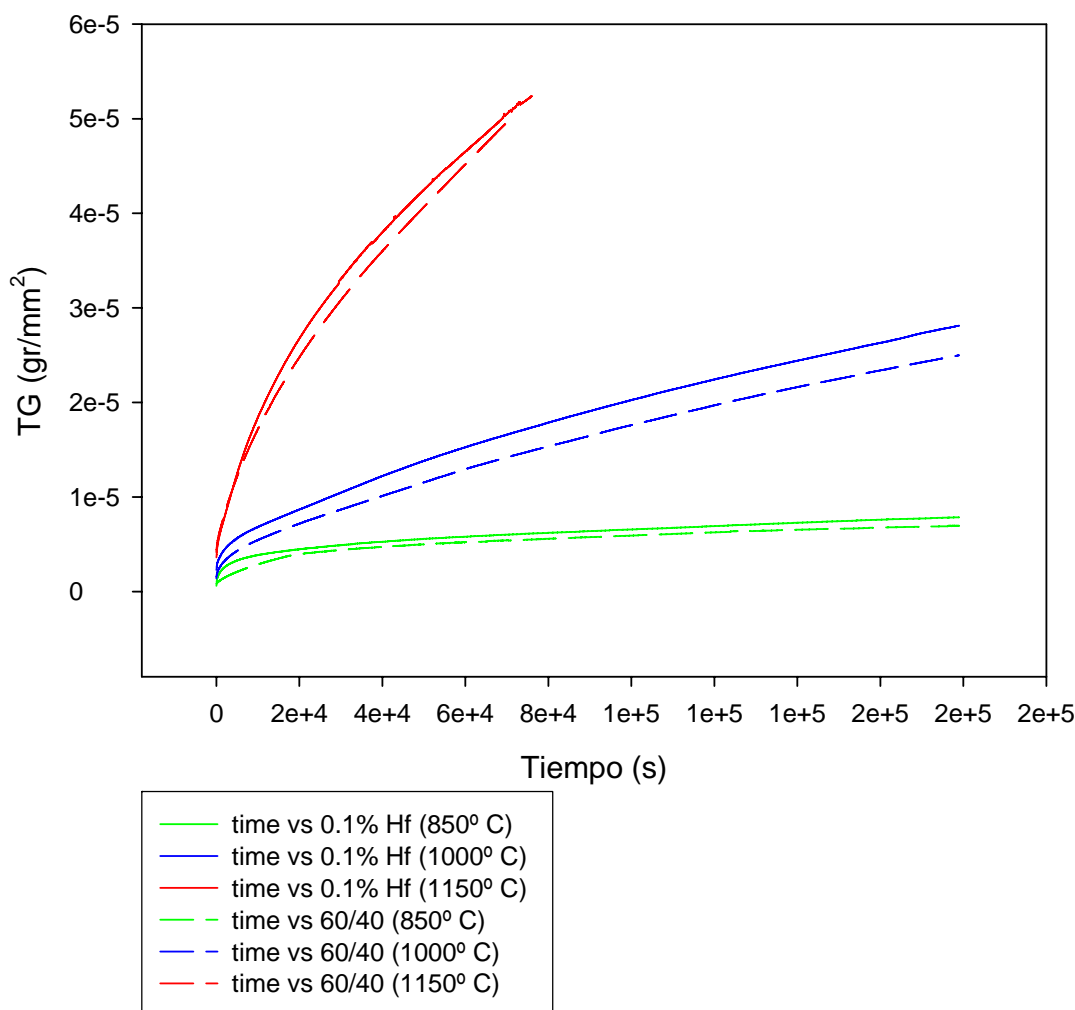


FIGURA 5.37. Comparativa de resultados de termogravimetría de los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃ y NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Hf, respectivamente, para las tres temperaturas analizadas

Se observa que la tendencia de oxidación es la misma en los dos sistemas a las tres temperaturas de ensayo. De todas formas, ocurre que a la temperatura de 1150° C, el recubrimiento con 0.1% de hafnio, presenta un mejor comportamiento a oxidación que el recubrimiento de referencia, en base al valor de constante de oxidación lineal K_l . Las tablas 5.13 y 5.14 muestran los correspondientes valores de dichas constantes K_l y K_p para el recubrimiento con 0.1% en peso de hafnio.

| Temperatura (° C) | K_p (g ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹) |
|-------------------|--|
| 850 | 2.083·E ⁻⁰⁸ |
| 1000 | 6.458·E ⁻⁰⁸ |
| 1150 | 1.900·E ⁻⁰⁷ |

Tabla 5.19. Valores de la constante de oxidación parabólica del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.1% Hf, a las distintas temperaturas de ensayo

| Temperatura (° C) | K_1 (g·cm ⁻² ·s ⁻¹) |
|-------------------|--|
| 850 | 1.873·E ⁻¹¹ |
| 1000 | 1.149·E ⁻¹⁰ |
| 1150 | 4.479·E ⁻¹⁰ |

Tabla 5.20. Valores de la constante de oxidación lineal del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ + 0.1% Hf, a las distintas temperaturas de ensayo. Ajuste a partir de 20.000 segundos

Se concluye por tanto que, si bien el recubrimiento con 0.1% en peso de hafnio no aporta ningún beneficio al sistema a las temperaturas de 850° C y 1000° C, a 1150° C se aprecian mejoras que pueden ser atribuidas a fenómenos de activación térmica provocados por la adición del elemento reactivo. Obsérvese que éste mismo elemento en concentraciones menores no aportaba esta propiedad, lo que puede constituir un punto de partida para investigaciones futuras el incremento en el porcentaje de hafnio añadido al sistema NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%)

5.6.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.6.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

El estudio mediante SEM de la micrografía de los recubrimientos con adición del 0.1% en peso de hafnio, igual que en el caso anterior, no revela prácticamente diferencias respecto al recubrimiento de referencia NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%). Las fases formadas, tal y como se aprecia en la tabla 5.22, son las mismas en ambos recubrimientos.

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | | |
|---------|---------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| 850° C | 60/40+0.1% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | |
| 1000° C | 60/40+0.1% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| 1150° C | 60/40+0.1% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |

Tabla 5.22. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ + 0.1% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C, respectivamente

Las figuras 5.38 a 5.40 muestran las micrografías de la sección transversal de los recubrimientos con la adición del 0.1% Hf.

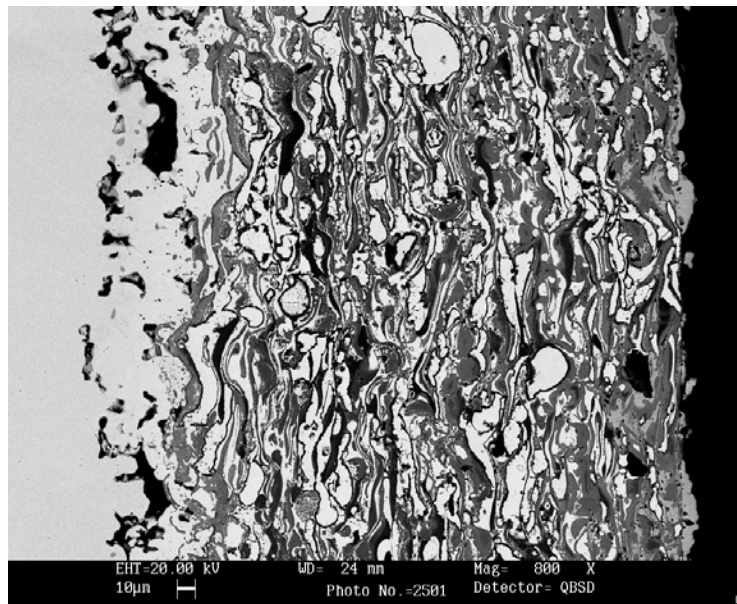


Figura 5.38. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

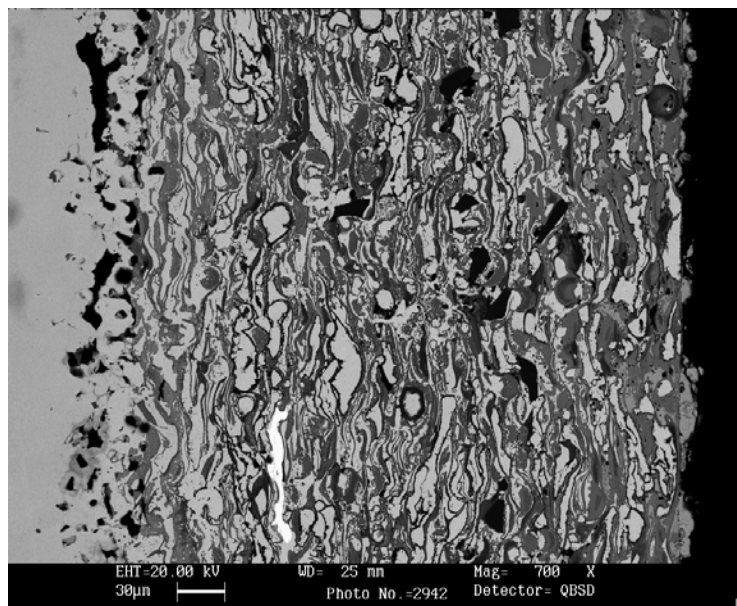


Figura 5.39. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

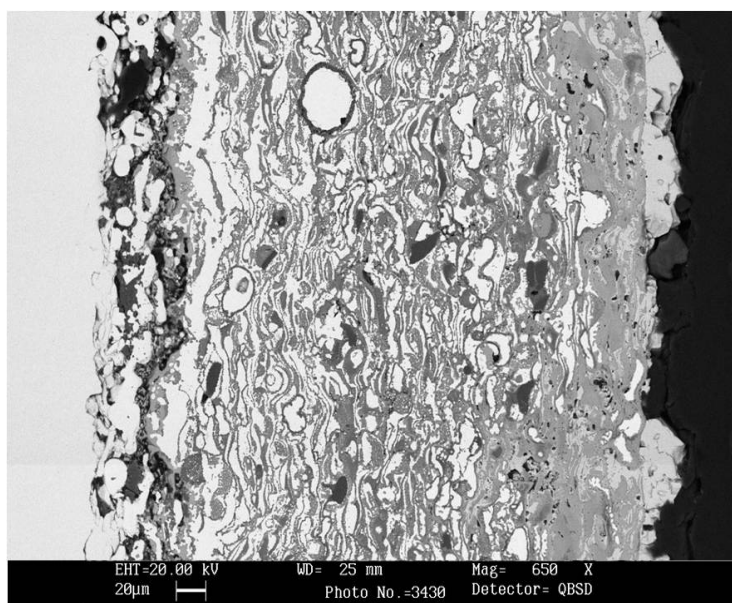


Figura 5.40. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

En estos recubrimientos ocurre como en el caso de la adición de 0.05% de hafnio, no se aprecia su efecto estas proporciones. También en estos recubrimientos se observan partículas de hafnio en estado metálico, excepto a 1150° C en que algunas de ellas se encuentran entremezcladas con otras de óxido de níquel.

A diferencia del caso anterior, no se observa a la temperatura de 1150° C la aparición de oxígeno en las fases NiCr rodeadas de alúmina, lo que explica el comportamiento tan similar entre éste recubrimiento y el recubrimiento de referencia NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%). Cabe llamar la atención sobre la formación de una capa casi continua del óxido mixto de aluminio-hierro en la interfase sustrato recubrimiento a esta misma temperatura de 1150° C, hecho que implicaría una mayor protección del sustrato, concordante con los resultados de termogravimetría.

5.6.2.2. Análisis en línea

Los resultados de los análisis en línea de los recubrimientos con adición del 0.1% de hafnio, nos permiten, conjuntamente con las micrografías obtener los datos acerca del espesor de dichos recubrimientos, así como la distancia a la que difunde el hierro desde el material base, tabla 5.23.

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (μm) | Difusión Fe (μm) |
|---|-------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 850 | 325 | 120 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 1000 | 370 | 150 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 1150 | 380 | 200 |

Tabla 5.23. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Hf a 850, 1000 y 1150° C

Dado que no existen diferencias apreciables respecto de los recubrimientos sin hafnio, sólo se expondrá el análisis en línea de uno de los recubrimientos (figura 5.41), pudiéndose consultar el resto en el Anexo 1 de este trabajo.

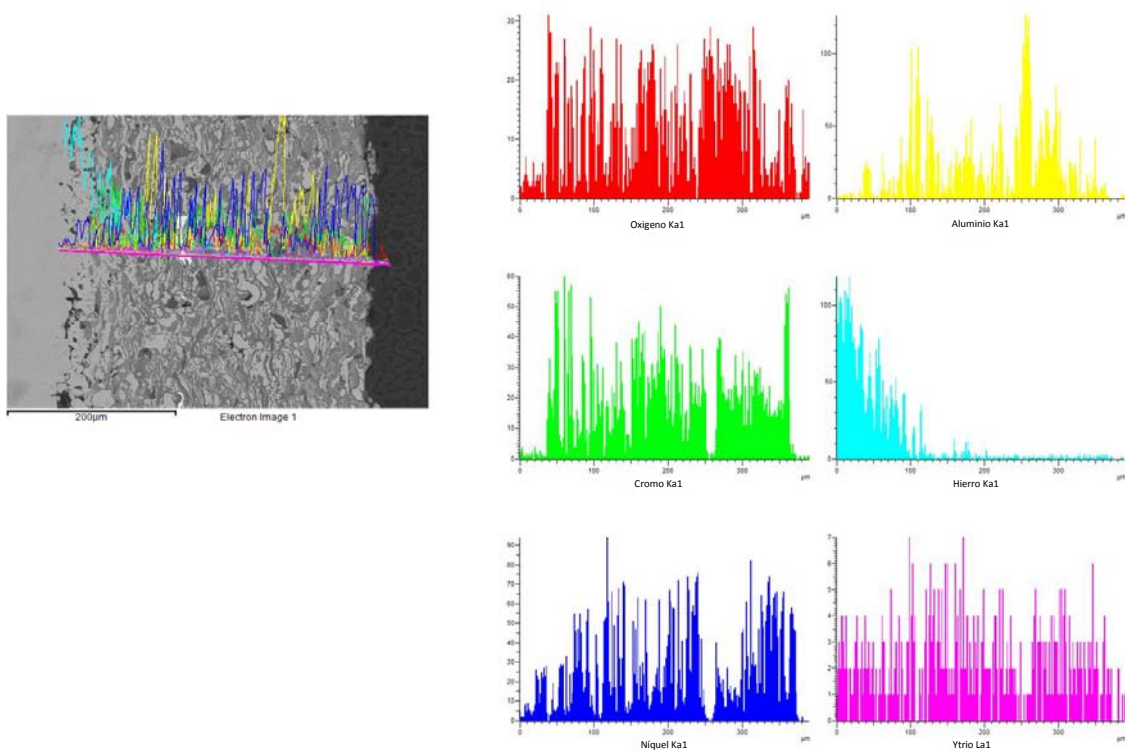


Figura 5.41. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Hf, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000° C.

5.7. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN/Al₂O₃ (60/40)+0.05% Ta

5.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En los apartados siguientes se evalúa la influencia sobre el sistema anterior, superaleación/refuerzo cerámico, de la adición de diferentes porcentajes de elementos reactivos, en este caso un 0.05% en peso de tántalo. La figura 5.42 muestra los resultados de TGA de este sistema a las tres temperaturas de trabajo, comparándolos con el recubrimiento de referencia sin elementos reactivos, analizado anteriormente.

Comparativa 60/40 y 60/40+0.05% Ta

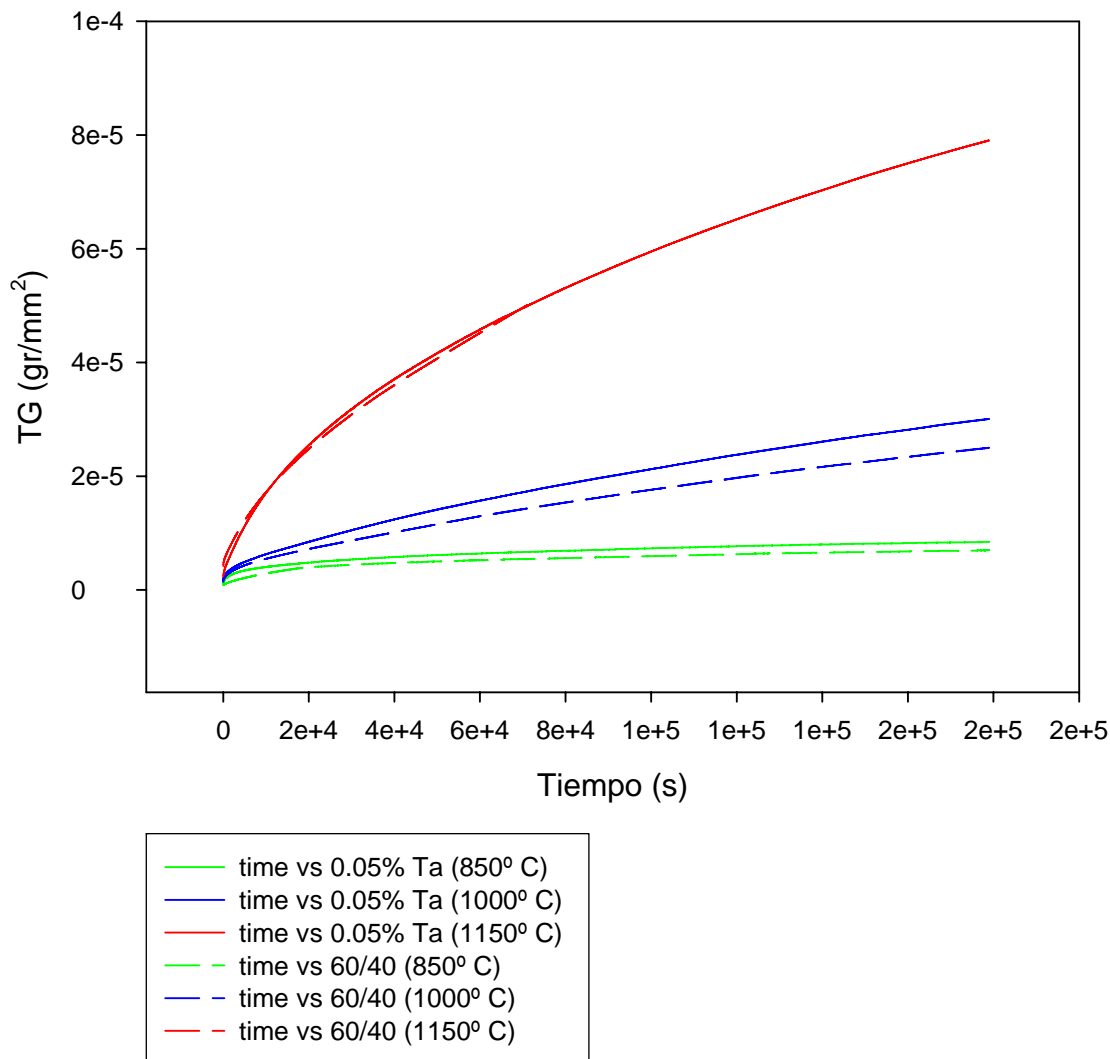


FIGURA 5.42. Comparativa de resultados de termogravimetría de los recubrimientos $NiCrAlY/Al_2O_3$ y $NiCrAlY/Al_2O_3+0.05\% Ta$, respectivamente, para las tres temperaturas analizadas

La masa ganada por oxidación en el sistema con adición de 0.05% de tántalo es superior respecto al recubrimiento de referencia, sin elementos reactivos. Esto se cumple a las temperaturas de ensayo de 850 y 1000° C. Para el caso de 1150° C, si bien el ajuste parabólico de la constante de oxidación (K_p) demuestra también un mejor comportamiento de este material, en el ajuste lineal que se revela como más fiel al comportamiento real de los materiales, el recubrimiento con 0.05% de tántalo supera al que no contiene elementos reactivos. Las tablas 5.26 y 5.27 muestran los correspondientes valores de dichas constantes K_l y K_p para el recubrimiento con 0.05% en peso de tántalo.

| Temperatura (° C) | K_p ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$) |
|-------------------|--|
| 850 | $2.281 \cdot E^{-08}$ |
| 1000 | $6.804 \cdot E^{-08}$ |
| 1150 | $1.873 \cdot E^{-07}$ |

Tabla 5.26. Valores de la constante de oxidación parabólica del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Ta, a las distintas temperaturas de ensayo

| Temperatura (° C) | K_l ($g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) |
|-------------------|--|
| 850 | $1.969 \cdot E^{-11}$ |
| 1000 | $1.290 \cdot E^{-10}$ |
| 1150 | $3.199 \cdot E^{-10}$ |

Tabla 5.27. Valores de la constante de oxidación lineal del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Ta, a las distintas temperaturas de ensayo. Ajuste a partir de 20.000 segundos

Este dato indica que la adición de este elemento en la composición de los recubrimientos puede mejorar este sistema. En cualquier caso, estos resultados se deben corroborar para la composición de 0.1% (en peso) para una primera aproximación en la optimización del porcentaje de adición de este elemento.

5.7.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.7.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

El estudio mediante SEM de la micrografía de los recubrimientos con adición del 0.05% en peso de tántalo no revela prácticamente diferencias respecto a las fases formadas en el recubrimiento de referencia NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%). Dichas fases, tal y como se aprecia en la tabla 5.28, son las mismas en ambos recubrimientos.

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | |
|---------|----------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| 850° C | 60/40+0.05% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1000° C | 60/40+0.05% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1150° C | 60/40+0.05% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |

Tabla 5.28. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C, respectivamente

Las figuras 5.43 a 5.45 muestran las micrografías de la sección transversal de los recubrimientos con la adición del 0.05% Ta.

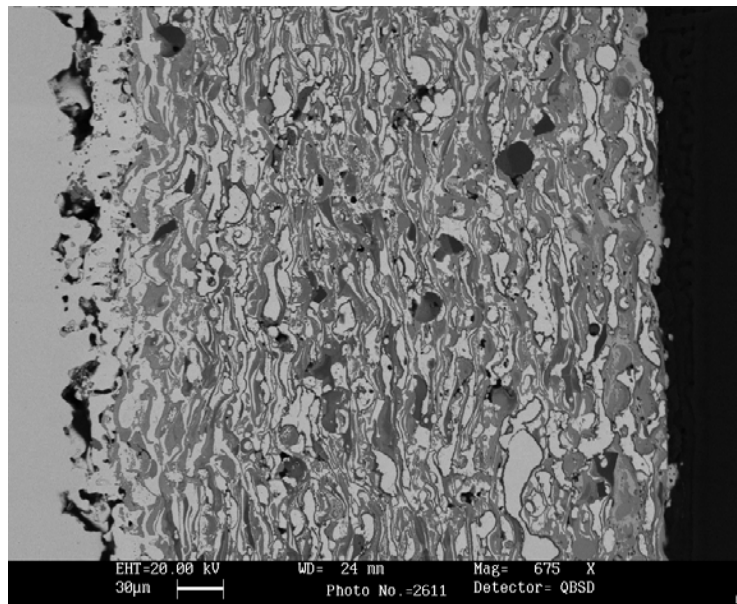


Figura 5.43. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

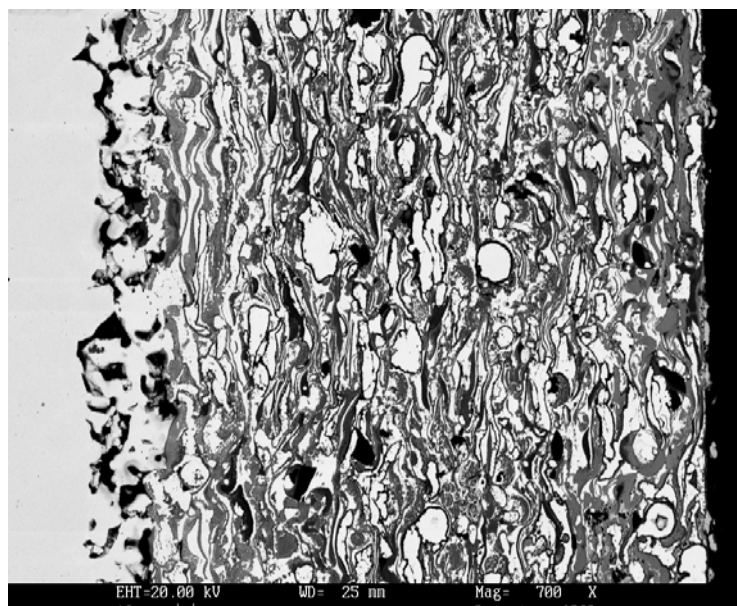


Figura 5.44. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

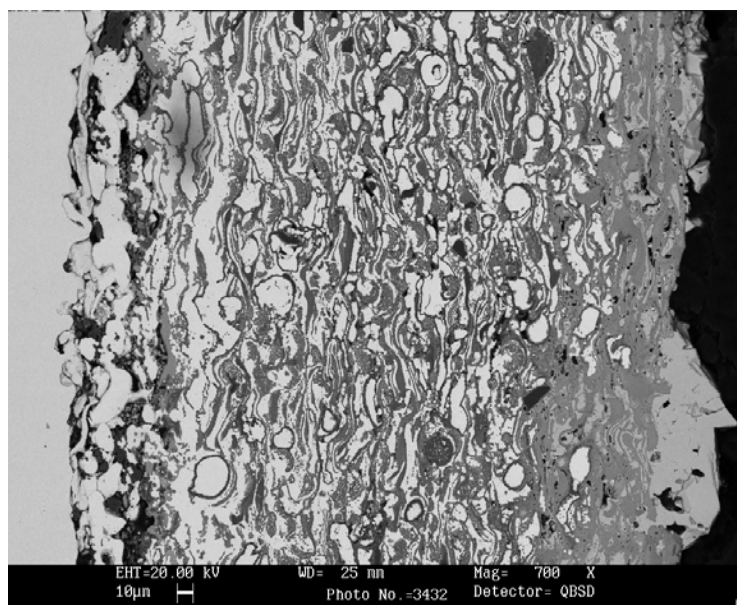


Figura 5.45. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

Como se ha dicho, no se aprecia el efecto de la adición del tántalo en estas proporciones, por lo que su efecto será en cualquier caso menor. De todos modos, la leve mejora a altas temperaturas genera expectativas de mejora a mayor porcentaje de este elemento. Únicamente cabe destacar la presencia, como se muestra en la figura 5.45 de un gran número de partículas de gran tamaño de óxido de níquel superficiales.

5.7.2.2. Análisis en línea

De los resultados del análisis en línea obtenemos los datos de difusión del hierro en el recubrimiento, tabla 5.29.

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|--|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 850 | 390 | 120 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 1000 | 370 | 180 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 1150 | 410 | 200 |

Tabla 5.29. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ta a 850, 1000 y 1150° C

La figura 5.46 muestra el análisis en línea para el recubrimiento ensayado a 1150° C, pudiéndose consultar el resto en el Anexo 1 de este trabajo.

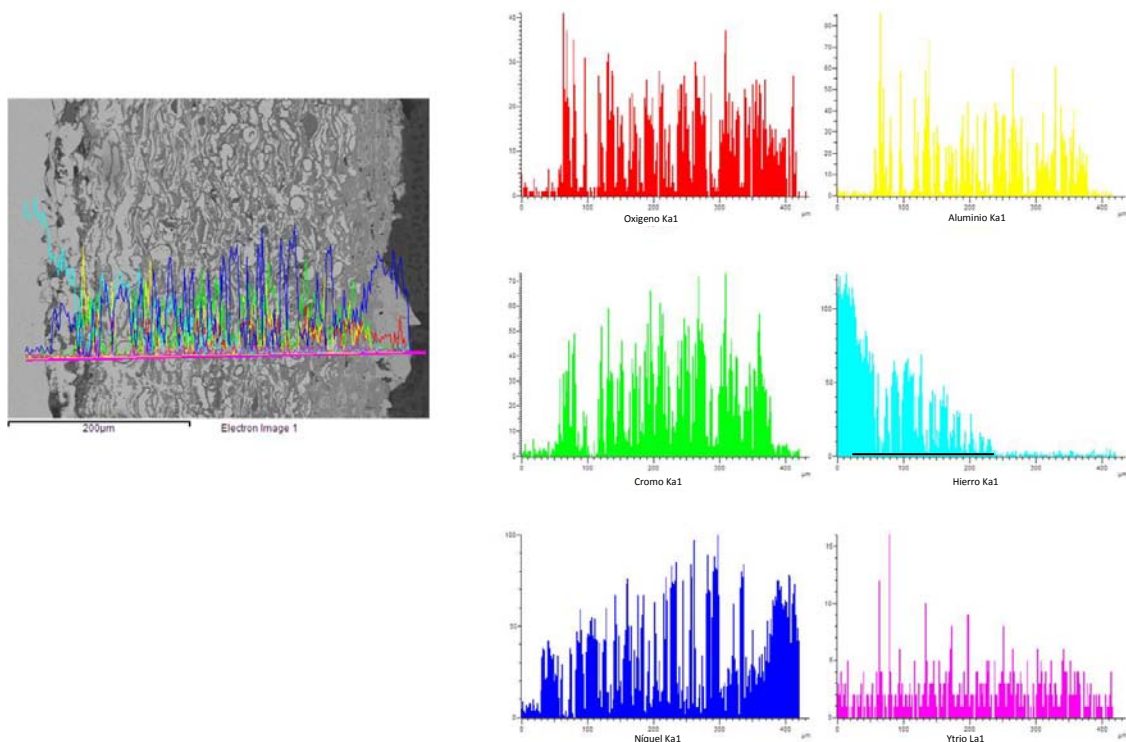


Figura 5.46. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

5.8. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN/Al₂O₃ (60/40)+0.1% Ta

5.8.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En los apartados siguientes se evalúa la influencia sobre el sistema anterior, superaleación/refuerzo cerámico, de la adición de diferentes porcentajes de elementos reactivos, en este caso un 0.1% en peso de tántalo. La figura 5.47 muestra los resultados de TGA de este sistema a las tres temperaturas de trabajo, comparándolos con el recubrimiento de referencia sin elementos reactivos, analizado anteriormente.

Comparativa 60/40 y 60/40+0.1% Ta

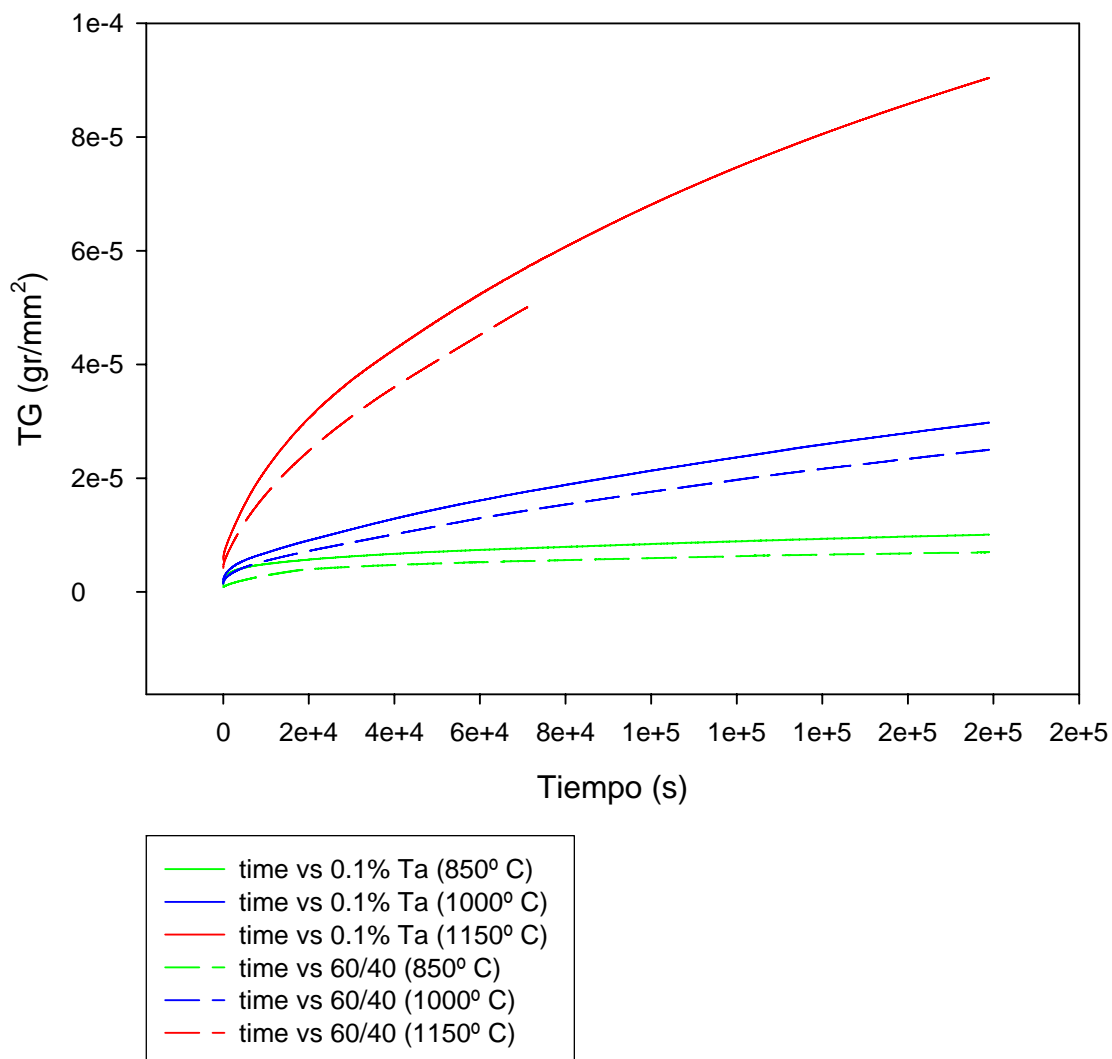


FIGURA 5.47. Comparativa de resultados de termogravimetría de los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃ y NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ta, respectivamente, para las tres temperaturas analizadas

Se observa que, si bien la tendencia de oxidación es la misma en los dos sistemas a las tres temperaturas de ensayo, ocurre que el recubrimiento que contiene el 0.1% en peso de tántalo, la constante de oxidación es mayor, independientemente de que se trate de un ajuste lineal o parabólico a todas las temperaturas. Esto hace descartar que incrementos en el porcentaje de tántalo supongan mejoría en el comportamiento a oxidación a alta temperatura. Por tanto la optimización del contenido de este elemento deberá estudiarse para porcentajes siempre menores al 0.1% en peso, a expensas de los resultados de desgaste.

Las tablas 5.32 y 5.33 muestran los correspondientes valores de dichas constantes K_i y K_p para el recubrimiento con 0.1% en peso de tántalo.

| Temperatura (° C) | K_p ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$) |
|-------------------|--|
| 850 | $2.660 \cdot E^{-08}$ |
| 1000 | $6.821 \cdot E^{-08}$ |
| 1150 | $2.147 \cdot E^{-07}$ |

Tabla 5.32. Valores de la constante de oxidación parabólica del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ + 0.1% Ta, a las distintas temperaturas de ensayo

| Temperatura (° C) | K_l ($g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) |
|-------------------|--|
| 850 | $2.450 \cdot E^{-11}$ |
| 1000 | $1.228 \cdot E^{-10}$ |
| 1150 | $3.612 \cdot E^{-10}$ |

Tabla 5.33. Valores de la constante de oxidación lineal del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ + 0.1% Ta, a las distintas temperaturas de ensayo. Ajuste a partir de 20.000 segundos

5.8.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.8.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

También en este caso, las fases formadas son equivalentes a las del recubrimiento de referencia, tal y como se refleja en la tabla 5.34.

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | |
|---------|---------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| 850° C | 60/40+0.1% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1000° C | 60/40+0.1% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1150° C | 60/40+0.1% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |

Tabla 5.34. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ + 0.1% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C, respectivamente

Las figuras 5.48 a 5.50 muestran las micrográficas de la sección transversal de los recubrimientos con la adición del 0.1% Ta.

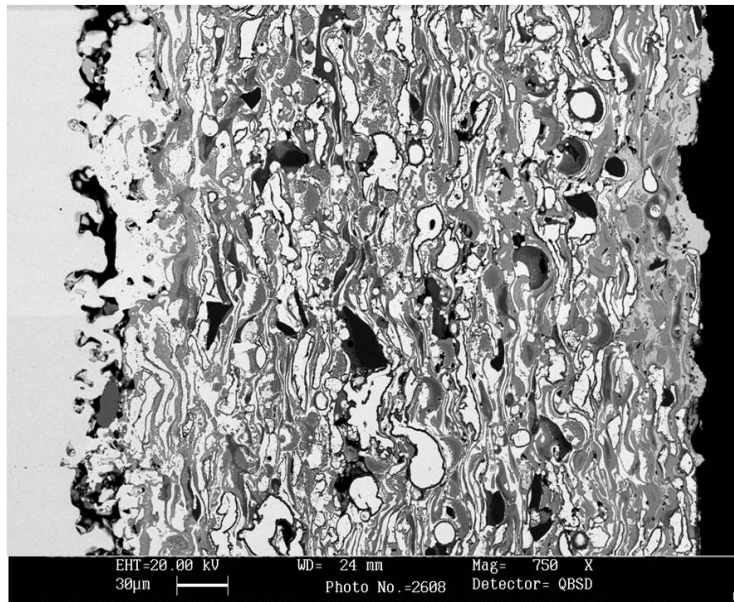


Figura 5.48. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

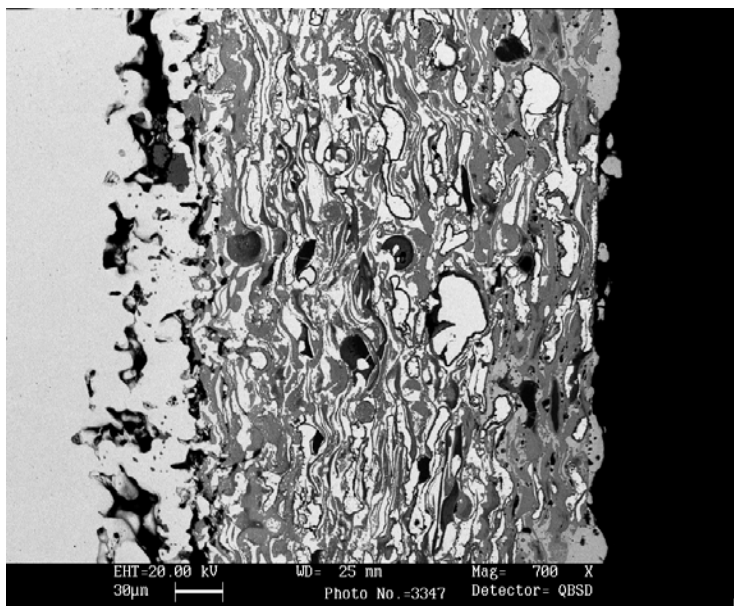


Figura 5.49. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

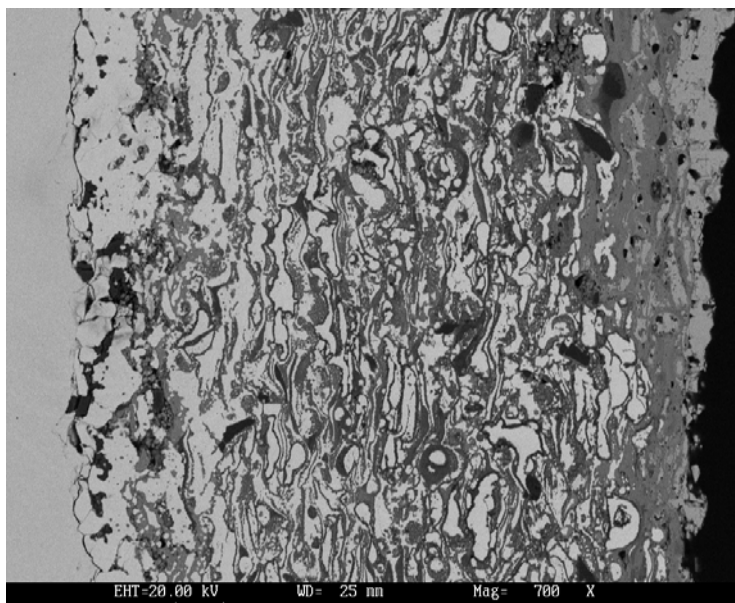


Figura 5.50. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 °C.

No se aprecian en estos recubrimientos diferencias sustanciales con el de referencia, sin elementos reactivos.

5.8.2.2. Análisis en línea

Mediante los análisis en línea podemos ver que se cumple la tendencia de una mayor difusión del hierro en los recubrimientos a medida que aumenta la temperatura, tabla 5.36.

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|---|-------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 850 | 360 | 140 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 1000 | 300 | 200 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 1150 | 390 | 210 |

Tabla 5.36. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ta a 850, 1000 y 1150° C

Dado que no existen diferencias apreciables respecto de los recubrimientos sin tántalo, sólo se expondrá el análisis en línea de uno de ellos (figura 5.51), pudiéndose consultar el resto en el Anexo 1 de este trabajo.

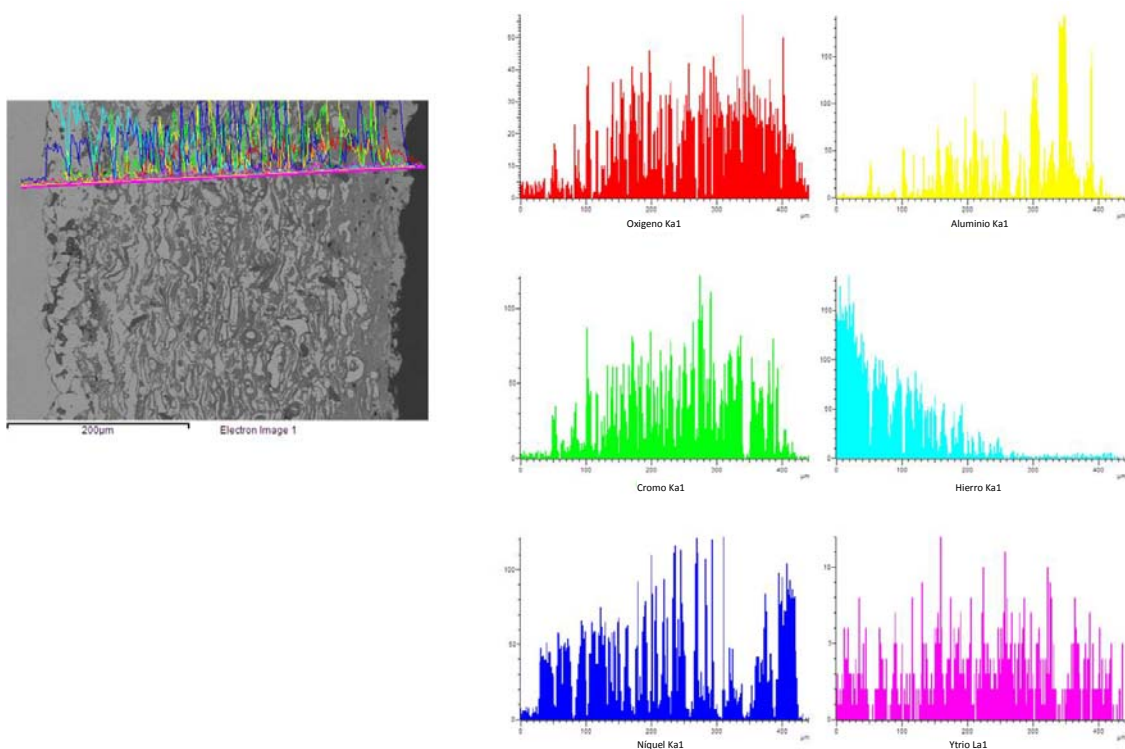


Figura 5.51. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ta, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

5.9. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN/Al₂O₃ (60/40)+0.05% Ce

5.9.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En los apartados siguientes se evalúa la influencia sobre el sistema anterior, superaleación/refuerzo cerámico, de la adición de diferentes porcentajes de elementos reactivos, en este caso un 0.05% en peso de cerio. La figura 5.52 muestra los resultados de TGA de este sistema a las tres temperaturas de trabajo, comparándolos con el recubrimiento de referencia sin elementos reactivos, analizado anteriormente.

Comparativa 60/40 y 60/40+0.5% Ce

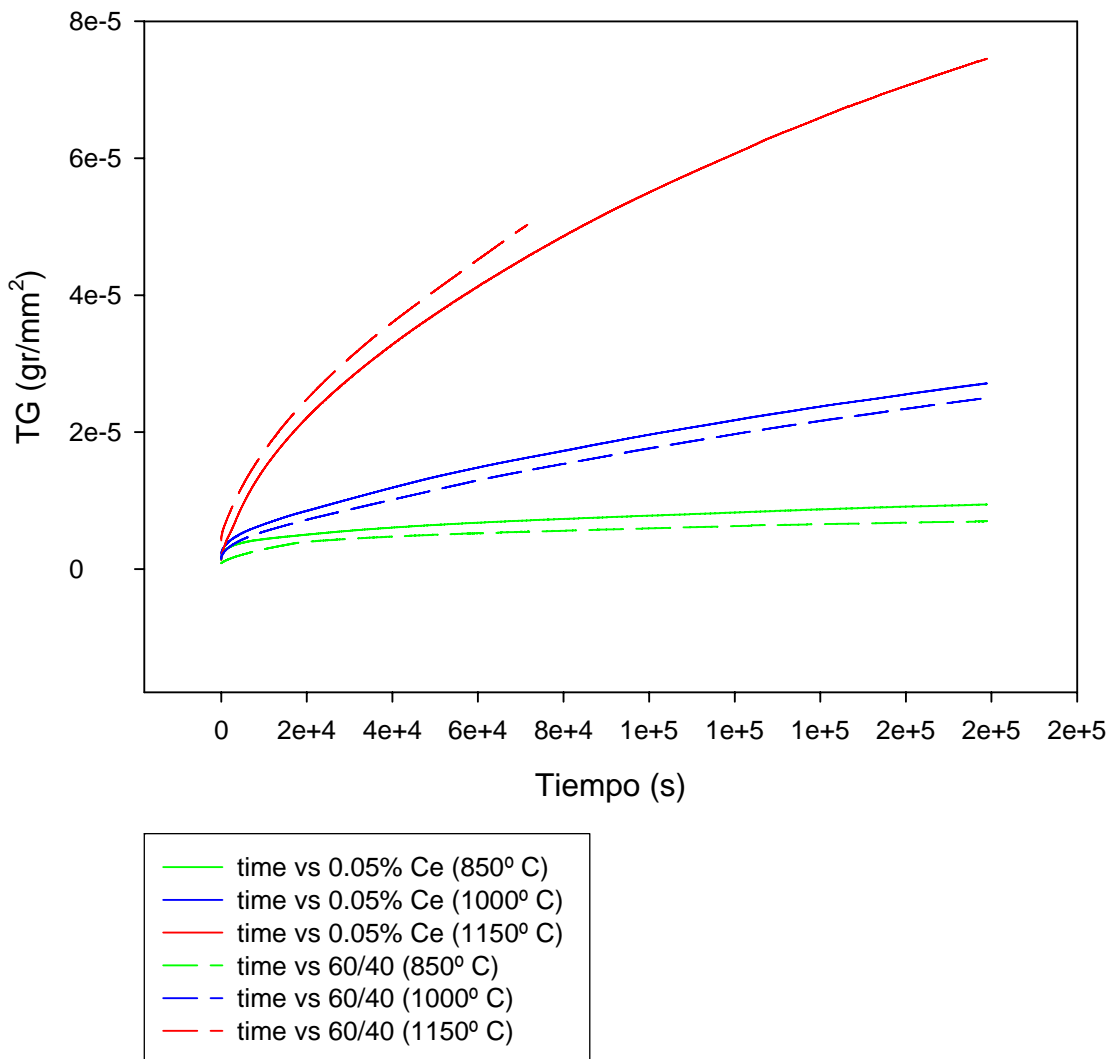


FIGURA 5.52. Comparativa de resultados de termogravimetría de los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃ y NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ce, respectivamente, para las tres temperaturas analizadas

Las tablas 5.39 y 5.40 muestran los correspondientes valores de dichas constantes K_i y K_p para el recubrimiento con 0.05% en peso de cerio.

| Temperatura (° C) | K _p (g ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹) |
|-------------------|---|
| 850 | 2.464·E ⁻⁰⁸ |
| 1000 | 6.256·E ⁻⁰⁸ |
| 1150 | 1.736·E ⁻⁰⁷ |

Tabla 5.39. Valores de la constante de oxidación parabólica del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Ce, a las distintas temperaturas de ensayo

| Temperatura (° C) | K_l (g·cm ⁻² ·s ⁻¹) |
|-------------------|--|
| 850 | 2.455·E ⁻¹¹ |
| 1000 | 1.109·E ⁻¹⁰ |
| 1150 | 3.166·E ⁻¹⁰ |

Tabla 5.40. Valores de la constante de oxidación lineal del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Ce, a las distintas temperaturas de ensayo. Ajuste a partir de 20.000 segundos

La tendencia a la oxidación, si bien es ligeramente superior en el caso del 0.05% de Ce, es la misma a 850° C y 1000° C. Dicho recubrimiento sí que mejora de forma clara la resistencia a oxidación, tal y como se desprende de los valores de constante parabólica y lineal, a la temperatura máxima de ensayo (1150° C) y no a temperaturas inferiores. Este hecho parece confirmar la hipótesis apuntada anteriormente del efecto de activación térmica que provocan ciertos elementos reactivos, en las proporciones adecuadas.

5.9.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.9.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

Igual que en los casos anteriores, el análisis mediante SEM de la micrografía de los recubrimientos con adición del 0.05% en peso de cerio no revela nuevas fases formadas. Tal y como se aprecia en la tabla 5.41, son las mismas en los estudiados anteriormente.

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | | |
|---------|----------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| 850° C | 60/40+0.05% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| 1000° C | 60/40+0.05% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| 1150° C | 60/40+0.05% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |

Tabla 5.41. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ +0.05% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C, respectivamente

Las figuras 5.52 a 5.55 muestran las micrografías de la sección transversal de los recubrimientos con la adición del 0.05% Ce.

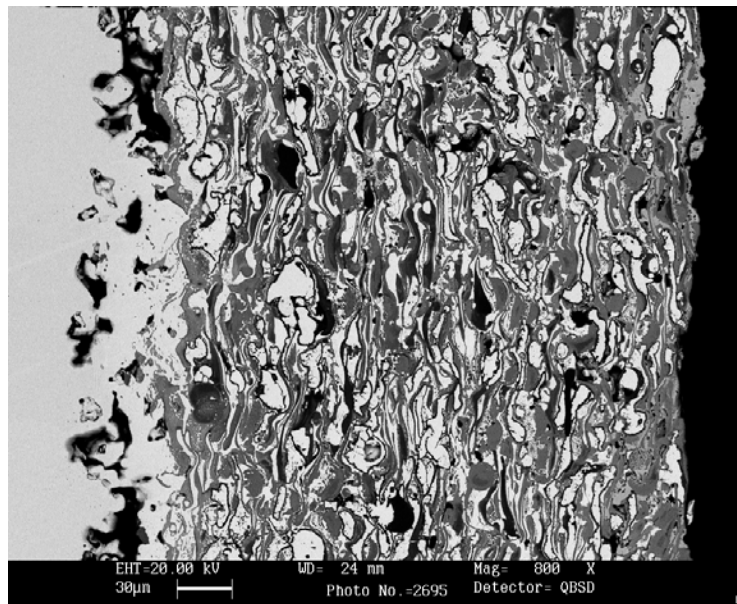


Figura 5.52. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

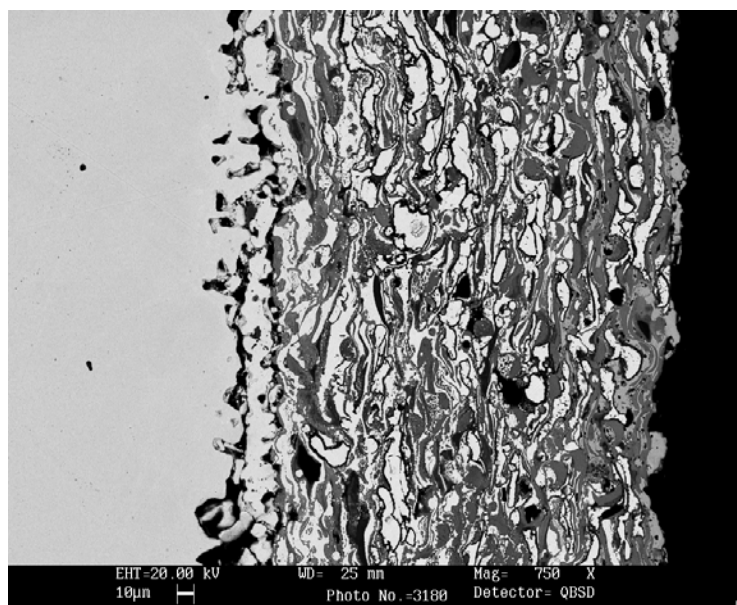


Figura 5.53. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

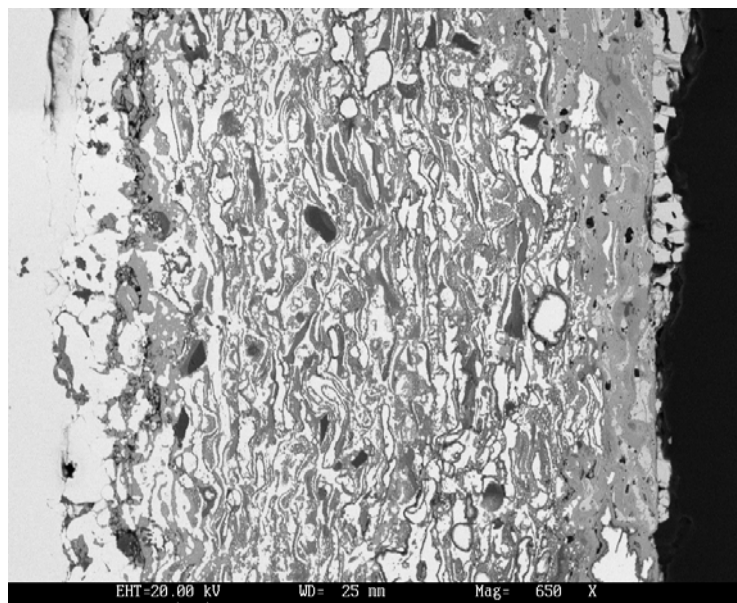


Figura 5.54. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

Sin embargo, en este caso existe una diferencia significativa respecto al resto de composiciones estudiadas. Tal y como se había comentado con anterioridad, los elementos reactivos permanecían prácticamente a todas las temperaturas en estado metálico (o con niveles de oxidación muy bajos) y su tamaño era de varias decenas de micras, mientras que en este sistema el cerio aparece en estado oxidado y con un tamaño mucho menor, del orden de 2-3 μm (figuras 5.55 y 5.56).

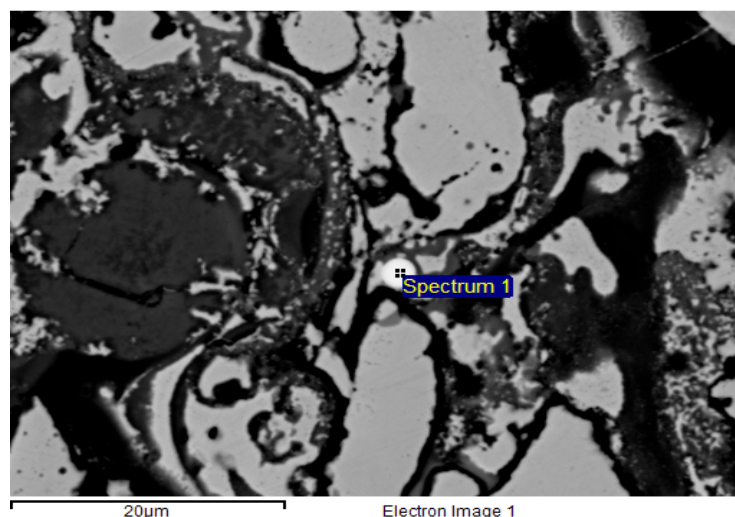


Figura 5.55. Detalle partícula óxido de cerio en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

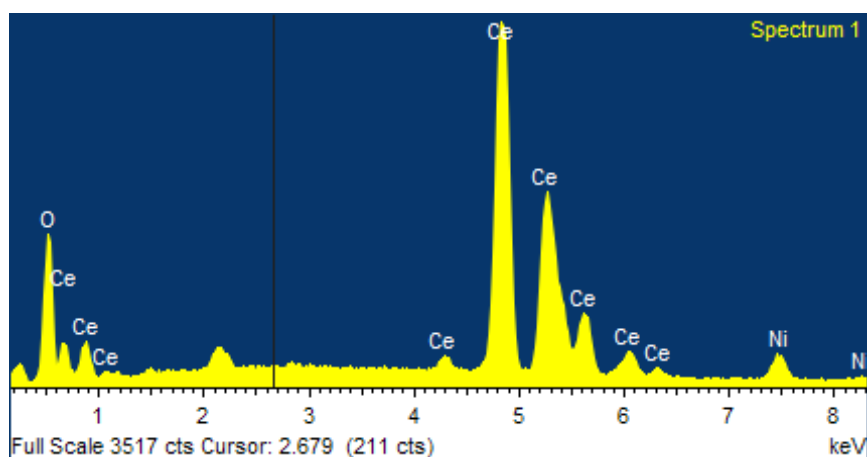


Figura 5.56. Espectro EDAX de la partícula de óxido de cerio en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

El menor tamaño de las partículas de cerio provoca una distribución más uniforme de las mismas, así como aumenta su actividad a altas temperaturas debido a su mayor superficie específica. Este efecto se ha demostrado como claramente beneficioso para el sistema, especialmente a las mayores temperaturas de ensayo TGA.

Se observa además que a esta temperatura, 1150° C, se promueve la formación de la capa de óxidos mixtos anexa al metal base que lo protegen, lo que podría explicar la menor ganancia en peso de este sistema respecto a los que no contienen cerio en su composición.

5.9.2.2. Análisis en línea

De los resultados de los análisis en línea de los recubrimientos con adición del 0.05% de cerio, se obtienen los datos del espesor de los mismos, así como la distancia a la que difunde el hierro desde el material base, tabla 5.42.

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|--|-------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 850 | 315 | 100 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 1000 | 255 | 150 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 1150 | 425 | 210 |

Tabla 5.42. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ce a 850, 1000 y 1150° C

Dado que no existen diferencias apreciables respecto de los recubrimientos sin cerio, sólo se expondrá el análisis en línea de uno de los recubrimientos (figura 5.57), pudiéndose consultar el resto en el Anexo 1 de este trabajo.

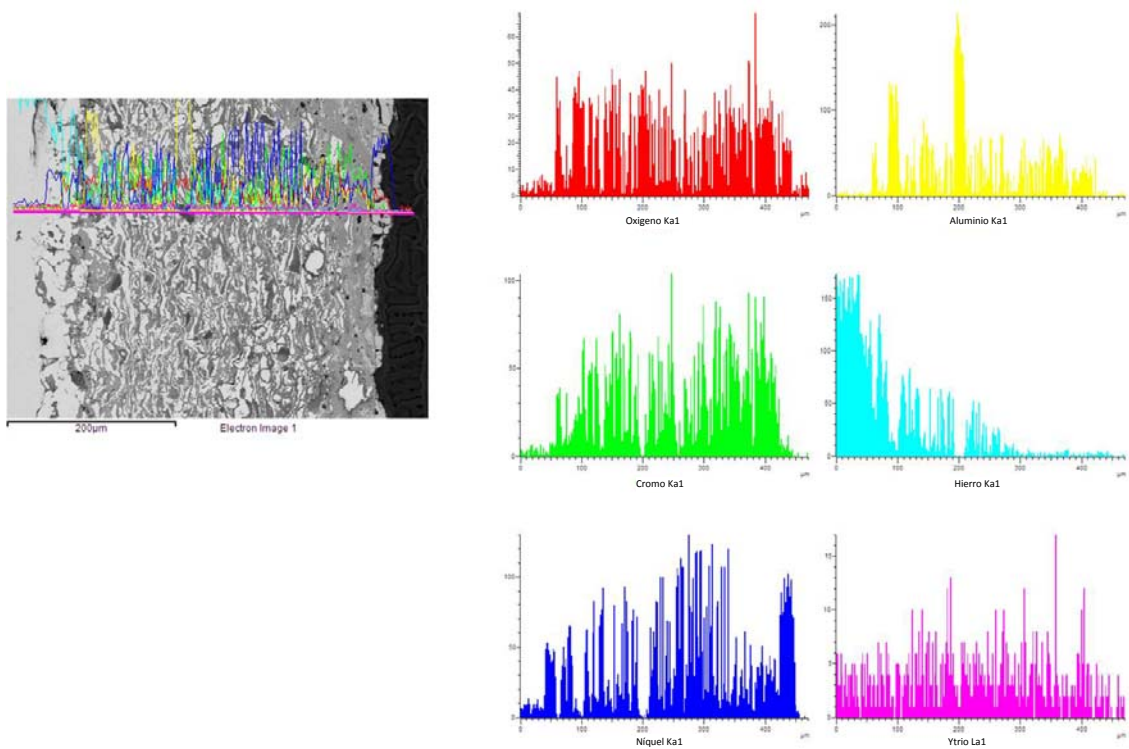


Figura 5.57. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.05% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

5.10. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN/Al₂O₃ (60/40)+0.1% Ce

5.10.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En los apartados siguientes se evalúa la influencia sobre el sistema anterior, superaleación/refuerzo cerámico, de la adición de diferentes porcentajes de elementos reactivos, en este caso un 0.1% en peso de cerio. La figura 5.58 muestra los resultados de TGA de este sistema a las tres temperaturas de trabajo, comparándolos con el recubrimiento de referencia sin elementos reactivos, analizado anteriormente.

Comparativa 60/40 y 60/40+0.1% Ce

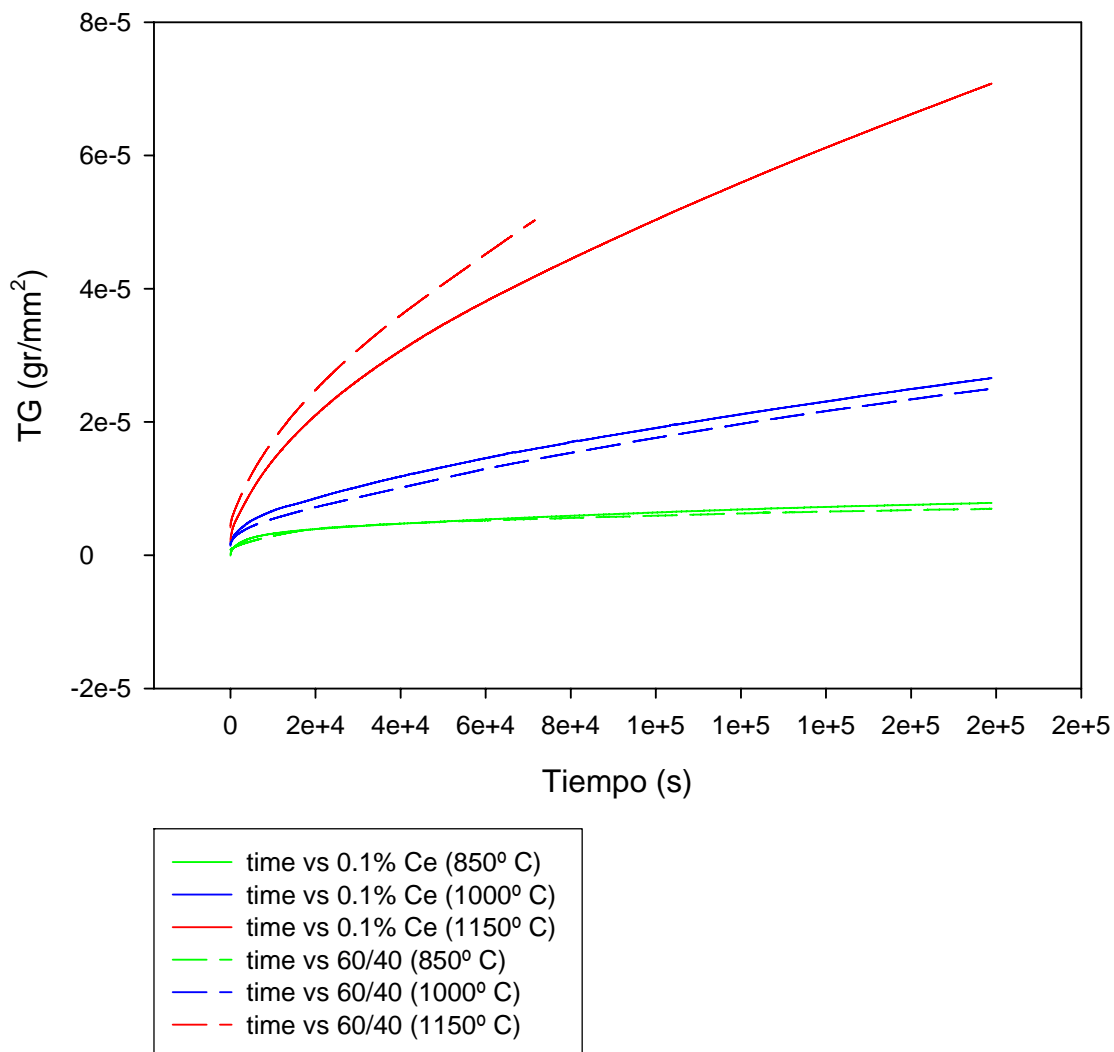


FIGURA 5.58. Comparativa de resultados de termogravimetría de los recubrimientos NiCrAlY/Al₂O₃ y NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ce, respectivamente, para las tres temperaturas analizadas

Igual que en el caso anterior, la tendencia a la oxidación es ligeramente superior en el caso del 0.1% de Ce a las temperaturas de 850° C y 1000° C. Sin embargo este elemento sí que mejora de forma clara la resistencia a oxidación del conjunto y en mayor medida incluso que para concentraciones inferiores, tal y como se desprende de los datos de constante parabólica y lineal (tablas 5.45 y 5.46).

| Temperatura (° C) | K _p (g ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹) |
|-------------------|---|
| 850 | 2.019·E ⁻⁰⁸ |
| 1000 | 6.119·E ⁻⁰⁸ |
| 1150 | 1.612·E ⁻⁰⁷ |

Tabla 5.45. Valores de la constante de oxidación parabólica del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.1% Ce, a las distintas temperaturas de ensayo

| Temperatura (° C) | K_l (g·cm ⁻² ·s ⁻¹) |
|-------------------|--|
| 850 | 2.301·E ⁻¹¹ |
| 1000 | 1.069·E ⁻¹⁰ |
| 1150 | 2.988·E ⁻¹⁰ |

Tabla 5.46. Valores de la constante de oxidación lineal del sistema F-1110 + NiCrAlY/Al₂O₃ +0.1% Ce, a las distintas temperaturas de ensayo. Ajuste a partir de 20.000 segundos

Por tanto, el incremento de la concentración de Ce de 0.05% en peso al 0.1% aporta un claro beneficio desde el punto de vista termogravimétrico, para todas las temperaturas de ensayo, lo que también supone como en el caso del hafnio un camino para futuras investigaciones. Se aprecia una sustancial mejora en el caso de 1150° C, donde este recubrimiento presenta las mejores características de resistencia a oxidación de toda la serie ensayada.

5.8.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

5.8.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

El estudio mediante SEM de la micrografía de los recubrimientos con adición del 0.1% en peso de cerio no revela prácticamente diferencias respecto al recubrimiento de referencia NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%). Las fases formadas, tal y como se aprecia en la tabla 5.47, son las mismas en ambos recubrimientos.

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | |
|---------|---------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| 850° C | 60/40+0.1% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1000° C | 60/40+0.1% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | 60/40+0.1% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |

Tabla 5.47. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ +0.1% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C, respectivamente

Las figuras 5.59 a 5.61 muestran las micrografías de la sección transversal de los recubrimientos con la adición del 0.1% Ce.

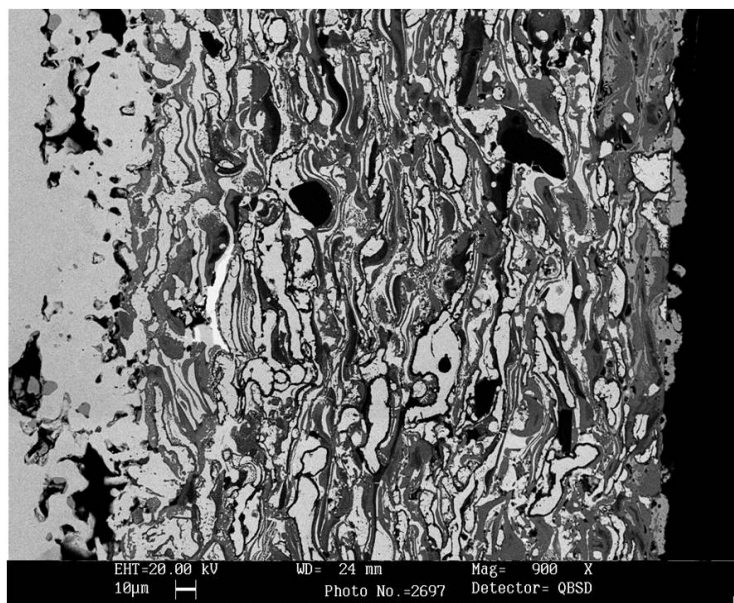


Figura 5.59. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

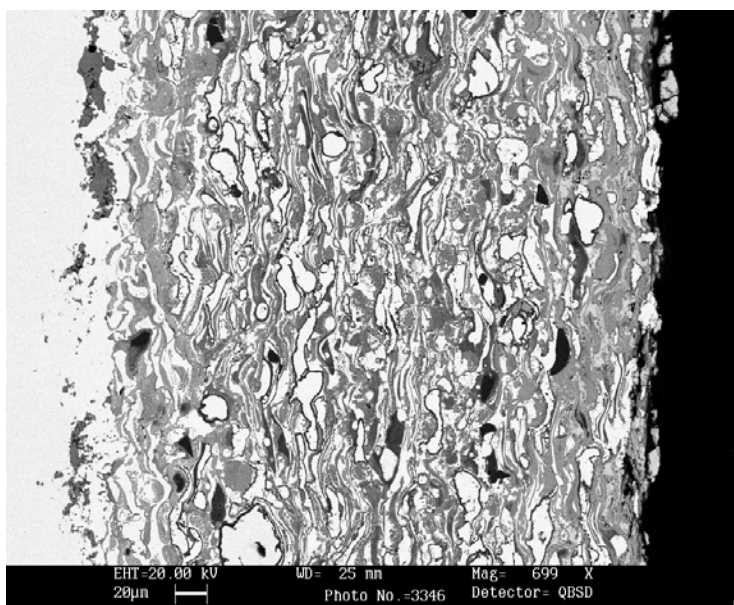


Figura 5.60. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

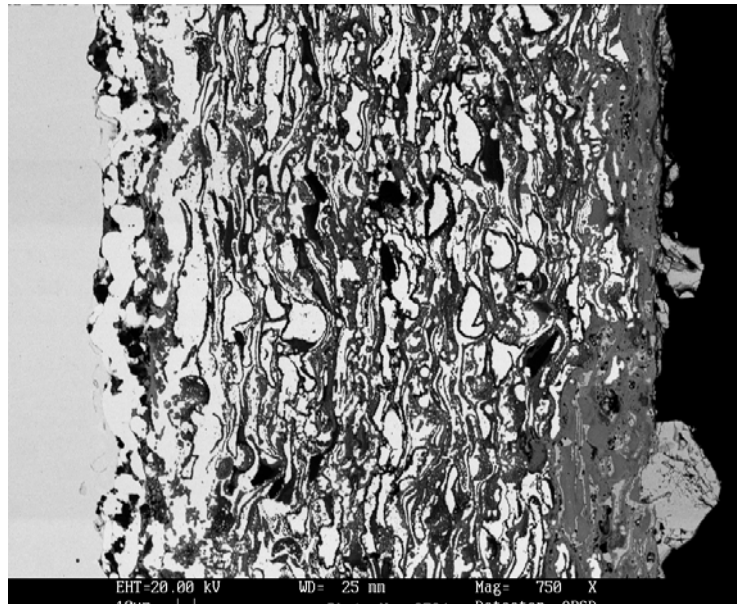


Figura 5.61. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

En este caso, igual que para el sistema con 0.05% de Ce, las partículas de este elemento aparecen oxidadas y con tamaño menor de 5 μm . Su reducido tamaño hace que el análisis semicuantitativo de la microsonda del SEM detecte otros elementos como el Ni, Cr o Al, debido a que son las fases circundantes, figuras 5.62 y 5.63.

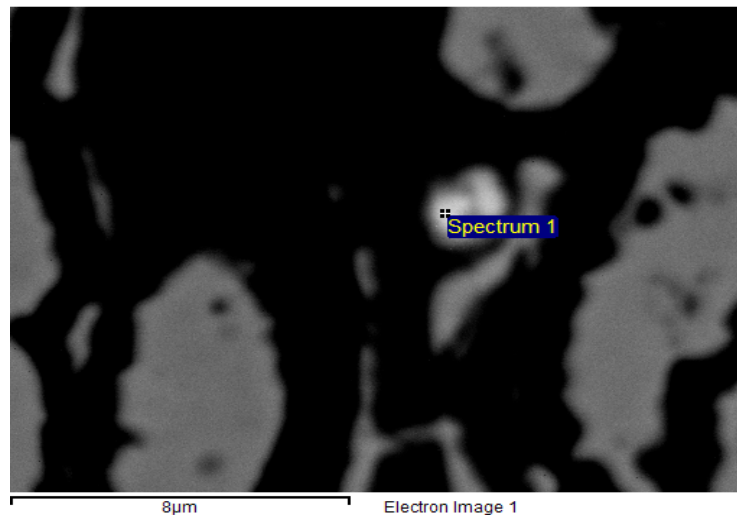


Figura 5.62. Detalle partícula de óxido de cerio en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

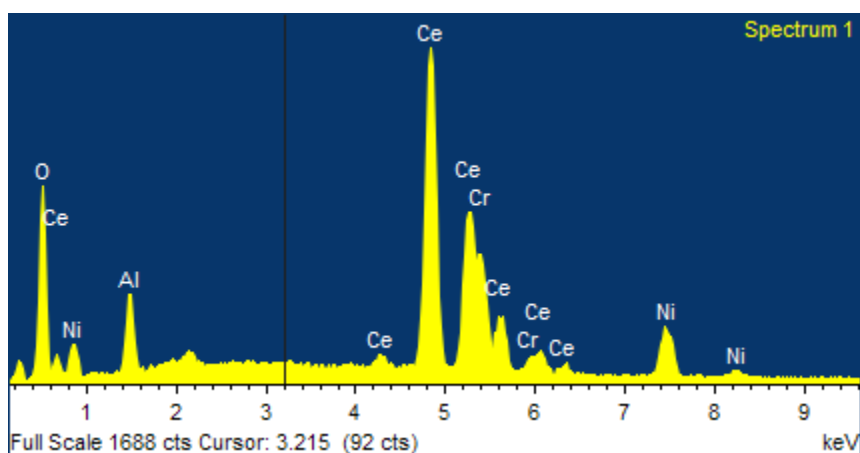


Figura 5.63. Espectro EDAX de la partícula de óxido de cerio en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

Además, la capa de óxidos mixtos formada anexa al metal base a la temperatura de 1150° C tiene una mayor densidad, lo que puede indicar también un mayor carácter protector del sustrato.

5.10.2.2. Análisis en línea

Los resultados de los análisis en línea de los recubrimientos con adición del 0.1% de cerio (figura 5.64), nos permiten conjuntamente con las micrografías obtener los datos acerca del espesor de dichos recubrimientos, así como la distancia a la que difunde el hierro desde el material base, tabla 5.48.

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|---|-------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 850 | 315 | 110 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 1000 | 370 | 180 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 1150 | 370 | 200 |

Tabla 5.48. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ce a 850, 1000 y 1150° C

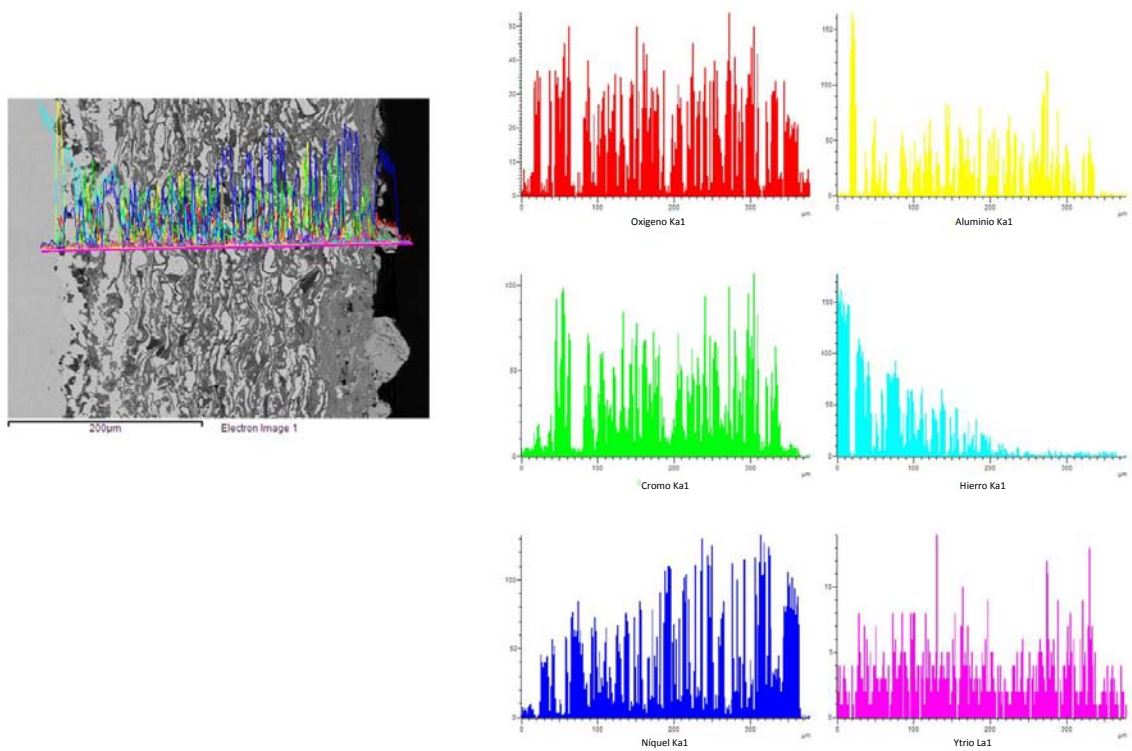
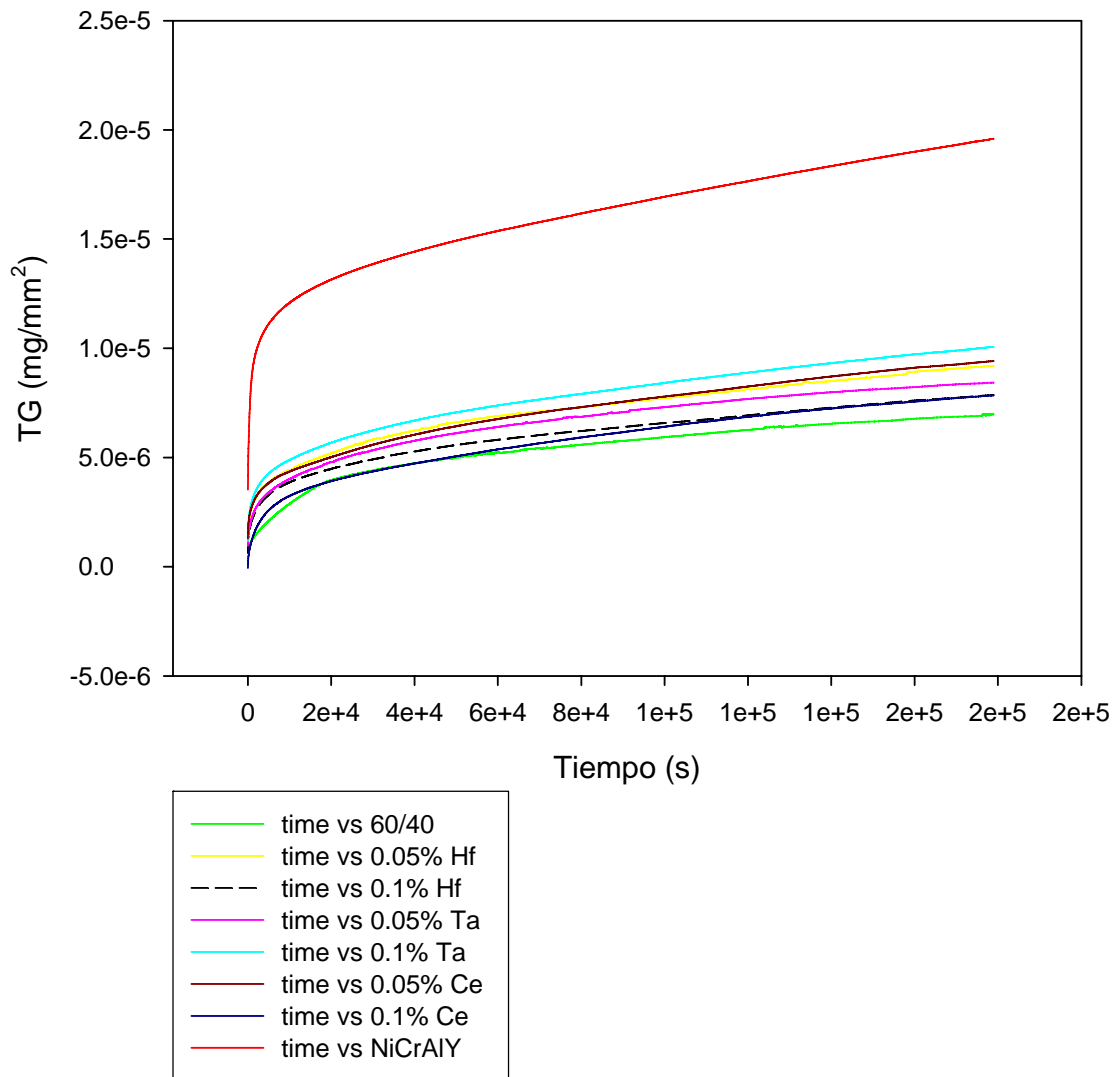


Figura 5.64. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃+0.1% Ce, tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

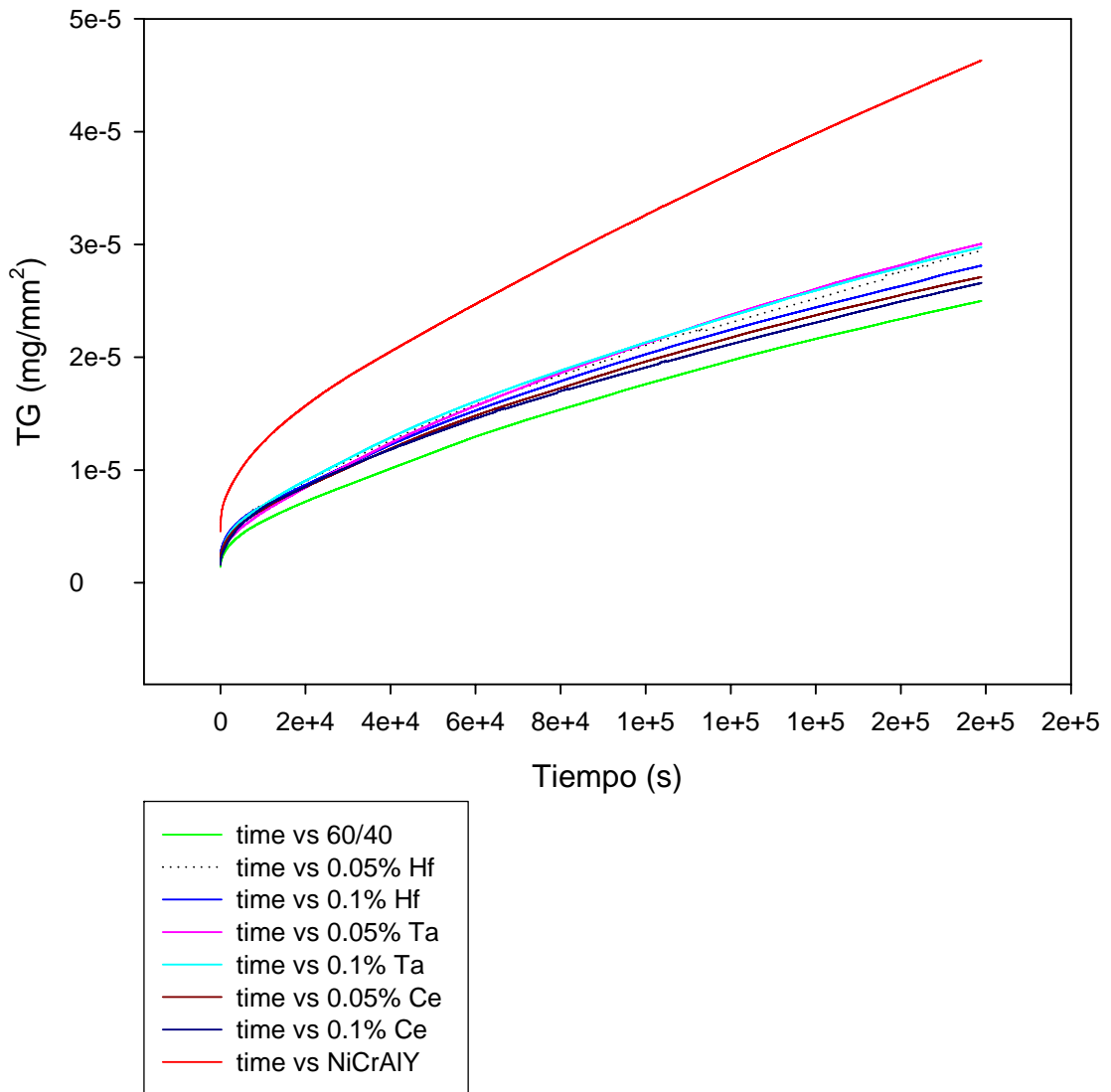
5.11. RESUMEN DE RESULTADOS OXIDACIÓN ALTA TEMPERATURA

5.11.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

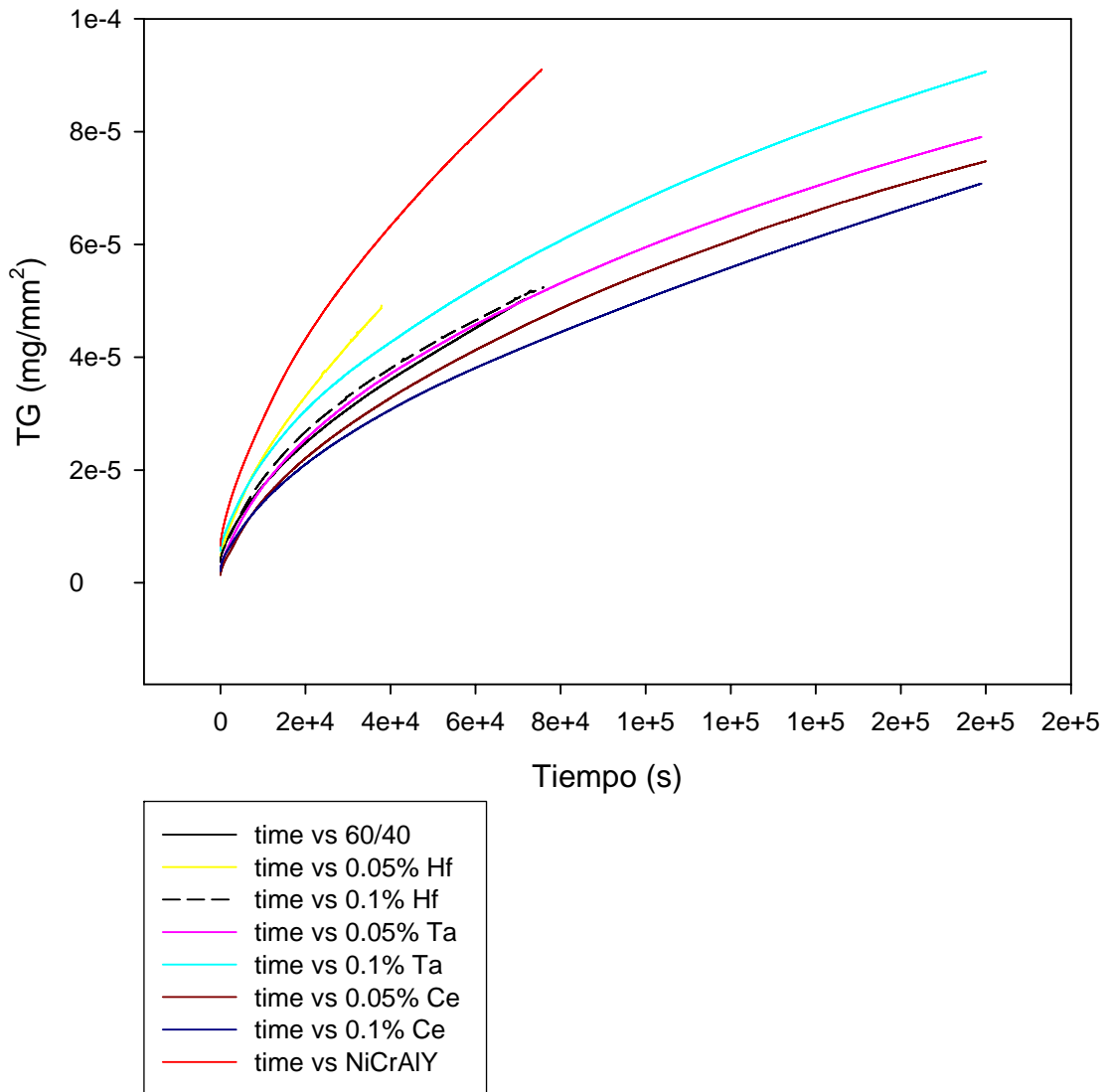
Comparativa recubrimientos 850° C



Comparativa recubrimientos 1000° C



Comparativa recubrimientos 1150° C



| Aleación | K_p 850° C | K_p 1000° C | K_p 1150° C |
|----------|--------------|---------------|---------------|
| NiCrAlY | 5,370E-08 | 1,055E-07 | 3,200E-07 |
| 60/40 | 1,863E-08 | 5,640E-08 | 1,818E-07 |
| 0.05% Hf | 2,443E-08 | 6,691E-08 | 2,384E-07 |
| 0.1% Hf | 2,083E-08 | 6,458E-08 | 1,900E-07 |
| 0.05% Ta | 2,281E-08 | 6,804E-08 | 1,873E-07 |
| 0.1% Ta | 2,660E-08 | 6,821E-08 | 2,147E-07 |
| 0.05% Ce | 2,464E-08 | 6,256E-08 | 1,736E-07 |
| 0.1% Ce | 2,019E-08 | 6,119E-08 | 1,612E-07 |

PARABÓLICO

CAPÍTULO 5: RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS MICROMÉTRICOS

| Aleación | K _i 850° C | K _i 1000° C | K _i 1150° C |
|----------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| NiCrAlY | 3,737E-11 | 1,874E-10 | 8,424E-10 |
| 60/40 | 1,644E-11 | 1,081E-10 | 4,833E-10 |
| 0.05% Hf | 2,125E-11 | 1,207E-10 | 8,779E-10 |
| 0.1% Hf | 1,873E-11 | 1,149E-10 | 4,479E-10 |
| 0.05% Ta | 1,969E-11 | 1,290E-10 | 3,199E-10 |
| 0.1% Ta | 2,450E-11 | 1,228E-10 | 3,612E-10 |
| 0.05% Ce | 2,455E-11 | 1,109E-10 | 3,166E-10 |
| 0.1% Ce | 2,301E-11 | 1,069E-10 | 2,988E-10 |

LINEAL

5.11.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

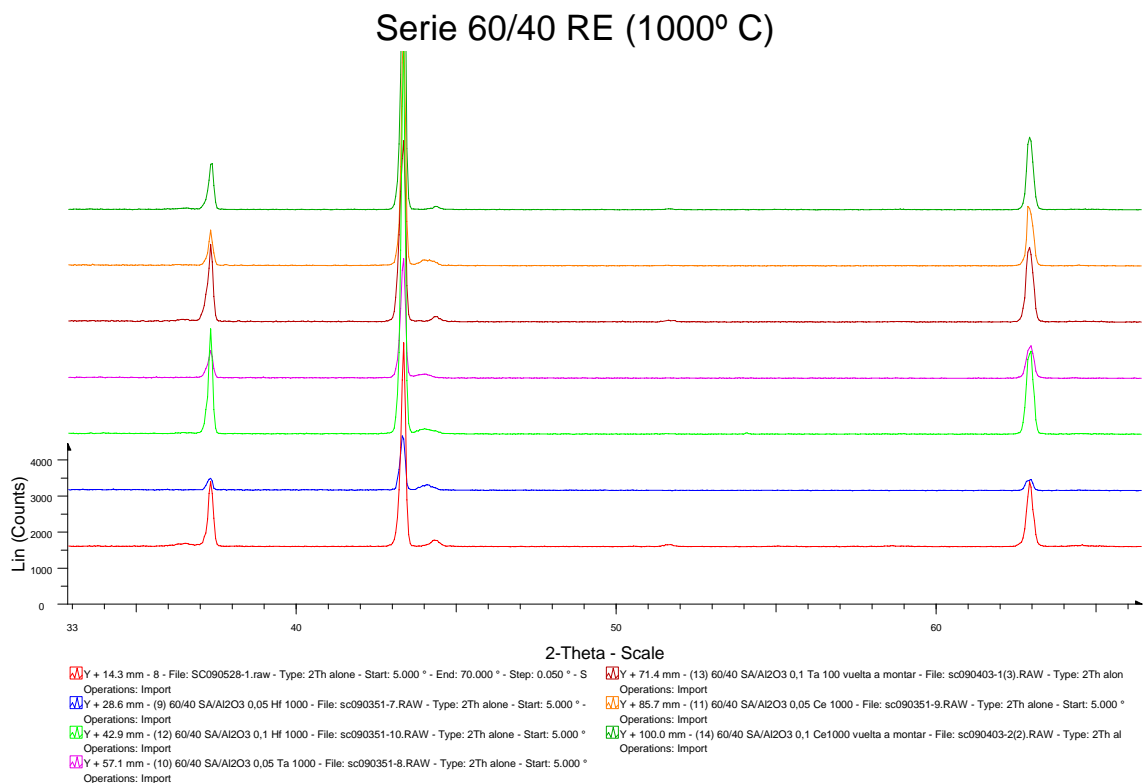
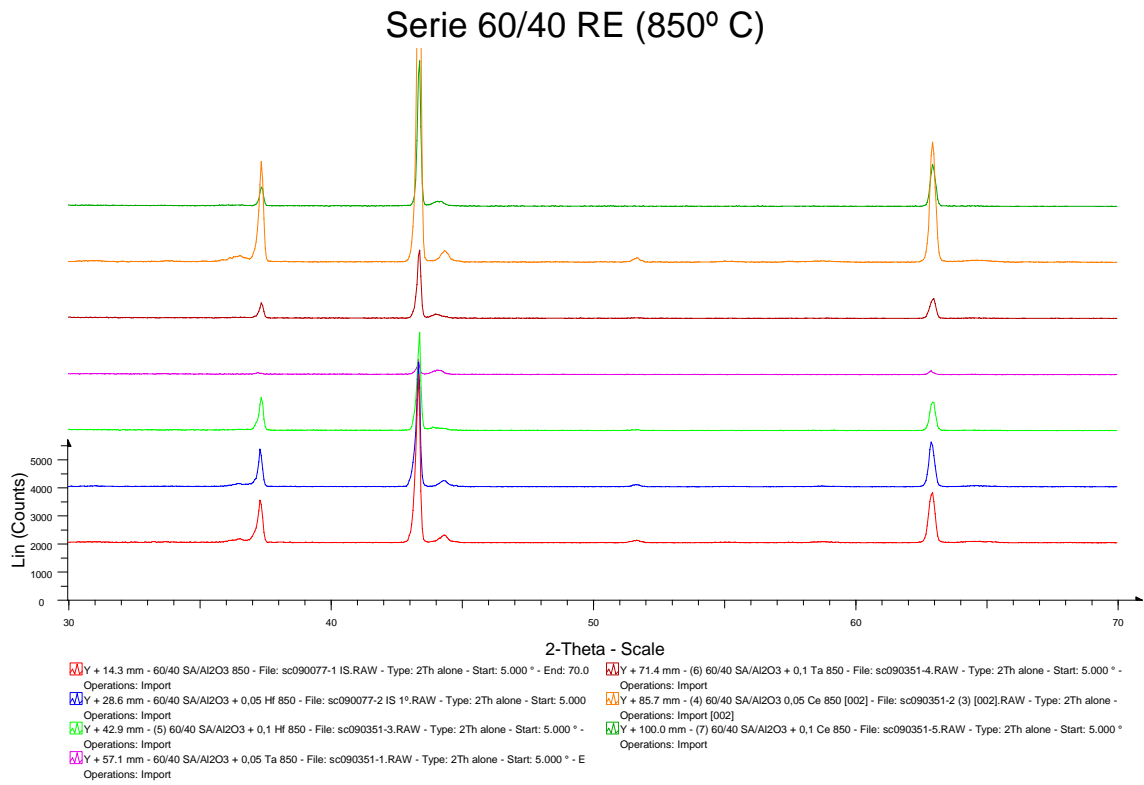
5.11.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | |
|---------------------|--|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) |
| 850° C | NiCrAlY | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1000° C | NiCrAlY | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1150° C | NiCrAlY | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | ✓ | ✓ | ✓ | |
| As sprayed | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | | ✓ | | ✓ | | | ✓ | ✓ | | | |
| Tratamiento térmico | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 850° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1000° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 850° C | 60/40+0.05% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1000° C | 60/40+0.05% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | 60/40+0.05% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 850° C | 60/40+0.1% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 1000° C | 60/40+0.1% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | 60/40+0.1% Hf | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 850° C | 60/40+0.05% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1000° C | 60/40+0.05% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | 60/40+0.05% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 850° C | 60/40+0.1% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1000° C | 60/40+0.1% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | 60/40+0.1% Ta | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 850° C | 60/40+0.05% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1000° C | 60/40+0.05% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | 60/40+0.05% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 850° C | 60/40+0.1% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1000° C | 60/40+0.1% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 1150° C | 60/40+0.1% Ce | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |

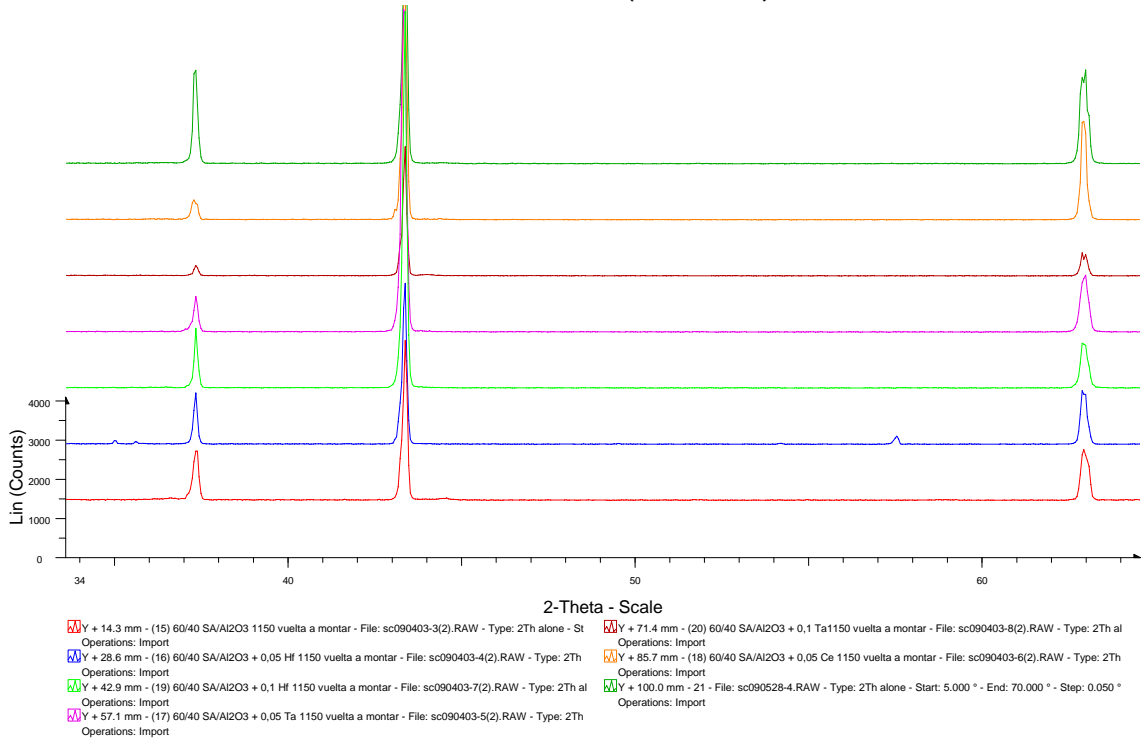
5.11.2.2. Análisis en línea

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|--|---------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY | 850° C | 325 | 300 |
| | 1000° C | 450 | 310 |
| | 1150° C | 530 | 320 |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | As sprayed | 340 | No se aprecia |
| | Tratamiento térmico | 360 | 70 |
| | 850° C | 245 | 80 |
| | 1000° C | 270 | 160 |
| | 1150° C | 285 | 200 |
| 60/40+0.05% Hf | 850° C | 330 | 140 |
| | 1000° C | 310 | 160 |
| | 1150° C | 380 | 260 |
| 60/40+0.1% Hf | 850° C | 325 | 120 |
| | 1000° C | 370 | 150 |
| | 1150° C | 380 | 200 |
| 60/40+0.05% Ta | 850° C | 390 | 120 |
| | 1000° C | 370 | 180 |
| | 1150° C | 410 | 200 |
| 60/40+0.1% Ta | 850° C | 360 | 140 |
| | 1000° C | 300 | 200 |
| | 1150° C | 390 | 210 |
| 60/40+0.05% Ce | 850° C | 315 | 100 |
| | 1000° C | 255 | 150 |
| | 1150° C | 425 | 210 |
| 60/40+0.1% Ce | 850° C | 315 | 110 |
| | 1000° C | 370 | 180 |
| | 1150° C | 370 | 200 |

5.11.3. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)



Serie 60/40 RE (1150° C)



CAPÍTULO 6: RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestran, de manera comparativa respecto a los micrométricos, los resultados y discusión del comportamiento de los distintos recubrimientos nanoestructurados, sometidos a condición de oxidación a alta temperatura.

Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, el equipo utilizado a tal efecto es un termogravímetro TGA, en el que las muestras permanecerán en condiciones isotérmicas durante un periodo de 50 horas.

Dado que en el anterior capítulo ya se ha demostrado la mejora en el comportamiento del material al aplicar los recubrimientos desarrollados en la tesis, en el presente únicamente se tratará de compararlos con los mismos recubrimientos obtenidos a partir de polvos nanoestructurados, tanto de la superaleación NiCrAlY como de Al_2O_3 .

Los resultados se mostrarán en este orden para las tres temperaturas analizadas, es decir, 850° C, 1000° C y 1150° C. Siguiendo la secuencia del trabajo realizado se presentan en primer lugar las curvas de oxidación isotérmica, tras lo que se analizarán separadamente los resultados obtenidos de la posterior observación microscópica (SEM) y de difracción de rayos X, consistentes en el estudio y análisis de las fases presentes en el sistema, su distribución (basada en análisis en línea y mapping de cada recubrimiento), así como las fases cristalinas que se forman en la superficie y que determinan de forma muy importante el comportamiento tanto a alta temperatura como al desgaste.

6.2. ACERO F-1110+SUPERALEACIÓN/ Al_2O_3 (60/40)

6.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

De forma análoga al capítulo anterior se presentan ahora los resultados del análisis termogravimétrico del sistema acero/recubrimiento, en este caso superaleación con un 40% en peso de refuerzo cerámico de alúmina. Dicho recubrimiento ha sido obtenido a partir de polvos nanoestructurados tanto para la superaleación como la alúmina.

Las figuras 6.1 a 6.3 muestran los resultados de TGA de este sistema a las tres temperaturas de trabajo, comparando los resultados con los obtenidos en el caso de los recubrimientos convencionales (microestructurados).

micro Vs. nano (850°C)

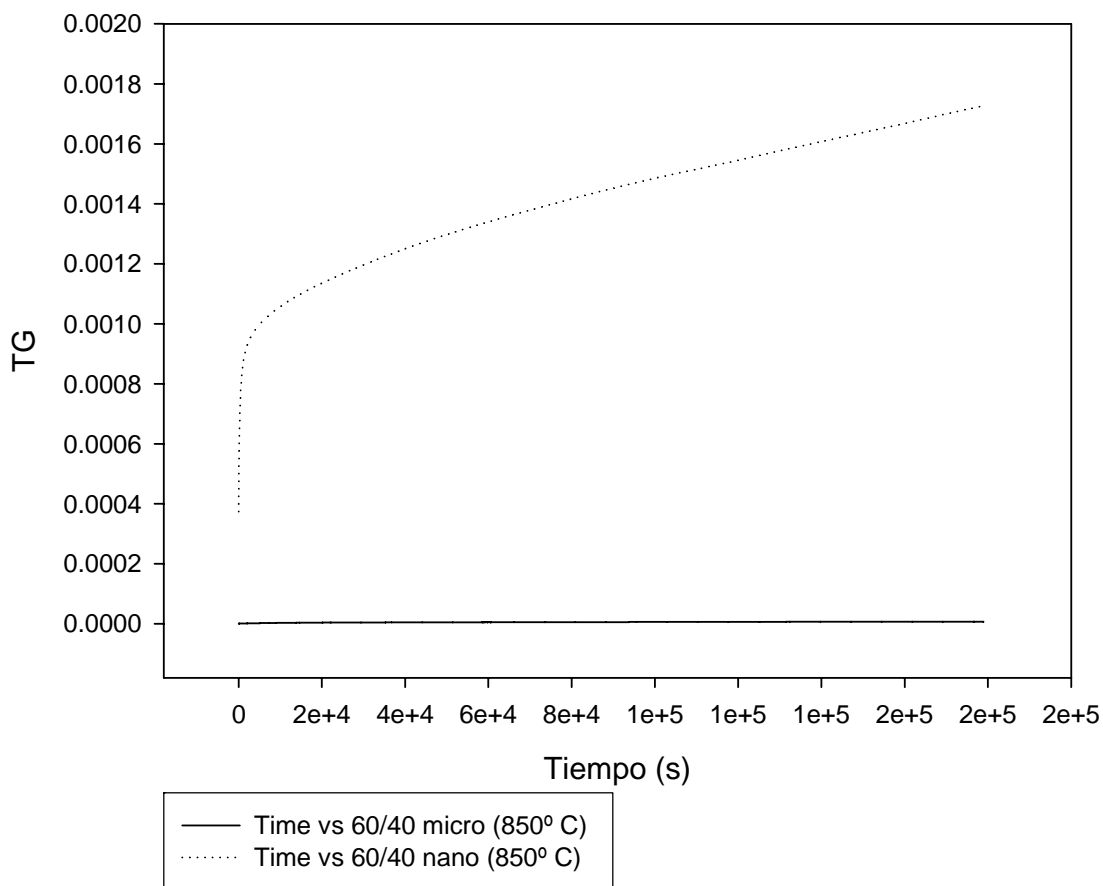


FIGURA 6.1. Comparativa de resultados de termogravimetría del acero AISI 1110 con el recubrimiento $\text{NiCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (60/40 en peso), micro y nanoestructurado, a 850°C .

micro Vs. nano (1000° C)

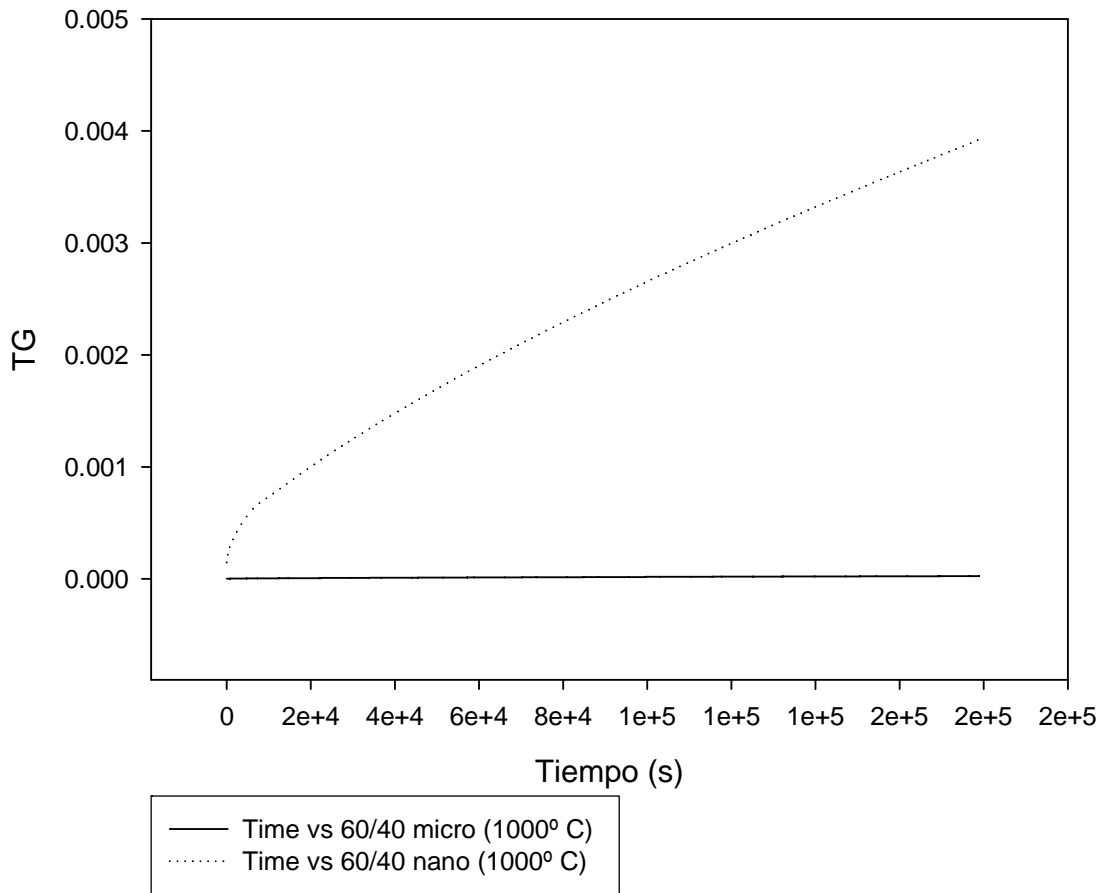


FIGURA 6.2. Comparativa de resultados de termogravimetría del acero AISI 1110 con el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 en peso), micro y nanoestructurado, a 1000° C.

micro Vs. nano (1150° C)

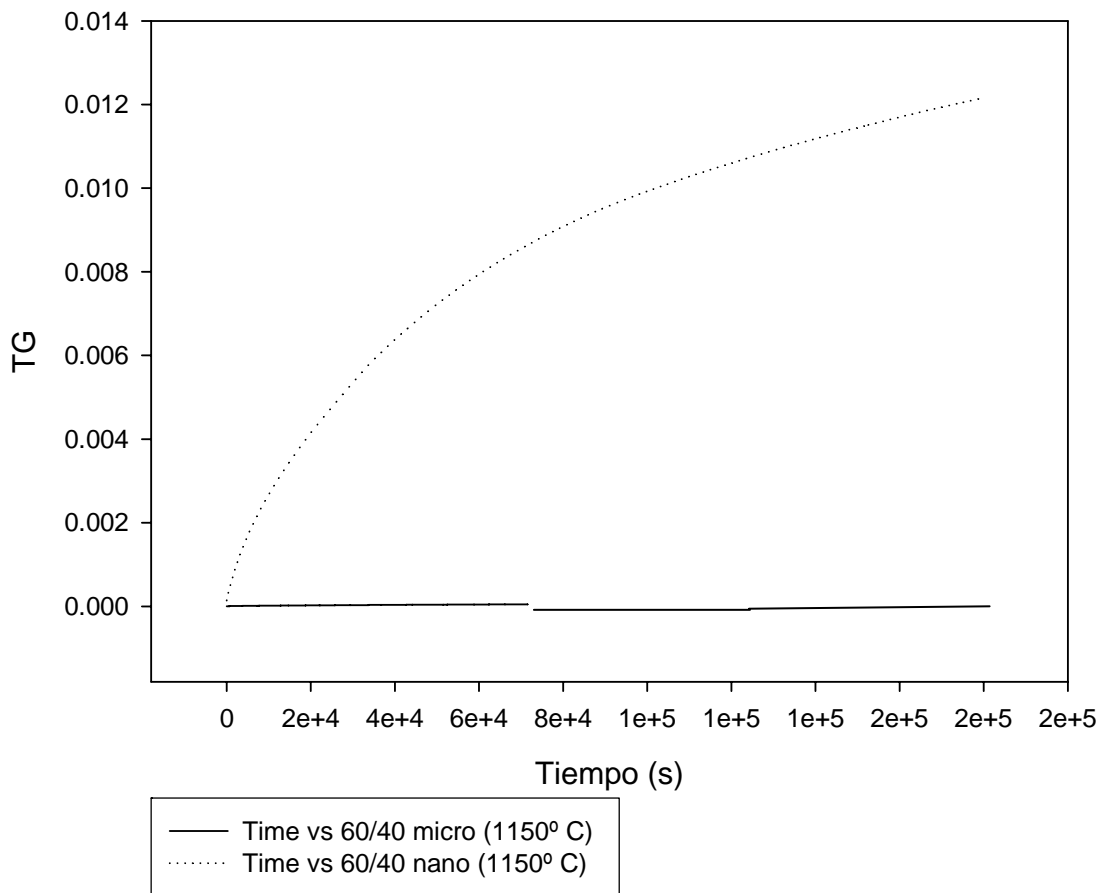


FIGURA 6.3. Comparativa de resultados de termogravimetría del acero AISI 1110 con el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 en peso), micro y nanoestructurado, a 1150° C.

Los resultados obtenidos no pueden ser de mayor claridad al observarse un evidente empeoramiento de los recubrimientos nanoestructurados, respecto a los micrométricos utilizados anteriormente.

A partir de dichas figuras, se evidencia también que el comportamiento de los recubrimientos nanoestructurados basados en el sistema NiCrAlY/Al₂O₃, es peor que para el caso de los recubrimientos comerciales NiCrAlY.

Dicho comportamiento puede explicarse debido a que, aunque se ha obtenido un recubrimiento de gran compacidad, a consecuencia de la naturaleza frágil de la fase cerámica, éste ha sufrido un evidente agrietamiento durante la oxidación isotérmica.

Las grietas, de tamaño macroscópico, pueden verse en la figura 6.4. y son comunes a todas las muestras de recubrimientos nanoestructurados utilizadas.



FIGURA 6.4. Aspecto superficial de la muestra acero AISI 1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 en peso), nanoestructurado.

De forma análoga al capítulo anterior y para profundizar en el comportamiento de los recubrimientos nanoestructurados, se ha realizado el estudio de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

6.2.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

6.2.2.1. Estudio micrográfico de fases presentes en el sistema

La observación microscópica del recubrimiento a base de polvos nanoestructurados, ensayado a las tres temperaturas analizadas muestra grandes similitudes respecto al recubrimiento convencional micrométrico. En estos también existen dos zonas diferenciadas, que están determinadas por las fases que presentan hierro en su composición, difundido desde el material base, y las zonas donde no existen fases de hierro.

La tabla 6.1 muestra un resumen de las fases formadas en el sistema NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado. Se observa que las fases formadas en ambos casos, micro y nanoestructurados, son idénticas.

| | | ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior) | | | | | | | ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior) | | | | | |
|---------------------|--|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | 1.-NiCr(Al) blanca | 2.-NiO gris claro | 3.-NiCrAl(Y)O gris medio | 4.-AlCr(Y)O gris oscuro | 5.-AlO negro | 6.-Ni(Cr) blanca | 7.-NiCr blanca (con borde alúmina) | 8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro | 9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina) | 10.-FeNi(Cr) blanco (6) | 11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio | 12.-FeO gris claro (anexo mat. base) | 13.-AlFeO gris oscuro |
| As sprayed | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | | ✓ | | ✓ | | | ✓ | ✓ | | | | |
| Tratamiento térmico | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| 850° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| 1000° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| 1150° C | NiCrAlY/Al ₂ O ₃ | | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |

Tabla 6.1. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%) nanoestructurado, en estado de proyección (as sprayed), tras tratamiento térmico y tras oxidación isotérmica 50 horas a 850° C, 1000° C y 1150° C

Puede apreciarse la formación de grandes grietas en el recubrimiento incluso tras la proyección térmica (Figura 6.4), lo que explica la mayor ganancia en peso durante la oxidación debido a un aumento en la difusión del oxígeno hacia el material base y su subsecuente oxidación.

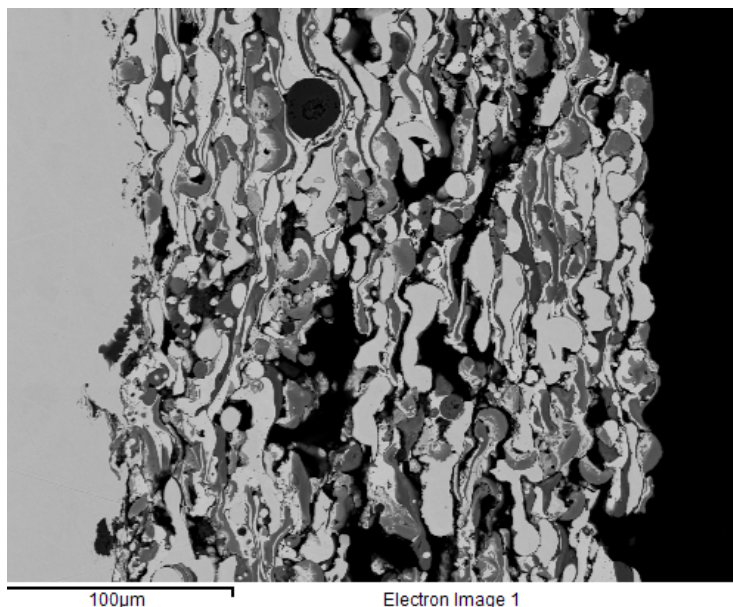


Figura 6.4. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras la proyección térmica (as sprayed).

La figura 6.5. muestra el mismo recubrimiento tras ser sometido al tratamiento térmico que se ha descrito en el capítulo anterior. La evolución de la microestructura es evidente ya que aparecen nuevas fases y desaparecen otras existentes tras la proyección. Se produce una compactación de la microestructura, mayor homogeneización así como una reducción parcial de la porosidad, pese a eso la adherencia al sustrato es menor. Pese a que no se han realizado ensayos específicos para cuantificar esta última afirmación, se puede observar la interfase en la micrografía y además numerosas muestras han sido inutilizadas debido a ocasionales desprendimientos de las capas de recubrimiento.

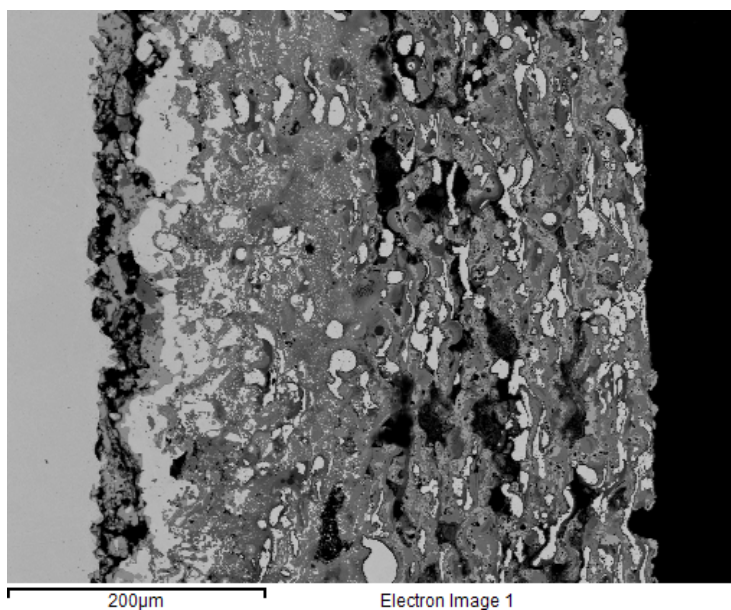


Figura 6.5. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras realizar el tratamiento térmico.

A continuación se muestran las micrografías del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ ensayado a corrosión a alta temperatura, para las tres temperaturas estudiadas, esto es 850° C, 1000° C y 1150° C.

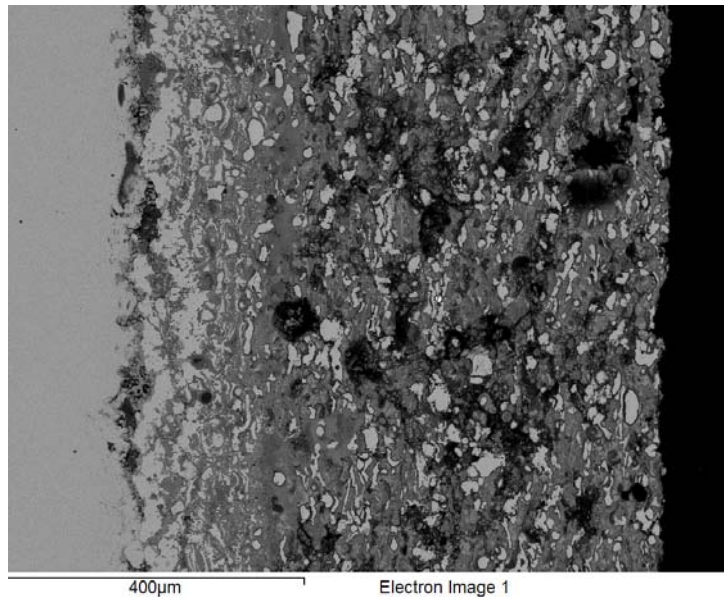


Figura 6.6. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

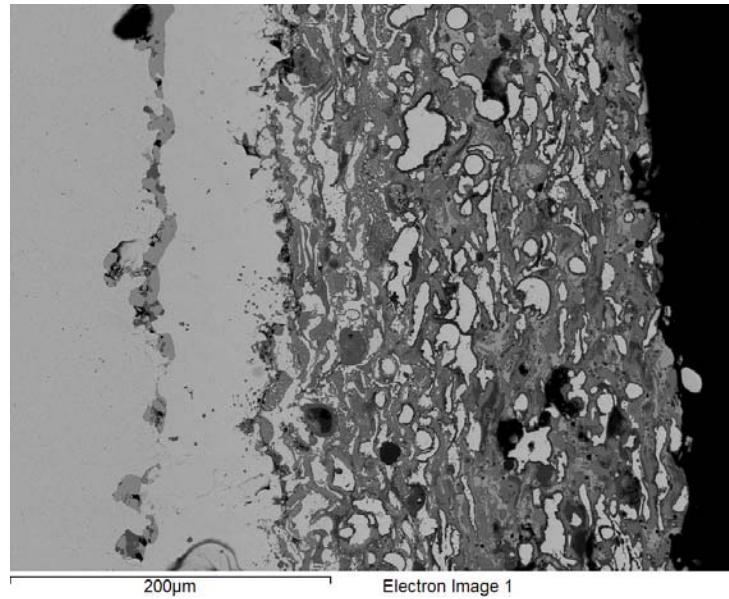


Figura 6.7. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

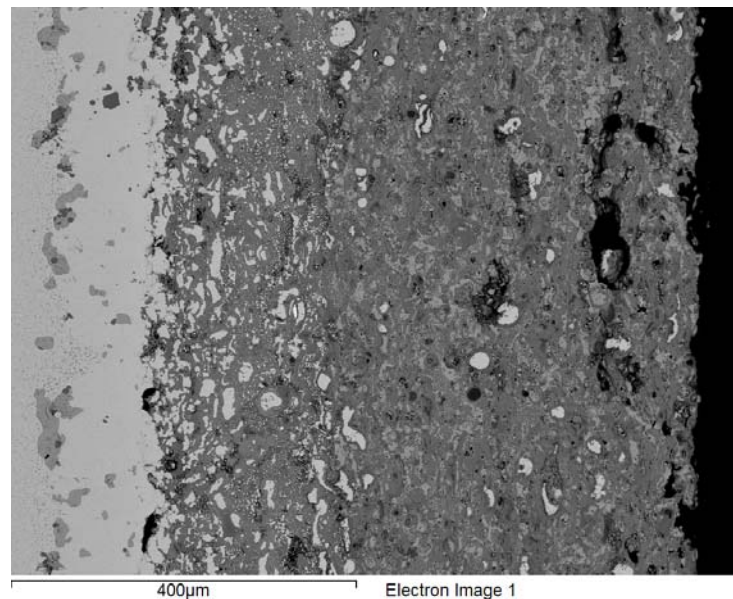


Figura 6.8. Micrografía SEM de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

De las correspondientes micrografías se concluye que no existe diferencia entre las fases formadas con el recubrimiento micrométrico, si bien la zona de oxidación del níquel, así como de otros óxidos mixtos, correspondientes a la parte exterior aumenta para los recubrimientos nanoestructurados. Asimismo, se produce una mayor difusión del hierro del material base hacia el exterior, tal y como queda reflejado en la tabla 6.2.

En dicha tabla, y para una mejor comparación, se muestran entre paréntesis los valores correspondientes al apartado anterior, es decir para recubrimientos micro.

| Recubrimiento | Temperatura (° C) | Espesor recubrimiento (µm) | Difusión Fe (µm) |
|--|-------------------------|----------------------------|------------------|
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | Tras proyección térmica | 220 (340) | No se aprecia |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | Tras tto. térmico | 410 (360) | 150 (70) |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | 850 | 700 (245) | 190 (80) |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | 1000 | 750 (270) | 240 (160) |
| NiCrAlY/Al ₂ O ₃ (60/40) | 1150 | 800 (285) | 290 (200) |

Tabla 6.2. Difusión del hierro y espesor del recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%) a 850, 1000 y 1150° C

6.2.2.2. Análisis en línea

Los análisis en línea complementan, conjuntamente con los mapping, la observación microscópica y nos permiten corroborar los datos correspondientes a la difusión de los distintos elementos.

En el caso del recubrimiento analizado tras la proyección térmica (figura 6.9), se observa que, al igual que en el recubrimiento micrométrico, no se produce difusión del hierro desde el sustrato hacia el recubrimiento, mientras que el resto de elementos están distribuidos de forma homogénea.

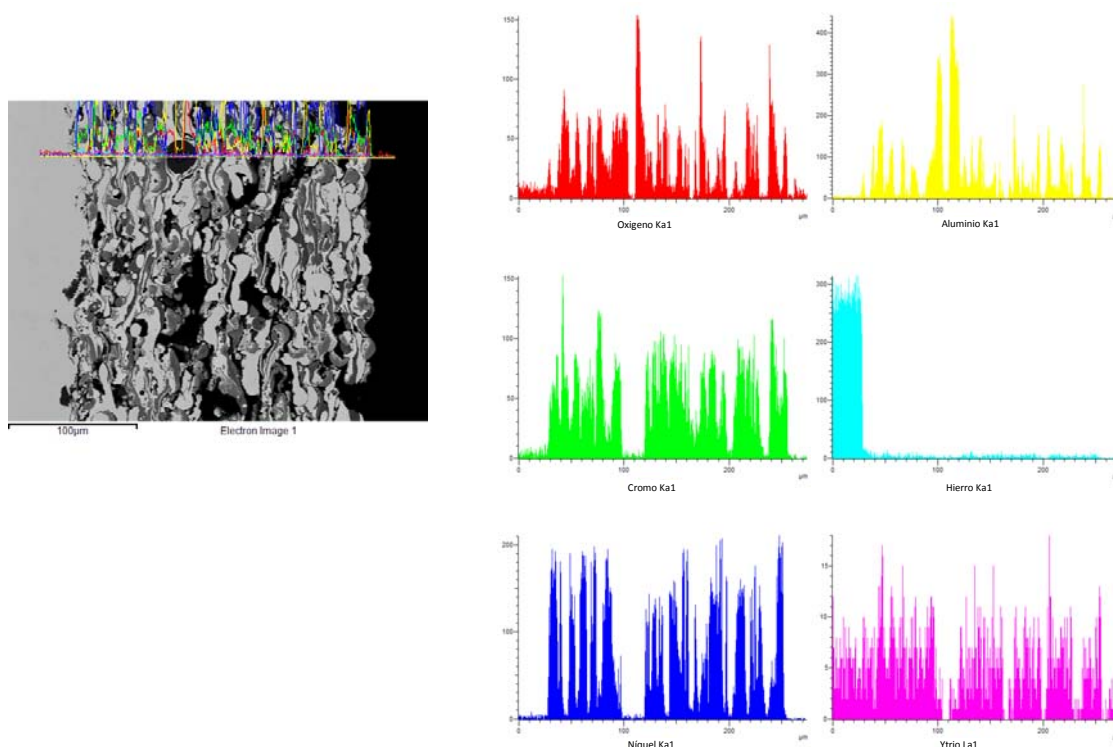


Figura 6.9. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras proyección térmica (as sprayed).

Como consecuencia del tratamiento térmico se activan los fenómenos de difusión y el hierro migra desde el sustrato hacia el recubrimiento. Así mismo se produce la difusión del aluminio hacia los bordes de grano de las partículas de NiCr, formando la alúmina que las envuelve. Debido a la ya comentada formación de grietas en el recubrimiento, ya en la misma etapa de proyección térmica, se produce una mayor difusión del hierro hacia el exterior del recubrimiento, así como del oxígeno hacia el interior, con la consecuente oxidación del primero. Este fenómeno se puede apreciar mejor gracias a la figura 6.10.

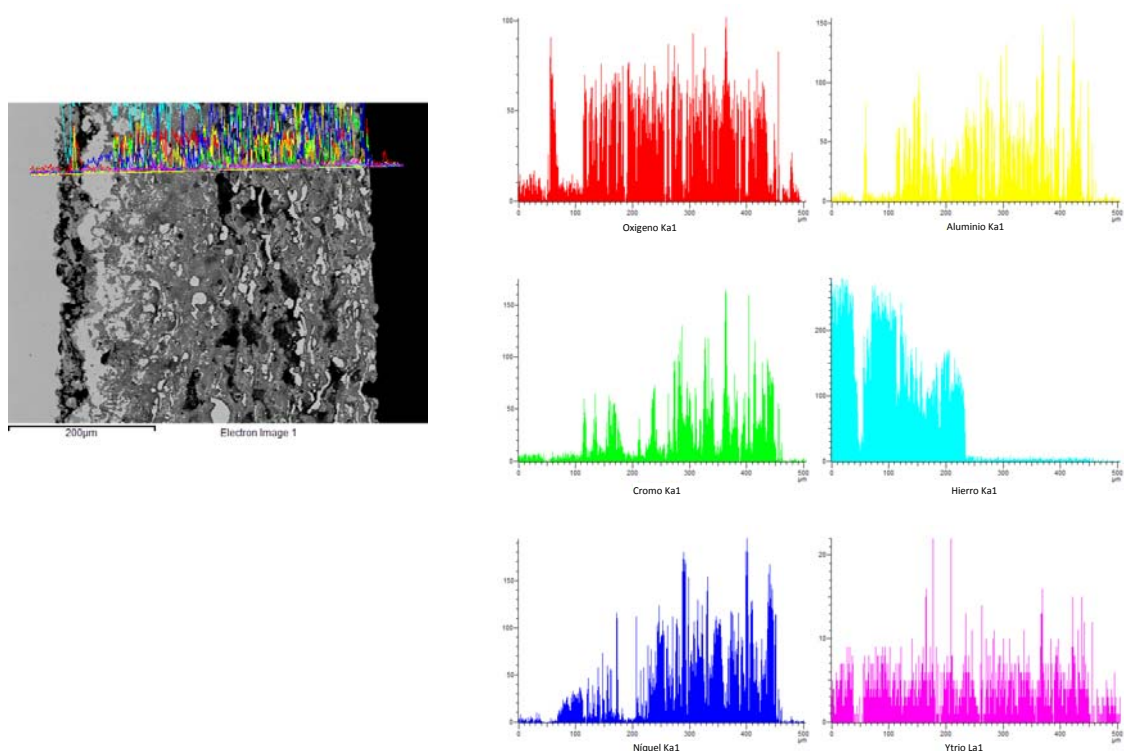


Figura 6.10. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras tratamiento térmico.

Las figuras 6.11 a 6.13 muestran los análisis en línea a las tres temperaturas en que se han realizado los ensayos de oxidación isotérmica, corroborándose de forma análoga a los recubrimientos micrométricos, mayores tasas de oxidación para temperaturas crecientes.

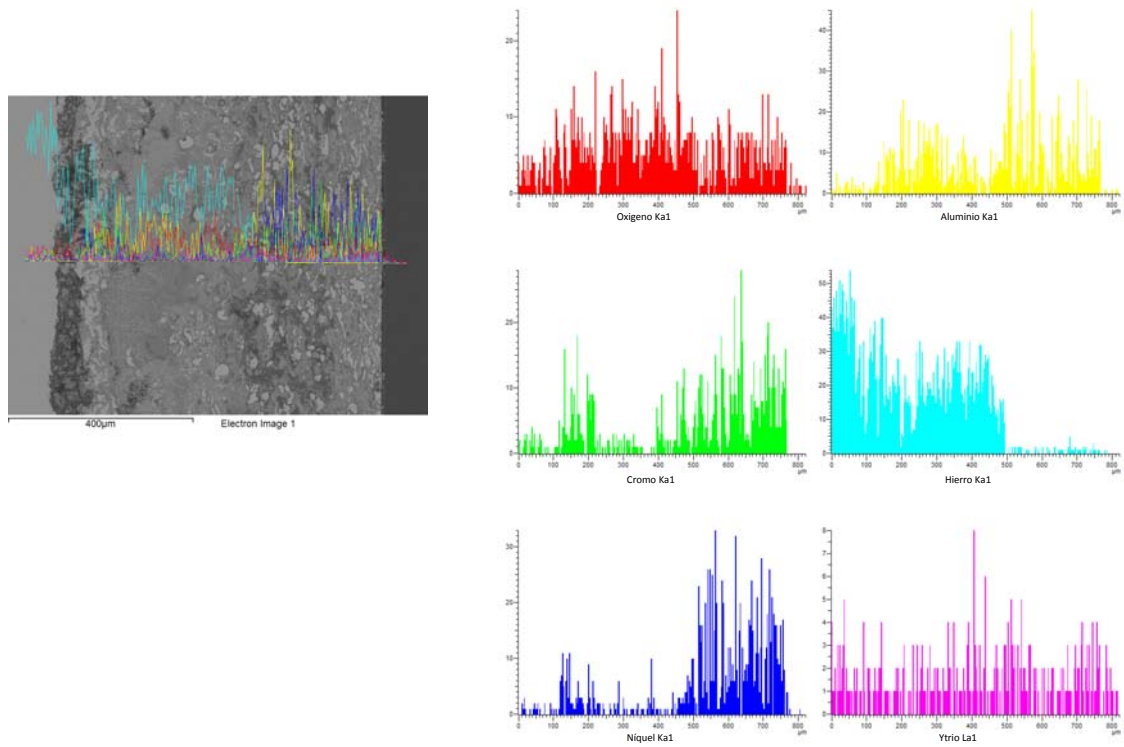


Figura 6.11. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

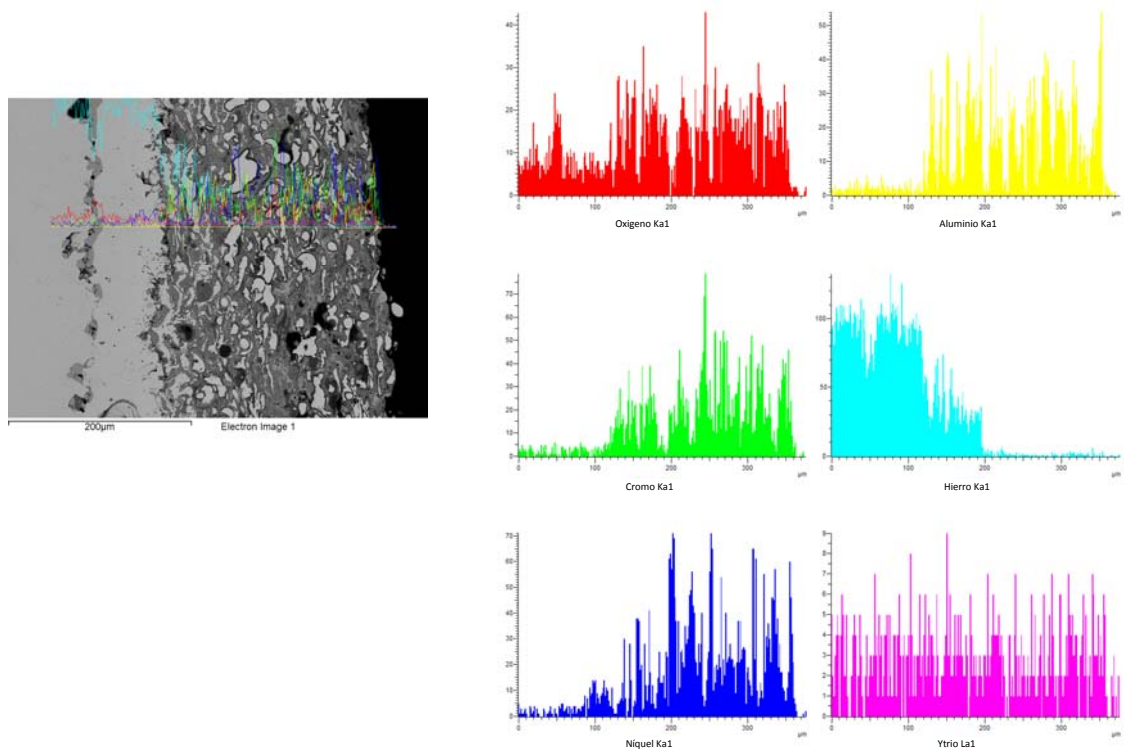


Figura 6.12. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

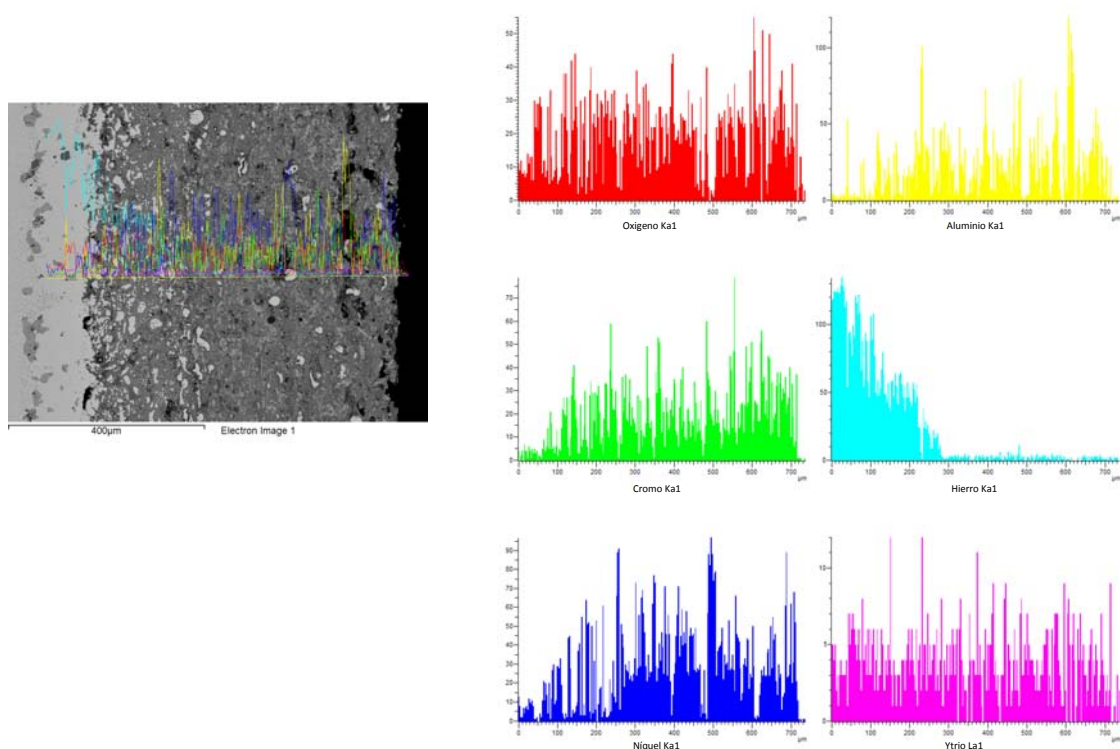


Figura 6.13. Análisis en línea de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento nanoestructurado NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

6.2.2.3. Estudio de la distribución de fases/elementos (Mapping)

Los datos correspondientes a la distribución de los distintos elementos a través del recubrimiento (mapping) nos aportan una información adicional del comportamiento de los mismos frente a oxidación isotérmica a alta temperatura.

En la figura 6.14, que corresponde al material en estado proyectado, puede corroborarse la ausencia de difusión del hierro a través del recubrimiento, tal y como se ha dicho anteriormente. En cuanto a la distribución de los distintos elementos es homogénea, si bien no se aprecian diferencias con el material proyectado con el polvo micrométrico convencional.

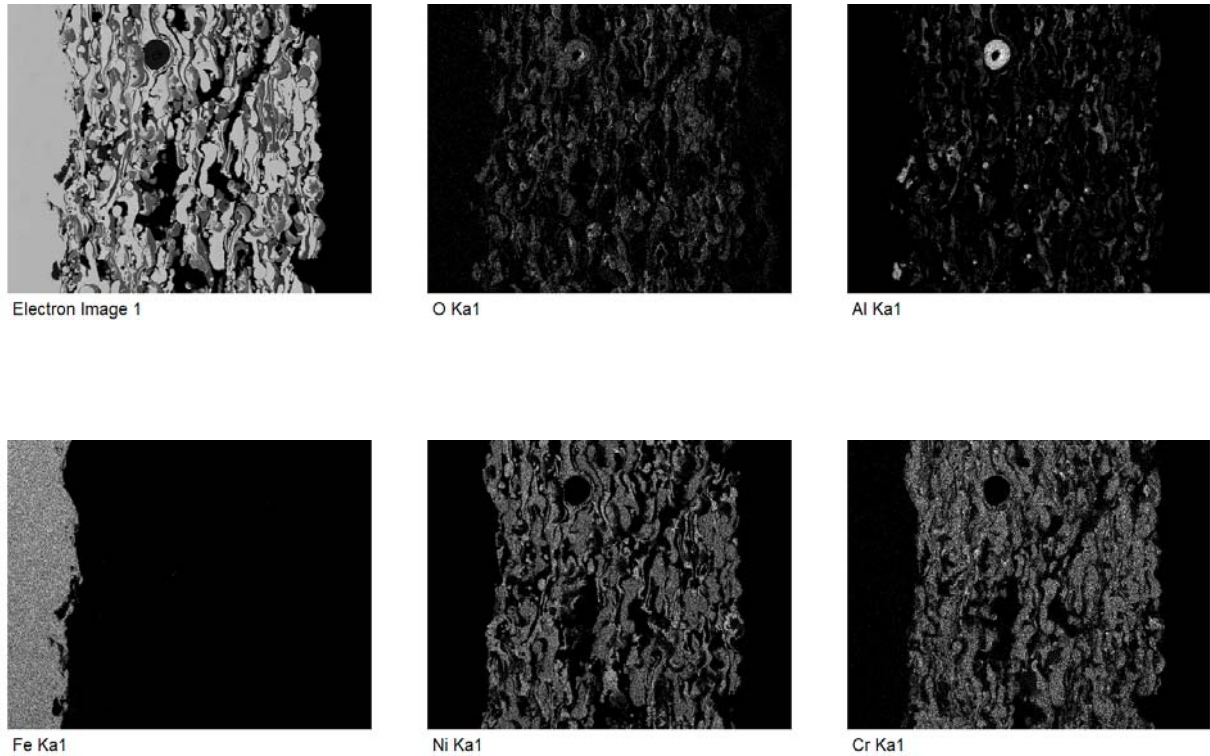


Figura 6.14. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado (60/40 wt%), tras proyección térmica (as sprayed).

En el caso del material después del tratamiento térmico, figura 6.15, se observa ya de forma clara la difusión del hierro a través de la capa de recubrimiento, con gran formación de óxidos de hierro en la interfase. La adherencia de ésta con el sustrato es buena y no se observa discontinuidad en la misma.

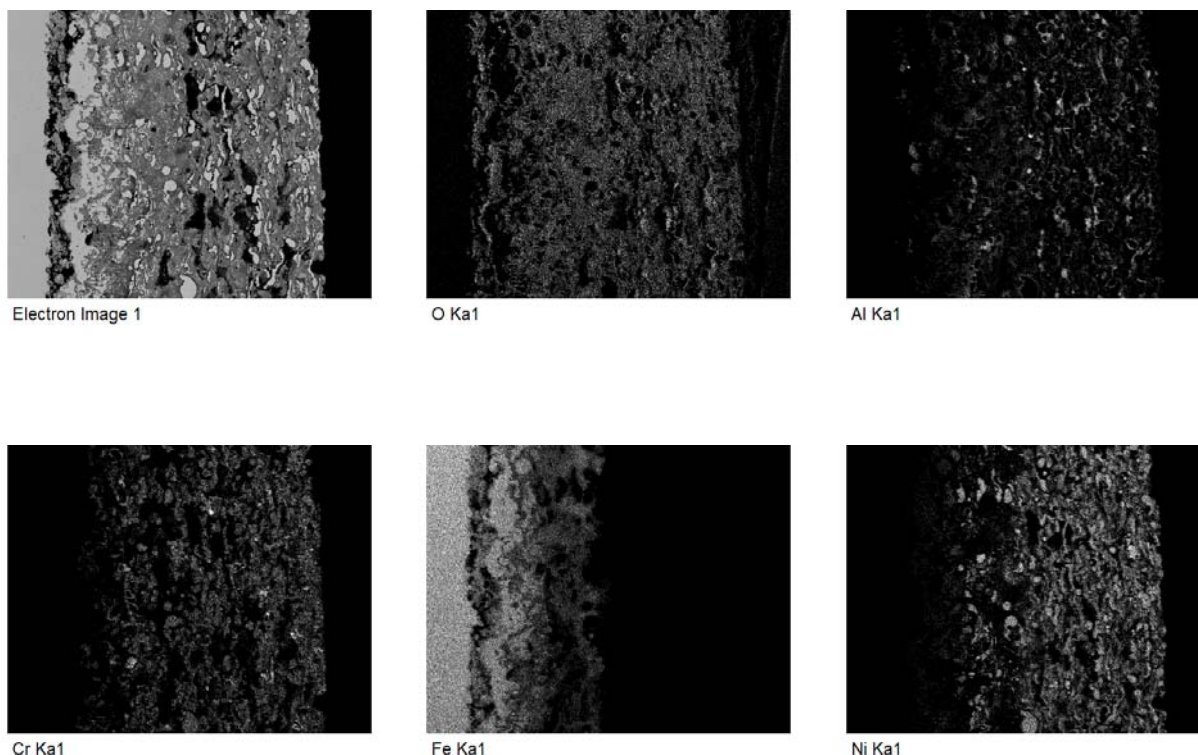


Figura 6.15. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado (60/40 wt%), tras tratamiento térmico.

Los resultados del mapping sobre las probetas ensayadas en el TGA, figuras 6.16 a 6.18, presentan las mismas características que para los recubrimientos convencionales, si bien existen algunas diferencias que justifican su peor comportamiento frente a oxidación a alta temperatura. En primer lugar la ya comentada existencia de grietas en el recubrimiento, que permite la entrada del oxígeno a través del recubrimiento y la oxidación de sus elementos. Por otra parte, el menor tamaño de las partículas de alúmina adicionadas facilita la difusión del aluminio hacia el sustrato, produciendo una capa de óxidos de este elemento en el interior del material base.

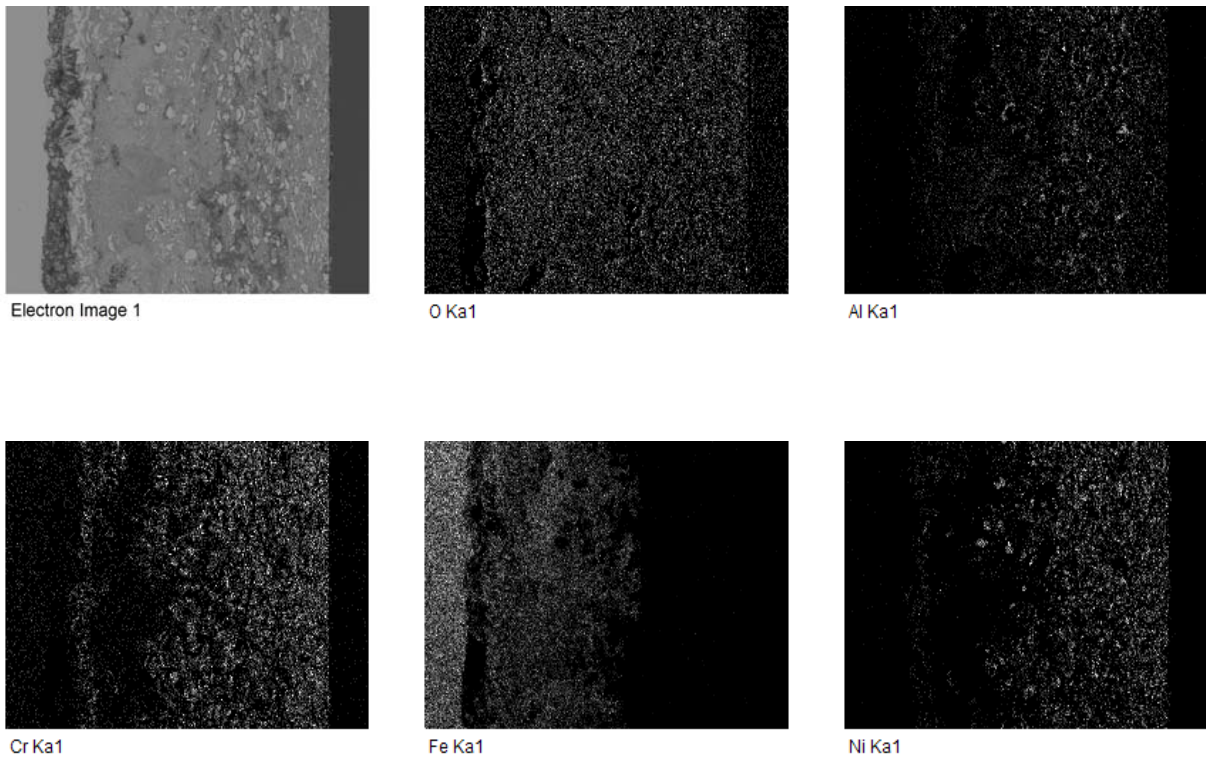


Figura 6.16. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

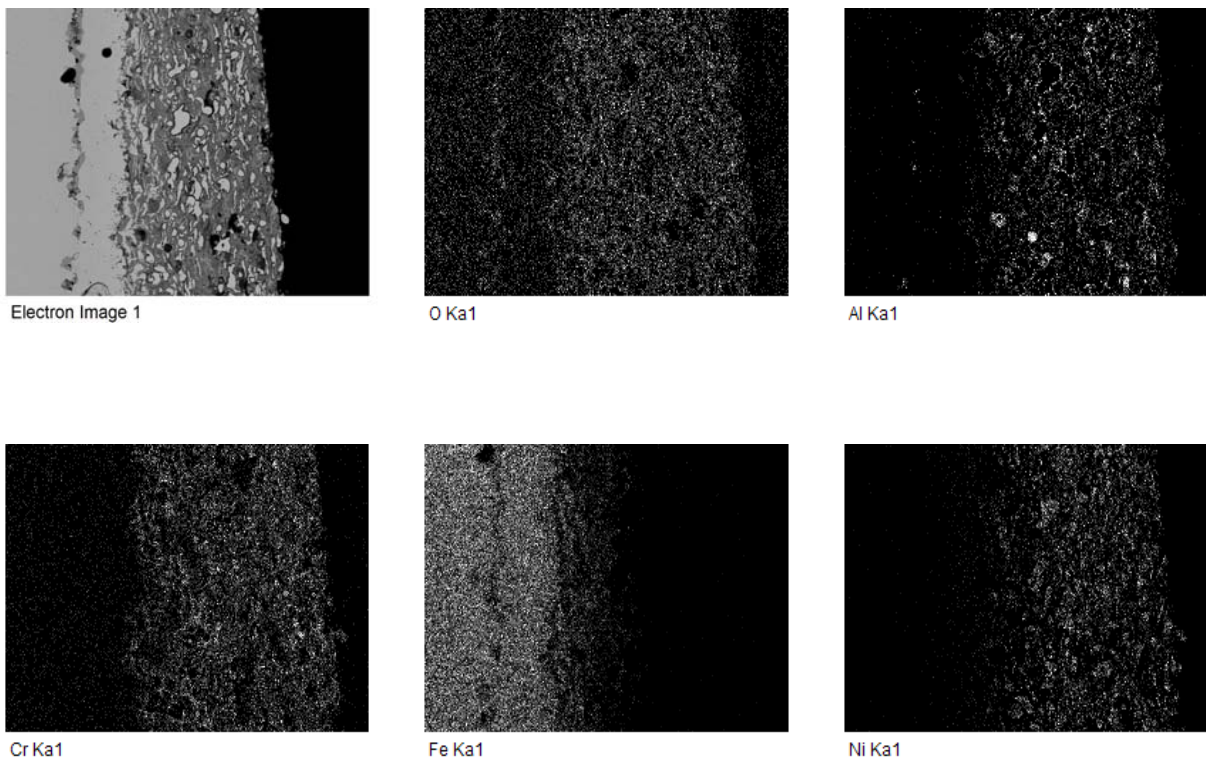


Figura 6.17. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

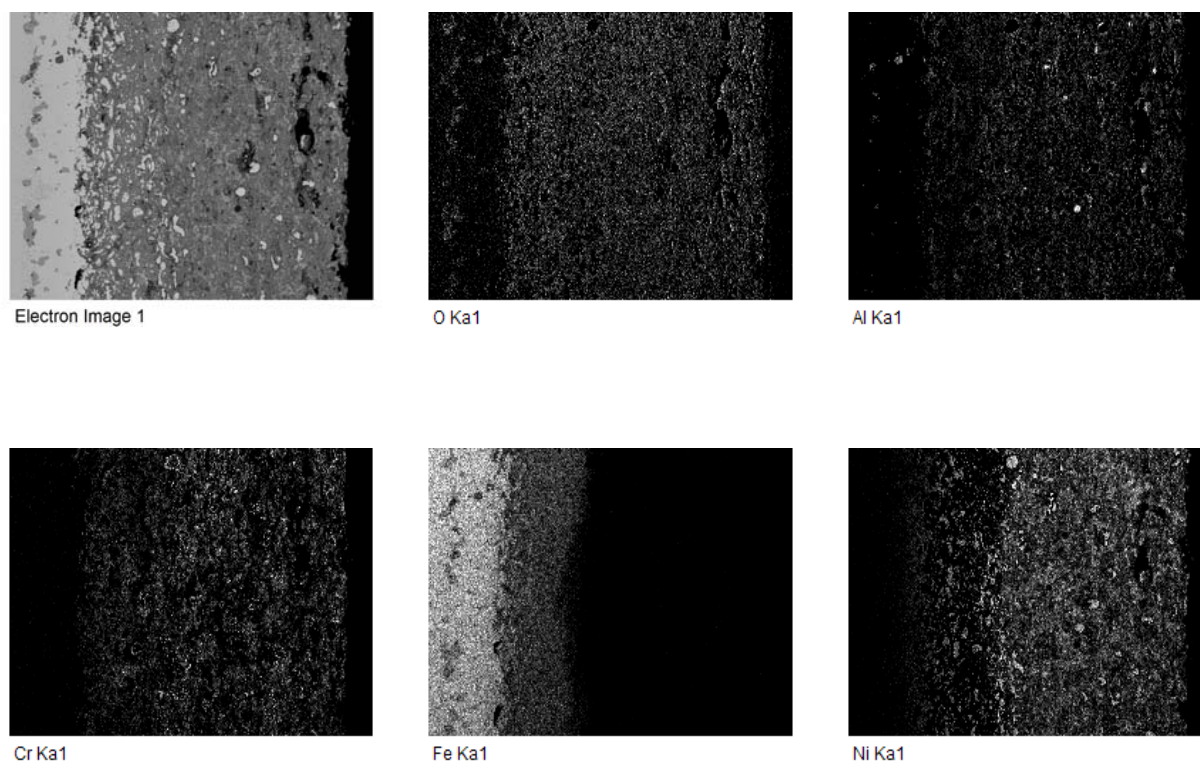


Figura 6.18. Mapping de la sección transversal del sistema acero F-1110 con recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 ° C.

En el caso del sistema superaleación/alúmina estudiado, con adición de elementos reactivos, los resultados de los correspondientes mapping nos confirman un comportamiento similar para todos ellos. Por este motivo, estos resultados no se expondrán en este capítulo sino que se recogen en el Anexo 1 de este trabajo.

6.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los difractogramas de incidencia rasante o superficial complementan los resultados obtenidos de microscopía. Las figuras 6.19 a 6.21 muestran los resultados de difracción de rayos X para las muestras de referencia en el presente estudio, NiCrAlY/Al₂O₃ (60/40 wt%) a las tres temperaturas de ensayo. Para una mejor comparación respecto al caso anterior con materiales micrométricos, se superponen estas gráficas (en azul) respecto a los recubrimientos nanoestructurados (rojo).

60/40 SA/AL₂O₃ 850° C (micro Vs. nano)

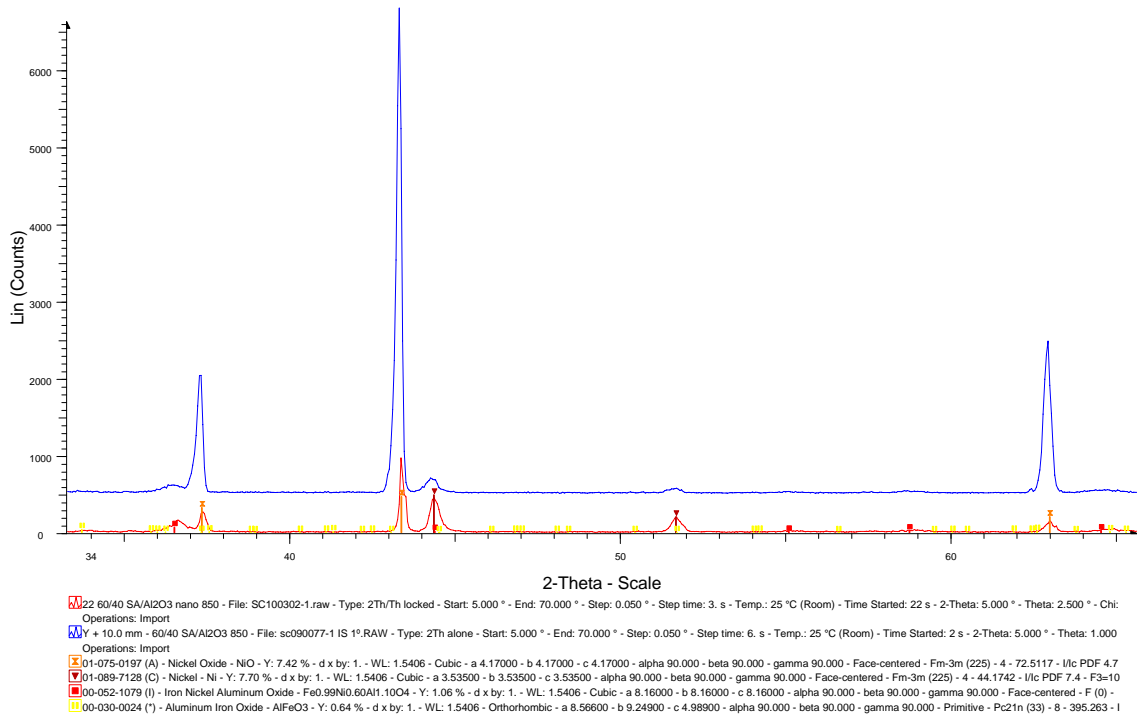


Figura 6.19. Espectro de difracción de rayos X (incidencia rasante) del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 850 ° C.

60/40 SA/Alúmina 1000° C (micro Vs. nano)

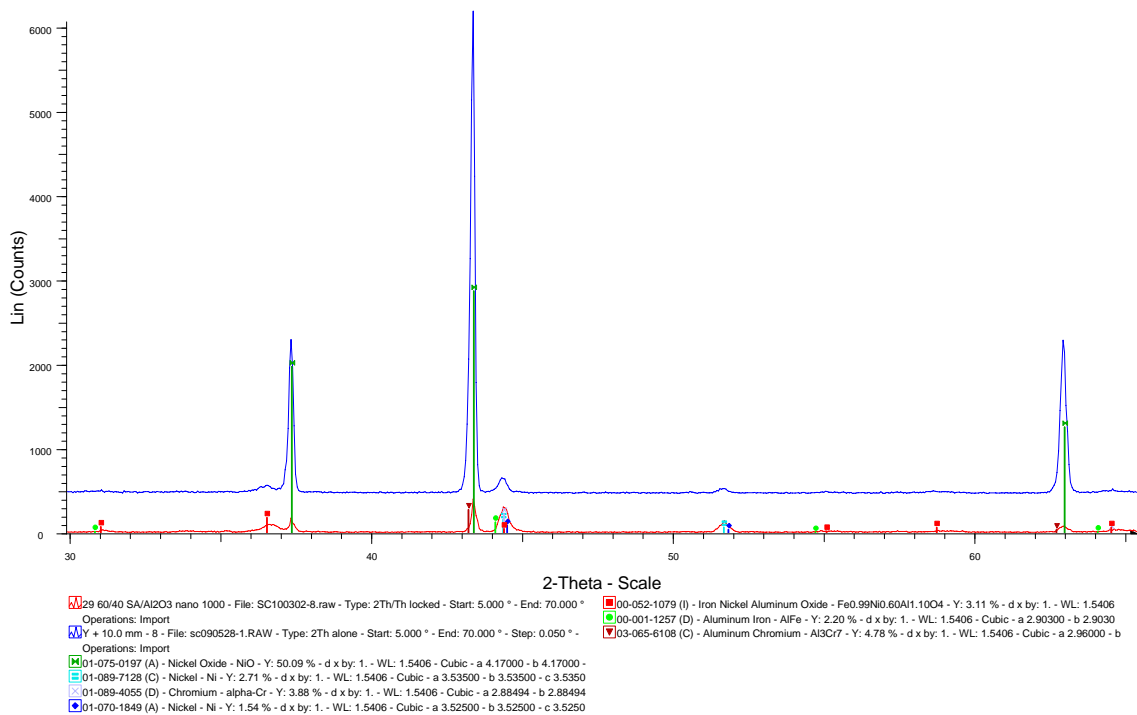


Figura 6.20. Espectro de difracción de rayos X (incidencia rasante) del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1000 ° C.

60/40 SA/Alúmina 1150° C (micro Vs. nano)

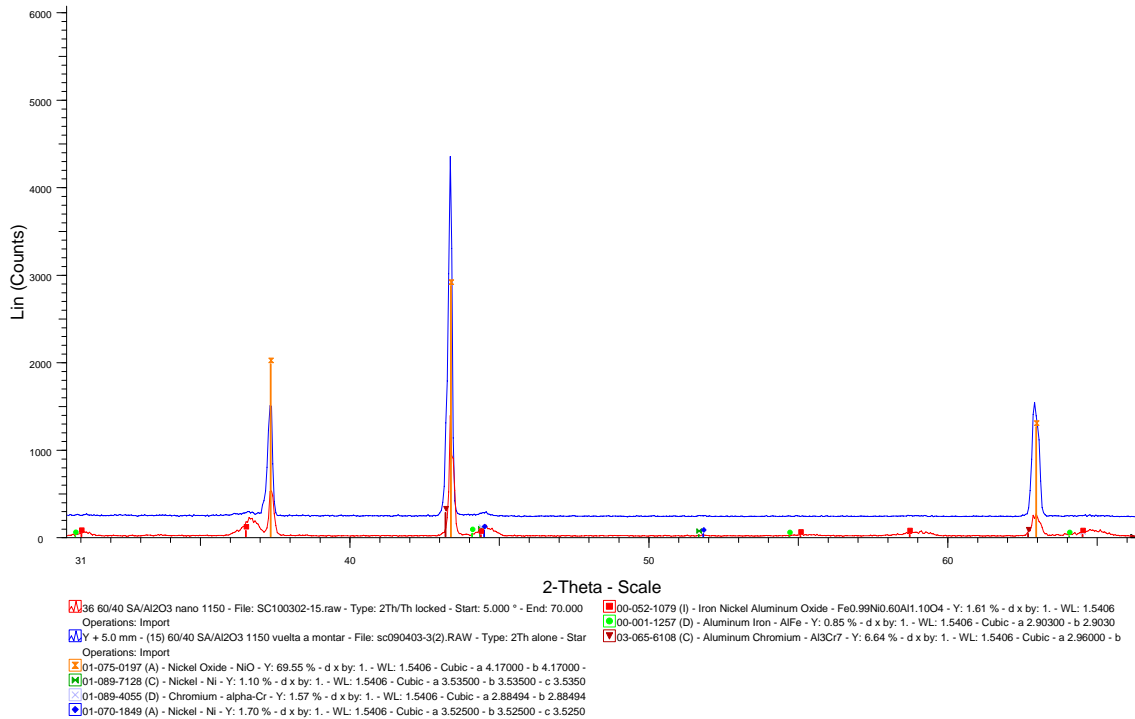


Figura 6.21. Espectro de difracción de rayos X (incidencia rasante) del recubrimiento NiCrAlY/Al₂O₃ nanoestructurado (60/40 wt%), tras oxidación isotérmica 50 horas a 1150 °C.

Del análisis de los espectros de difracción de las muestras se puede destacar que los resultados coinciden con lo observado mediante microscopía electrónica, ya que las fases formadas en ambos casos (recubrimientos micrométricos y nanoestructurados) son las mismas, si bien en el caso de los recubrimientos a partir de polvos nanométricos los picos de intensidades son menores y más anchos, lo que indica que se mantiene aunque sea en escasa medida una estructura nanométrica en el recubrimiento tras los ensayos.

CAPÍTULO 7: RESULTADOS DE DESGASTE ABRASIVO

7.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestran los resultados y discusión del comportamiento de los distintos sistemas de materiales sometidos a condición de desgaste abrasivo.

Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, el equipo utilizado a tal efecto es de tipo “pin-on-disk”, con discos de SiC (1200 granos/mm²), carga aplicada de 2 N y una distancia total de rodadura de 30 metros.

En primer lugar se realizó un ensayo sobre el acero recubierto con la superaleación NiCrAlY y posteriormente se realizaron los ensayos correspondientes con los recubrimientos reforzados y con los diferentes elementos reactivos. Para los recubrimientos reforzados se utilizaron también diferentes tamaños de partículas, tanto micrométricas como nanoestructuradas, para evaluar su posible influencia en el comportamiento frente al desgaste abrasivo.

Para completar el estudio mecánico se realizaron ensayos de dureza (HR 15N) en los recubrimientos, para estudiar su correlación con la resistencia al desgaste.

El estudio tribológico y de durezas se completó mediante el cálculo del volumen de material eliminado durante el desgaste abrasivo en cada recubrimiento, figura 7.1.

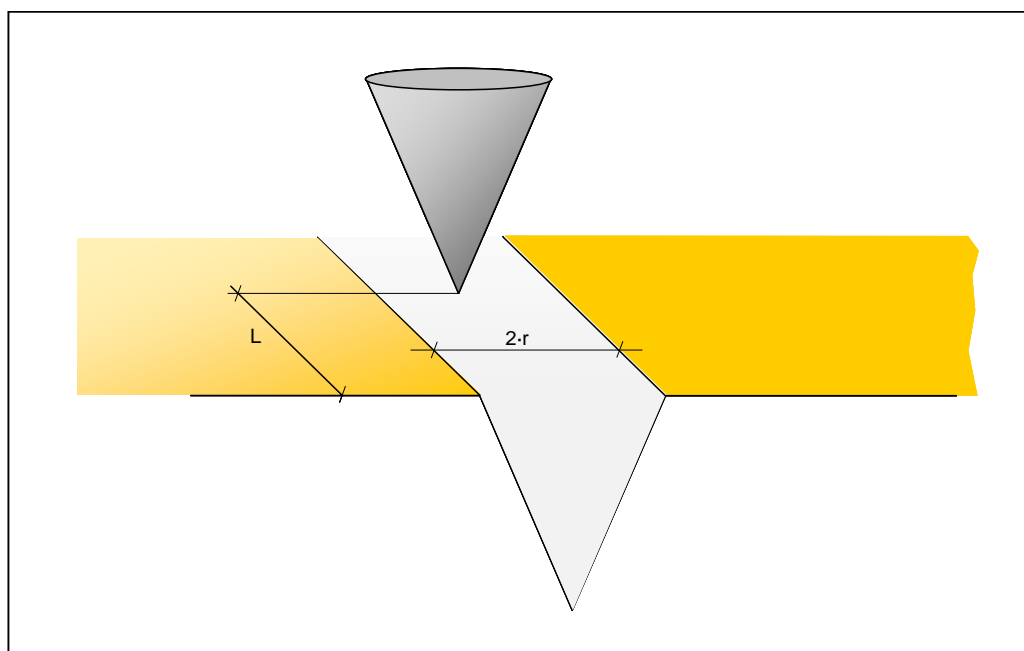


FIGURA 7.1. Vista esquemática del proceso de desgaste abrasivo

Estimando una forma cónica para el abrasivo, el volumen de material eliminado por desgaste para una distancia de rodadura L se puede obtener de la ecuación:

$$V = L \cdot r^2 \cdot \cot \theta$$

Si P_0 es la presión en el límite elástico y considerando que sólo la mitad del cono elimina material de forma efectiva, la fuerza normal sobre la cresta del cono será:

$$P_0 = \frac{F}{A} \quad \rightarrow \quad F = P_0 \cdot A \quad \rightarrow \quad F = 1/2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot P_0$$

Siendo n es el número total de crestas en contacto, la carga total se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$W = 1/2 \cdot n \cdot \pi \cdot r^2 \cdot P_0 \quad (1)$$

y el volumen total para n crestas en contacto:

$$V = n \cdot L \cdot r^2 \cdot \cot \theta \quad (2)$$

Unificando las expresiones (1) y (2):

$$\frac{2 \cdot W}{\pi \cdot P_0} = \frac{V}{L \cdot \cot \theta} \quad \rightarrow \quad V = \frac{2 \cdot \cot \theta}{\pi} \cdot \frac{W}{P_0} \cdot L$$

como

$$P_0 = 1/3 \cdot H$$

$$V = \frac{6 \cdot \cot \theta}{\pi} \cdot \frac{W}{H} \cdot L \quad \rightarrow \quad \boxed{V = K_a \cdot \frac{W}{H} \cdot L}$$

Expresión que nos permite relacionar el volumen eliminado durante el desgaste con la carga aplicada (W), la dureza del recubrimiento (H) y la distancia de rodadura (L). La constante K_a es un factor de forma dependiente de la geometría de las partículas abrasivas.

7.2. RESULTADOS ENSAYO DESGASTE

Los resultados obtenidos directamente del tribómetro son dos:

- Pérdida de masa en función de la distancia de rodadura.
- Coeficiente de fricción medio.

7.2.1. RECUBRIMIENTOS MICROMÉTRICOS

La tabla 7.1 recoge los resultados de pérdida de masa para los materiales micrométricos, respecto a la masa inicial de cada muestra, esto es, antes del inicio de los ensayos de desgaste.

| Nº | Aleación proyectada | Masa inicial (gr) | Masa 1 (gr) | Masa 2 (gr) | Masa 3 (gr) | Masa 4 (gr) |
|----|--|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | NiCrAlY | 8.6296 | 8.6271 | 8.6251 | 8.6234 | 8.6228 |
| 2 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ | 9.6013 | 9.6008 | 9.6002 | 9.5999 | 9.5996 |
| 3 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 9.1722 | 9.1715 | 9.1714 | 9.1711 | 9.1707 |
| 4 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 9.2574 | 9.2566 | 9.2562 | 9.2561 | 9.2559 |
| 5 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 9.2402 | 9.2388 | 9.2386 | 9.2382 | 9.2380 |
| 6 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 9.2367 | 9.2357 | 9.2355 | 9.2347 | 9.2346 |
| 7 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 8.5683 | 8.5674 | 8.5672 | 8.5669 | 8.5667 |
| 8 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 9.0632 | 9.0623 | 9.0618 | 9.0614 | 9.0608 |

TABLA 7.1. Pérdida de masa por desgaste abrasivo para muestras micrométricas

Estos resultados se pueden expresar gráficamente según la variación de masa entre ensayos respecto a la distancia de rodadura, figura 7.2.

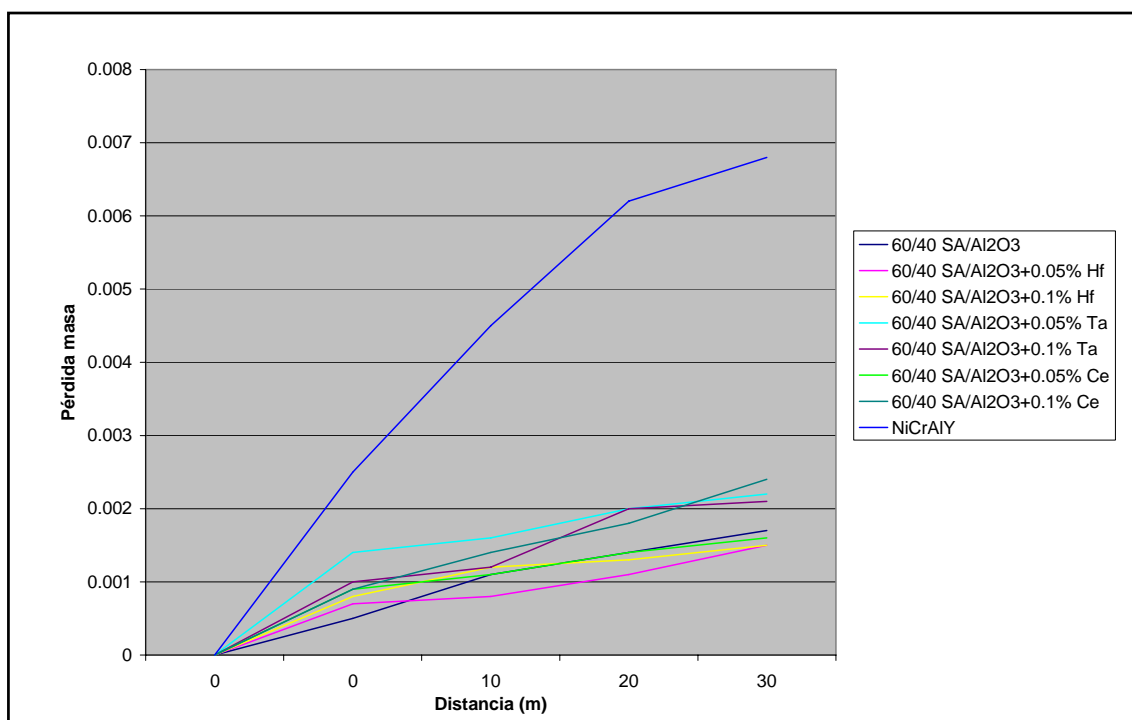


FIGURA 7.2. Pérdida de masa por **desgaste abrasivo** para muestras micrométricas

Un ajuste lineal de las curvas correspondientes a cada recubrimiento nos aporta información sobre su tendencia al desgaste mediante el cálculo de su pendiente, considerando que se trata de rectas que pasan por el origen de coordenadas, tabla 7.2.

| Nº | Aleación proyectada | Pendiente ($\times 10^4$) |
|----|--|-----------------------------|
| 1 | NiCrAlY | 17.2 |
| 2 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ | 3.5 |
| 3 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 3.3 |
| 4 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 2.9 |
| 5 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 5.2 |
| 6 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 4.0 |
| 7 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 3.1 |
| 8 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 5.4 |

TABLA 7.2. Pendientes de ajuste para curvas de **desgaste abrasivo** en muestras micrométricas

De estos resultados puede deducirse que la adición del refuerzo cerámico a la superaleación NiCrAlY supone una gran mejora sobre el comportamiento frente al desgaste abrasivo, aproximadamente tres veces menor. Respecto al efecto de los elementos reactivos, la adición de hafnio supone una mejora sobre el sistema SA/Al₂O₃, el cerio mejora ligeramente para el porcentaje de 0.05 mientras que empeora para porcentajes mayores. En el caso del tántalo, los porcentajes estudiados

empeoran el comportamiento en ambos casos, si bien se observa una tendencia positiva para porcentajes mayores de dicho elemento.

Es muy notable la mejora de los materiales reforzados con alúmina, ya que el mayor contenido en esta fase de gran dureza, tal y como se observó en el capítulo anterior, aporta al conjunto una mayor resistencia al desgaste. No existe sin embargo una tendencia clara sobre el efecto de los elementos reactivos dado que los ensayos de desgaste son muy sensibles a múltiples parámetros, no habiéndose observado tampoco diferencias apreciables en la microestructura o las fases formadas en la superficie de los recubrimientos.

Otro de los parámetros de interés para los recubrimientos es el coeficiente de fricción. La figura 7.3. representa los valores medios obtenidos durante los ensayos pin-on-disk.

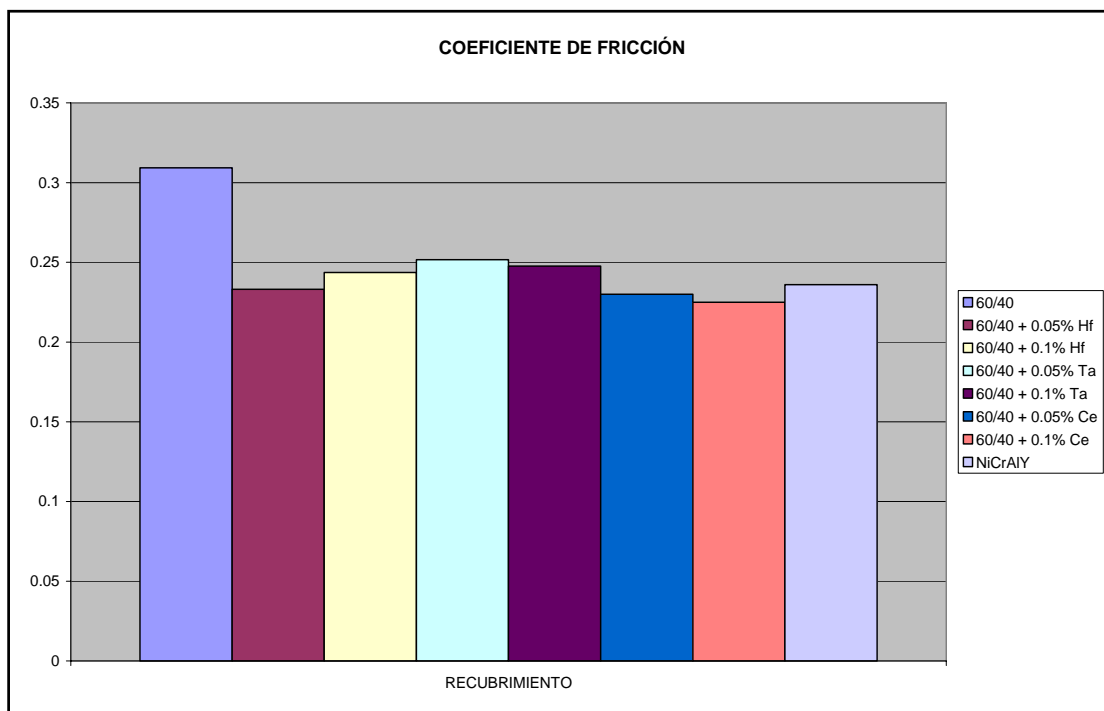


FIGURA 7.3. Coeficiente de fricción medio en muestras micrométricas

Se aprecia que la adición del refuerzo cerámico incrementa muy ligeramente el coeficiente de fricción del sistema, aunque no se observa ninguna influencia significativa por la adición de los distintos elementos reactivos.

7.2.2. RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS

La tabla 7.3 recoge los resultados de pérdida de masa para los materiales nanoestructurados, respecto a la masa inicial de cada muestra, esto es, antes del inicio de los ensayos de desgaste.

| Nº | Aleación proyectada | Masa inicial (gr) | Masa 1 (gr) | Masa 2 (gr) | Masa 3 (gr) | Masa 4 (gr) |
|----|--|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 9 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ | 8.9504 | 8.9490 | 8.9487 | 8.9475 | 8.9467 |
| 10 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 8.6898 | 8.6896 | 8.6895 | 8.6892 | 8.6890 |
| 11 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 8.5922 | 8.5917 | 8.5910 | 8.5904 | 8.5902 |
| 12 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 8.6773 | 8.6770 | 8.6769 | 8.6767 | 8.6766 |
| 13 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 8.9398 | 8.9397 | 8.9396 | 8.9394 | 8.9393 |
| 14 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 8.9694 | 8.9694 | 8.9692 | 8.9691 | 8.9690 |
| 15 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 8.8442 | 8.8441 | 8.8440 | 8.8439 | 8.8438 |

TABLA 7.3. Pérdida de masa por **desgaste abrasivo** para muestras nanoestructuradas

Estos resultados se pueden expresar gráficamente según la variación de masa entre ensayos respecto a la distancia de rodadura, figura 7.4.

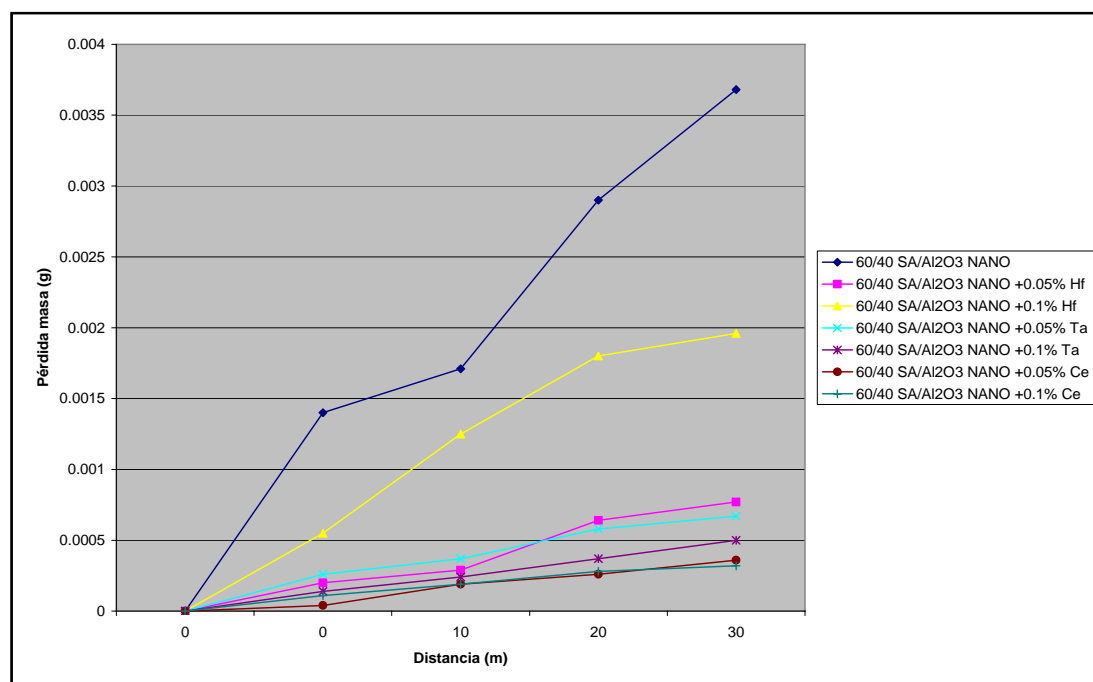


FIGURA 7.4. Pérdida de masa por **desgaste abrasivo** para muestras nanoestructuradas

Un ajuste lineal de las curvas correspondientes a cada recubrimiento nos aporta información sobre su tendencia al desgaste mediante el cálculo de su pendiente, considerando que se trata de rectas que pasan por el origen de coordenadas, tabla 7.4.

| Nº | Aleación proyectada | Pendiente (x10 ⁴) |
|----|--|-------------------------------|
| 9 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ | 8.9 |
| 10 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 2.0 |
| 11 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 5.2 |
| 12 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 1.7 |
| 13 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 1.2 |
| 14 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 0.9 |
| 15 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 0.8 |

TABLA 7.4. Pendientes de ajuste para curvas de **desgaste abrasivo** en muestras nanoestructuradas

Dado que la mayor o menor cohesión entre las partículas depende en gran medida de las condiciones de proyección y como en el caso de las probetas de desgaste, éstas son menos estandarizadas, puede existir una mayor dispersión de resultados en el caso de los recubrimientos a partir de polvos nanométricos. No obstante se repite en todos los casos estudiados una mejora de los recubrimientos con elementos reactivos respecto del original SA/Al₂O₃.

Puesto que se trata de datos empíricos y no se ha profundizado más en el análisis de las muestras de desgaste, simplemente se apunta para reforzar la mejora de estos elementos en cuanto al comportamiento tribológico de los recubrimientos.

En cuanto al coeficiente de fricción, la figura 7.5. representa los valores medios obtenidos durante los ensayos pin-on-disk.

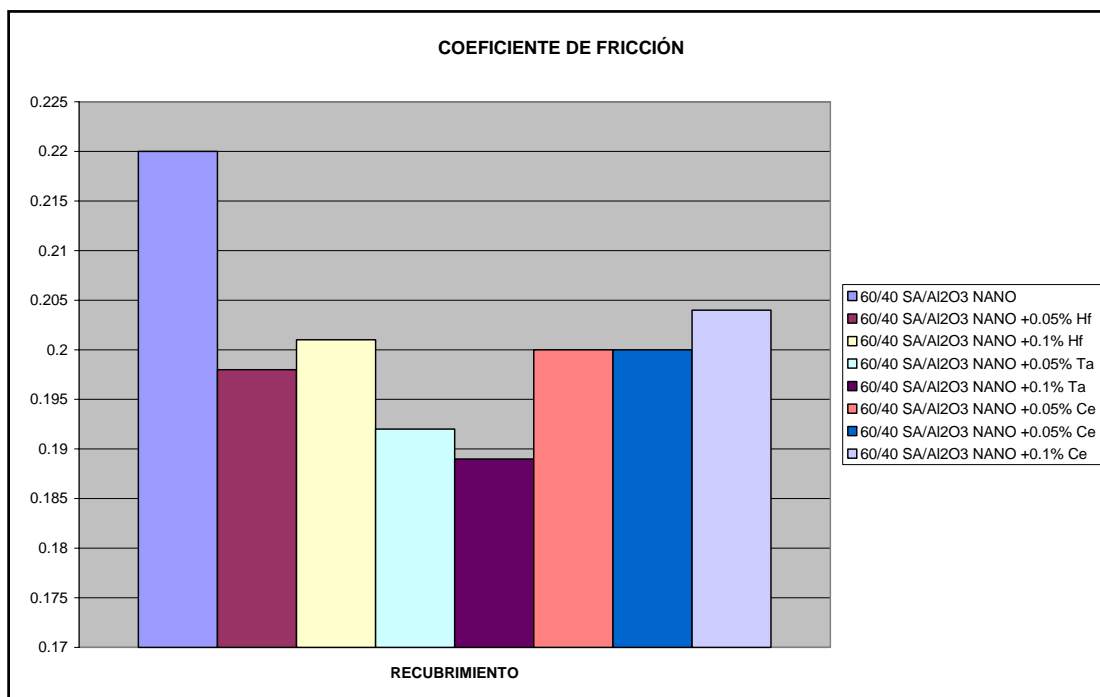


FIGURA 7.5. Coeficiente de fricción medio en muestras nanoestructuradas

Como en el caso anterior, parece que se comprueba el efecto de los elementos reactivos al reducir en todos ellos, el coeficiente de fricción respecto al inicial, sin elementos reactivos. Está fuera del alcance de estudio de esta tesis el análisis de este comportamiento, dado que no se han observado diferencias aparentes en cuanto a la microestructura en cada familia de recubrimientos, pero el hecho de que se repita esta tendencia hace suponer que no se deba exclusivamente a la dispersión de datos propia de procesos tan sensibles como son los de proyección térmica y desgaste “pin-on-disk”.

7.3. RESULTADOS ENSAYO DUREZA

7.3.1. RECUBRIMIENTOS MICROMÉTRICOS

De forma complementaria a los ensayos de desgaste se han realizado ensayos de dureza sobre los recubrimientos micrométricos. Debido a la naturaleza cerámica de los mismos, el método utilizado ha sido el Rockwell HR 15N, con una precarga de 3N y carga total de 15N, por ser este el de menor carga aplicada y más apropiado para recubrimientos de estas características.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.5.

| Nº | Recubrimiento | Dureza (HR 15N) |
|----|--|-----------------|
| 1 | NiCrAlY | 45.5 |
| 2 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ | 59.4 |
| 3 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 63.3 |
| 4 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 66.1 |
| 5 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 64.4 |
| 6 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 65.0 |
| 7 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 65.5 |
| 8 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 59.1 |

TABLA 7.5. Resultados de ensayo de dureza HR 15N en muestras micrométricas

Como resulta de esperar, la incorporación de un refuerzo cerámico de gran dureza como la alúmina incrementa la dureza de los recubrimientos de forma significativa (del orden de un 30% como mínimo). Así mismo, la adición de elementos reactivos parece que también mejora esta propiedad, aunque de forma no significativa. En el caso del hafnio y el tántalo, un mayor porcentaje de estos implica una mayor dureza, contrariamente a lo que ocurre con el cerio.

Se ha obtenido también el volumen de material desgastado durante el ensayo de desgaste, cuyos datos se muestran en la tabla 7.6.

| Nº | Recubrimiento | 0 m | 10 m | 20 m | 30 m | TOTAL |
|----|--|-----|------|------|------|-------|
| 1 | NiCrAlY | 0 | 0.44 | 0.88 | 1.32 | 2.64 |
| 2 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ | 0 | 0.34 | 0.67 | 1.01 | 2.02 |
| 3 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 0 | 0.32 | 0.63 | 0.95 | 1.90 |
| 4 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 0 | 0.30 | 0.61 | 0.91 | 1.82 |
| 5 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 0 | 0.31 | 0.62 | 0.93 | 1.86 |
| 6 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 0 | 0.31 | 0.62 | 0.92 | 1.85 |
| 7 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 0 | 0.31 | 0.61 | 0.92 | 1.83 |
| 8 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 0 | 0.34 | 0.68 | 1.02 | 2.03 |

TABLA 7.6. Volumen eliminado durante desgaste abrasivo en muestras micrométricas (cm³)

La representación gráfica de estos datos nos permite determinar la mayor o menor tendencia al desgaste mediante la comparación de las pendientes de dichas rectas, figura 7.6.

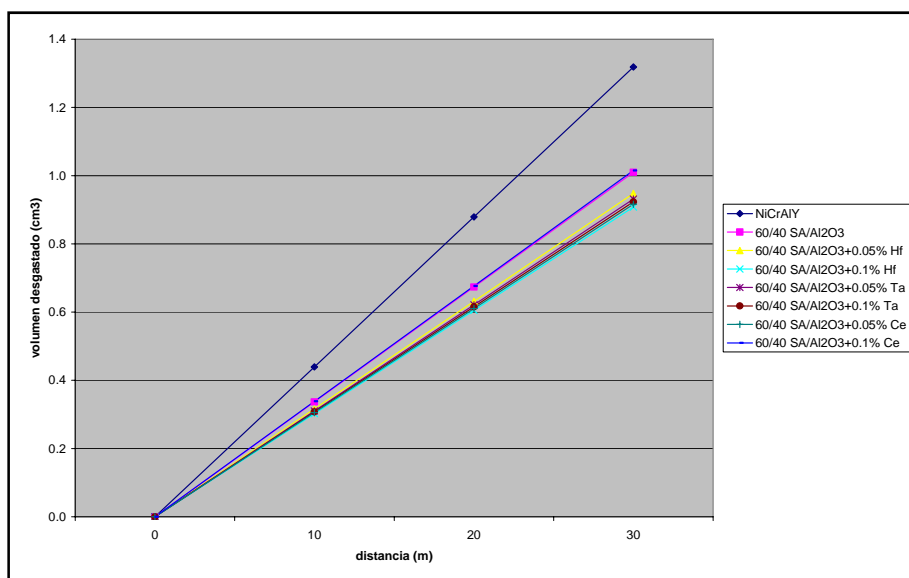


Figura 7.6. Volumen eliminado durante desgaste abrasivo en muestras micrométricas

Igual que en los casos anteriores, el sistema SA/Al₂O₃ tiene un comportamiento superior a la superaleación convencional. Esto se evidencia por la mayor tasa de volumen desgastado, determinado por la pendiente de la recta correspondiente a cada recubrimiento. Una vez más, aparece un efecto positivo de los elementos reactivos, que aunque no sea significativo, apunta a posteriores investigaciones en ese sentido.

7.3.2. RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS

De forma complementaria a los ensayos de desgaste se han realizado ensayos de microdureza sobre los recubrimientos nanoestructurados.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.7.

| Nº | Recubrimiento | Dureza (HR 15N) |
|----|--|-----------------|
| 9 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ | 74.2 |
| 10 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 74.4 |
| 11 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 76.5 |
| 12 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 73.7 |
| 13 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 77.3 |
| 14 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 75.7 |
| 15 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 73.4 |

TABLA 7.7. Resultados de ensayo de microdureza HR 15N en muestras nanoestructuradas

Se observa una muy pequeña variación entre el comportamiento de una u otras muestras, así como valores de dureza más altos que en el caso de los recubrimientos micrométricos.

Se ha obtenido también el volumen de material desgastado durante el ensayo de desgaste, cuyos datos se muestran en la tabla 7.8.

| Nº | Recubrimiento | 0 m | 10 m | 20 m | 30 m | TOTAL |
|----|--|-----|------|------|------|-------|
| 9 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ | 0 | 0.27 | 0.54 | 0.81 | 1.62 |
| 10 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Hf | 0 | 0.27 | 0.54 | 0.80 | 1.61 |
| 11 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Hf | 0 | 0.26 | 0.52 | 0.78 | 1.57 |
| 12 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ta | 0 | 0.27 | 0.54 | 0.81 | 1.63 |
| 13 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ta | 0 | 0.26 | 0.52 | 0.78 | 1.55 |
| 14 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.05% Ce | 0 | 0.26 | 0.53 | 0.79 | 1.59 |
| 15 | 60/40 SA/ Al ₂ O ₃ +0.1% Ce | 0 | 0.27 | 0.54 | 0.82 | 1.63 |

TABLA 7.8. Volumen eliminado durante desgaste abrasivo en muestras nanométricas (cm³)

La representación gráfica de estos datos nos permite determinar la mayor o menor tendencia al desgaste mediante la comparación de las pendientes de dichas rectas, figura 7.7.

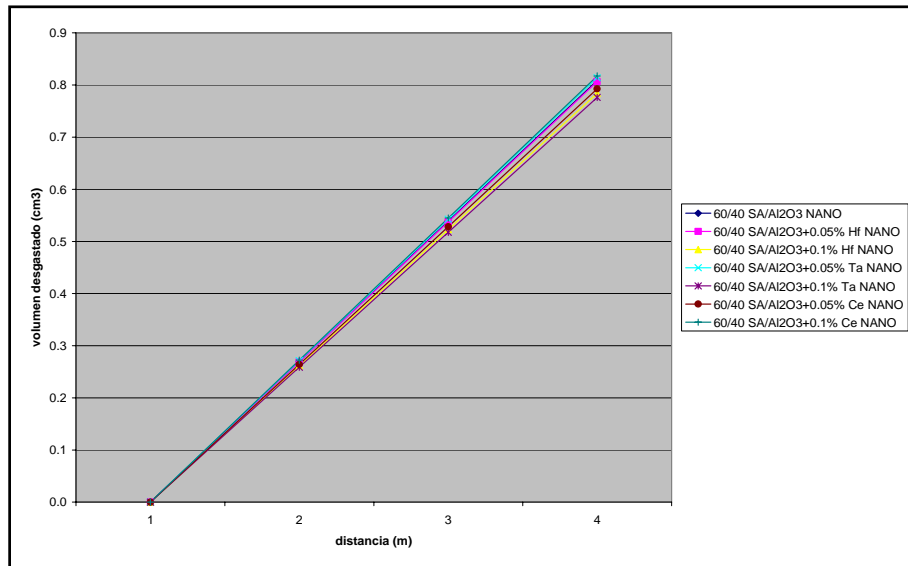


Figura 7.7. Volumen eliminado durante desgaste abrasivo en muestras nanoestructuradas

De esta manera queda determinada la resistencia de los recubrimientos al desgaste abrasivo mediante el cálculo de la pérdida de masa y el volumen eliminado durante el desgaste, así como la dureza de los mismos y su coeficiente de fricción medio.

De forma comparada, se comprueba que los recubrimientos nanoestructurados tienen un mejor comportamiento tribológico que los obtenidos a partir de polvos micrométricos, siendo los primeros más aptos para su aplicación en piezas que se vean sometidas a desgaste.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

8.1. CONCLUSIONES

Como conclusiones al presente trabajo de tesis se pueden destacar las siguientes:

1. Se ha establecido una nueva interpretación a los resultados de oxidación a alta temperatura respecto a las formas convencionales, basado en la determinación de la resistencia a oxidación en función de la pendiente de la recta de ajuste a la curva de oxidación en la zona estable. De esta manera se puede predecir con mayor fiabilidad el comportamiento o la vida útil del componente sometido a condiciones de alta temperatura.
2. La adición de alúmina microestructurada en porcentaje del 40% en peso se ha demostrado como óptimo en cuanto a resultados de oxidación a alta temperatura.
3. La constante de oxidación de los sistemas NiCrAlY/Al₂O₃ con proporciones del 60/40% en peso, ha sido entre un 173% y un 227% menor que para los recubrimientos hasta ahora existentes, sin alúmina.
4. La optimización de la mezcla citada elimina la necesidad de proyectar capas de enganche, utilizadas habitualmente para los recubrimientos cerámicos. Al tratarse de un material compuesto de matriz metálica, ésta actúa como tal simplificando enormemente el proceso y abaratando costes del mismo.
5. La adición de elementos reactivos no ha proporcionado ventaja alguna en las cantidades estudiadas, así como tampoco ha supuesto la formación de fases distintas a las observadas sin dichos elementos reactivos, o diferencias en la distribución de las mismas. Si bien, la adición de mayores porcentajes a los utilizados en este trabajo podrían ser estudiadas con posterioridad.

6. El tratamiento térmico aplicado sobre todas las muestras ha aportado diversas ventajas en su comportamiento, tales como una mayor compactación de la microestructura y reducción de la porosidad, formación de fases protectoras, tales como alúmina o cromia, así como un control de calidad para la adherencia de los recubrimientos al sustrato.
7. La modificación de la morfología de alúmina, al pasar de tamaño micrométrico a nanoestructurado no sólo no proporciona ninguna ventaja sino que debido a la formación de grietas en el recubrimiento, se produce un gran deterioro ya que dichas grietas suponen caminos para la libre difusión del oxígeno hacia el sustrato y su posterior oxidación.
8. Los recubrimientos tipo NiCrAlY forman capas cerámicas de gran dureza durante su oxidación y la adición del 40% en peso de alúmina micrométrica ha reducido la tasa de desgaste abrasivo aproximadamente en un 35% respecto a los recubrimientos convencionales.
9. La adición de elementos reactivos no supone mejora apreciable para el comportamiento a desgaste abrasivo de los recubrimientos micrométricos.
10. La modificación de la morfología de alúmina, de tamaño micrométrico a nanoestructurado supone reducir a la mitad la tasa de desgaste en los recubrimientos y la reducción de una tercera parte en los coeficientes de fricción, debido a la mayor dureza de los mismos.
11. La adición de elementos reactivos no supone mejora apreciable para el comportamiento a desgaste abrasivo de los recubrimientos con alúmina nanoestructurada.
12. Se considera que los objetivos del presente trabajo se han cumplido al haber sido posible la obtención de un nuevo material de recubrimiento que, en las condiciones optimizadas de proyección térmica, ha sido capaz de mejorar tanto el comportamiento al deterioro químico a alta temperatura, como al mecánico por desgaste abrasivo. Este sistema NiCrAlY/Al₂O₃ en las proporciones en peso de 60/40 está siendo objeto de análisis para la obtención de una patente por parte del autor de la presente tesis, así como por sus directores.

8.2. TRABAJOS FUTUROS

Como continuación y complemento para este trabajo se plantean las siguientes líneas de investigación:

1. Continuar con los estudios de oxidación a alta temperatura para temperaturas superiores, hasta 1300° C, temperatura máxima de los hornos de cocción de baldosas cerámicas, dado el interés que podría tener en dicho sector, de gran implantación en la provincia de Castellón de la Plana.
2. Adición de porcentajes superiores de los elementos reactivos, para comprobar posibles efectos positivos (o adversos) en el comportamiento del sistema, tanto en cuanto a oxidación a alta temperatura como a desgaste. También se ha intentado en otros estudios la adición de 2 o más elementos reactivos en combinación para estudiar sus efectos.
3. Analizar la influencia de la técnica de proyección sobre los recubrimientos, en ese sentido las técnicas de oxifuel a alta velocidad (HVOF), así como la proyección por plasma (APS) podrían servir para evaluar posibles ventajas en cuanto a su uso, ya que son las más representativas junto con la utilizada en este estudio. Así mismo, el empleo de estas técnicas podría mejorar la aplicabilidad de los recubrimientos nanoestructurados y consecuentemente su comportamiento frente a oxidación a alta temperatura como al desgaste abrasivo.
4. Los componentes industriales están habitualmente sometidos a condiciones no sólo de oxidación, sino también a otros elementos nocivos. Así, para simular de una manera más óptima el comportamiento en servicio en un ambiente industrial, se ha pensado continuar con la evaluación de los recubrimientos en atmósferas con porcentajes variables de Cl₂, F₂, así como SO₂ y vapor de agua.