

MÁSTER EN INGENIERIA MECÁNICA Y MATERIALES

Caracterización microestructural
de recubrimientos de
superaleaciones obtenidas por
deposición térmica

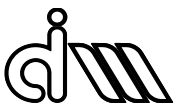
Trabajo Fin de Máster

Realizado

Juan Vicente Miguel Guillem

Dirigido

Vicente Amigó Borrás



Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales

Universitat Politècnica de
València



Índice

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Motivación..... | 1 |
| 2 | Objetivos..... | 2 |
| 2.1 | Objetivo General,..... | 2 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 2 |
| 3 | Estado del Arte | 3 |
| 3.1 | Superalcaciones..... | 3 |
| 3.1.1 | Aplicaciones de las superaleaciones..... | 4 |
| 3.1.2 | Superalcaciones base cobalto | 5 |
| 3.1.3 | Superalcaciones base níquel | 6 |
| 3.1.4 | Fases, cristalografía y microestructura en las aleaciones <i>MCrAlY</i> | 8 |
| 3.2 | Deposición térmica..... | 10 |
| 3.2.1 | HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) | 13 |
| 3.2.2 | Plasma spray | 14 |
| 3.3 | Fricción y desgaste en recubrimientos <i>MCrAlY</i> | 16 |
| 3.4 | Reseñas del estado del arte..... | 21 |
| 4 | Planificación..... | 25 |
| 4.1 | Primera fase, Caracterización del polvo utilizado | 25 |
| 4.2 | Segunda fase, Recubrimiento del sustrato..... | 25 |
| 4.3 | Tercera fase, Caracterización del recubrimiento obtenido..... | 25 |
| 4.4 | Cuarta fase, Caracterización tecnológica, fricción y desgaste..... | 27 |
| 5 | Desarrollo experimental..... | 29 |
| 5.1 | Caracterización del polvo utilizado..... | 29 |
| 5.1.1 | Granulometría | 29 |
| 5.1.2 | Morfología | 30 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.1.3 | Densidad super aleaciones | 31 |
| 5.1.4 | Difracción de rayos X de los polvos <i>MCrAlY</i> | 31 |
| 5.2 | Recubrimiento del sustrato | 32 |
| 5.3 | Caracterización del recubrimiento obtenido..... | 32 |
| 5.3.1 | Preparación muestras metalográficas..... | 32 |
| 5.3.2 | Espesor y porosidad..... | 35 |
| 5.3.3 | Caracterización micro estructural | 35 |
| 5.3.4 | Ensayo de flexión..... | 35 |
| 5.3.5 | Microdureza..... | 37 |
| 5.4 | Caracterización tecnológica, fricción y desgaste..... | 38 |
| 6 | Resultados obtenidos. | 41 |
| 6.1 | Caracterización del recubrimiento obtenido..... | 41 |
| 6.1.1 | Espesor | 41 |
| 6.1.2 | Porosidad..... | 42 |
| 6.1.3 | Topología | 43 |
| 6.1.4 | Propiedades mecánicas | 45 |
| 6.1.5 | Microestructura y fases presentes | 49 |
| 6.2 | Caracterización tecnológica, fricción y desgaste..... | 53 |
| 7 | Discusiones | 59 |
| 7.1 | Caracterización del recubrimiento obtenido..... | 59 |
| 7.1.1 | Porosidad..... | 59 |
| 7.1.2 | Microdureza..... | 60 |
| 7.2 | Micro estructura y fases presentes | 61 |
| 7.2.1 | NiCoCrAlY..... | 61 |
| 7.2.2 | CoNiCrAlY..... | 62 |
| 7.3 | Caracterización tecnológica, fricción y desgaste..... | 64 |

| | | |
|-----|--|----|
| 8 | Conclusiones..... | 70 |
| 8.1 | Recubrimiento obtenido..... | 70 |
| 8.2 | Fricción y desgaste | 72 |
| 9 | Bibliografía..... | 74 |
| 10 | Publicaciones en revistas y participaciones en congresos derivado del trabajo fin de máster..... | 77 |

1 Motivación

Frente a la exigencia de una mayor eficiencia energética o la mejora de la corrosión a altas temperaturas han aparecido una gran cantidad de superaleaciones, $MCrAlY$, donde M son bases de Cobalto(Co), Níquel(Ni) o Níquel-Hierro(Ni-Fe), con propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas mejoradas, frente a los sustratos convencionales base Hierro, como los aceros inoxidable que están limitados hasta 500°C en medios corrosivos debido a la afinidad del carbono a combinarse con el cromo, dando lugar a la formación de carburos de cromo que disminuye sensiblemente la resistencia del material ante la corrosión (corrosión intergranular).

El ámbito de aplicación de las superaleaciones es principalmente la industria aeronáutica, en los álabes de las turbinas y zonas expuestas a una oxidación/corrosión a altas temperaturas, donde el comportamiento tribológico, a la erosión o desgaste son factores limitantes para aleaciones de base hierro. Es en este tipo de aplicaciones, debido a la geometría de las piezas a proteger, de todas las técnicas conocidas para aplicar recubrimientos, la deposición térmica, y en especial la técnica *High Velocity Oxygen-Fuel* presenta una gran versatilidad de aplicación.

Otra aplicación de estas superaleaciones es la utilización como capa de anclaje entre el sustrato base hierro y materiales cerámicos para crear conjuntamente los denominados recubrimientos de barreras térmicas, mejorando la eficiencia energética de aquellas aplicaciones donde se puede utilizar.

La motivación de este trabajo es mejorar el comportamiento tribológico a alta temperatura del acero inoxidable, además de comparar los resultados obtenidos en microestructura, propiedades mecánicas y tribología con otros trabajos que han utilizado las mismas superaleaciones, con diferentes técnicas de deposición térmica.

2 Objetivos

2.1 Objetivo General,

El objetivo fundamental del presente trabajo es caracterizar los recubrimientos que mejoren la resistencia al desgaste a altas temperaturas de aceros inoxidables, empleando superaleaciones de base níquel y base cobalto de la familia $MCrAlY$, depositas mediante la técnica de proyección térmica de alta velocidad (High Velocity Oxygen-Fuel, *HVOF*).

Con el fin de lograr este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

2.2 Objetivos específicos

La caracterización de las superaleaciones, sobre acero inoxidable austenítico mediante,

- Caracterización del polvo, sustrato y proceso utilizados.
- Caracterización del recubrimiento obtenido, analizando la geometría de la capa lograda, con el fin de controlar el espesor, porosidad y defectos presentes.
- Caracterización de las propiedades mecánicas, realizando ensayos de microdureza y flexión de las diferentes superaleaciones empleadas.
- Caracterización micro estructural y fases presentes, mediante microscopia óptica y electrónica, así como por difracción de rayos X.
- Caracterización tecnológica, estudiando el comportamiento de los recubrimientos con ensayos de fricción y de desgaste a temperatura ambiente y alta temperatura.

3 Estado del Arte

Con el espíritu de conocer las experiencias y literatura técnica referente a la caracterización de superlaciones por deposición térmica, se realiza un *brainstorming* de palabras clave para proceder a la búsqueda, en las bases de datos científicas, bibliotecas e información disponible en internet

Previa selección de documentos, se pasa a la lectura de la información obtenida y extracción de información relevante para formar un temario, con éste se procederá al listado de reseñas del estado del arte.

Listado de palabras claves en la caracterización de superlaciones por HVOF

Tras analizar los objetivos del trabajo y consultar a compañeros y profesores, obteneos un listado de palabras relacionadas con el trabajo a desarrollar que nos permitirá determinar un punto de partida en la búsqueda de información, las principales palabras claves seleccionadas han sido, Characterization/Microstrutural characterization/Thermal spray/Thermal Barrier Coatings/High Velocity Oxi Fuel/Superalloy/Cobalt alloy/Niquel alloy/Coating//Oxidation/Porosity/NiCoCrAlY/CoNiCrAlY/Corrosion/ Coating Wear/Wear-rate /Thermal barrier coating/application super alloys.

Las palabras clave han sido buscadas en inglés para ampliar el alcance de la búsqueda.

Base de Datos

Las principales bases de datos utilizadas en las búsqueda de información han sido Scopus/Elsevier/Biblioteca UPV/Tesinas/Doctorados/Internet/Scholar google/Manuales Sulzer Metco/Manuales HVOF Oerlikon.

3.1 Superaleaciones

Las superaleaciones son los materiales metálicos que tienen unas propiedades de rigidez y resistencia a fluencia a altas temperaturas, presentando una buena estabilidad superficial, a la corrosión y la oxidación, además presentan matrices

austeníticas y estructuras cristalinas cúbicas centrada en caras, siendo los principales elementos de las matrices, níquel, cobalto o níquel-hierro.

El término superaleación fue utilizado por primera vez después de la segunda guerra mundial, describiendo así las aleaciones creadas para utilizarse en los compresores y álabes de los motores de turbina para la aviación que requieren una funcionalidad y estabilidad a altas temperaturas. El campo de aplicación de las superaleaciones se ha extendido a sectores como la cogeneración de energía, toberas en propulsión en cohetes/misiles, industria química así como plantas petrolíferas.

Ejemplos de superaleaciones conocidas, por ser las pioneras y debido a su buen resultado son los siguientes, [Hastelloy](#), [Inconel](#) (e.g. IN100, IN600, IN713), [Waspaloy](#), [Rene alloys](#) (e.g. Rene 41, Rene 80, Rene 95, Rene N5), Haynes alloys, Incoloy, MP98T, TMS alloys, and CMSX (e.g. CMSX-4) single crystal alloys.

Una nueva aplicación de las superaleaciones es la utilización de las mismas como barrera de anclaje para un material cerámico, principalmente en el ámbito de aumento de eficiencia en turbinas/álabes/etc., este proceso se conoce como recubrimientos de barreras térmicas, posteriormente se explica con mayor detalle debido su importancia.

3.1.1 Aplicaciones de las superaleaciones.

Como hemos mencionado anteriormente, Un ejemplo de aplicación práctico de las superaleaciones de base níquel es el recubrimiento de álabes para una turbina de gas (figura 1), se muestra una representación de una turbina con sus distintas partes internas, mientras que en la figura 2 se muestra un alabe real con signos de daño por corrosión y oxidación a alta temperatura. Los álabes suelen fabricarse con superaleaciones y capas de barrera térmica con aleaciones $MCrAlY$ como recubrimiento para soportar las condiciones extremas de temperatura y atmósfera de trabajo.

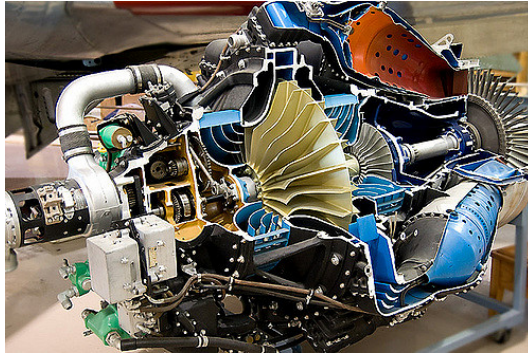


Figure 1. Partes de una turbina expuesta en el museo de la real fuerza aérea de Canadá,



Figure 2. Álabes real de motor de reacción Turbo-Union RB199 luego de un tiempo en servicio [BOYCE MP, 2012].

3.1.2 Superaleaciones base cobalto

Las superaleaciones base cobalto son aleaciones que contienen grandes cantidades de elementos de aleación siendo el cobalto el principal componente, los materiales más típicos utilizados en aleaciones son: C, Cr, Ni, Al, Mo, Ti, Ta, W y otros; estas superaleaciones son conocidas por su buena resistencia al desgaste, corrosión y oxidación a alta temperatura, es por ello que se utilizan en aplicaciones donde se requiere resistencia a alta temperatura, como en álabes, discos y rotores en turbinas. Muchas de las propiedades de estas superaleaciones provienen de la naturaleza cristalográfica del cobalto (particularmente su resistencia a la fatiga), así como también por el efecto de endurecimiento por solución sólida del cromo, tungsteno y molibdeno; la formación de carburos metálicos, y la resistencia a la corrosión impartida por el cromo. Las superaleaciones base cobalto suelen tener una microestructura de dos fases. La superaleación CoNiCrAlY en particular, tiene una microestructura, en las cuales la

fase gamma (γ) es una solución sólida centrada en las caras (fcc) que actúa como matriz, y la fase beta (β) la cual es una fase rica en aluminio.

La ductilidad en recubrimientos base cobalto se incrementa con la cantidad de cromo en la aleación, al mismo tiempo que incrementa la resistencia con el contenido de aluminio, los recubrimientos NiCrAlY tienen una temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT: *ductile-to-brittle transition temperature*) más alta que los recubrimientos CoNiCrAlY. La DBTT se incrementa con el aumento de cromo y contenido de aluminio (figura 3). Los recubrimientos NiCoCrAlY que contienen 20 a 26% de Co son significativamente más dúctiles que los recubrimientos NiCrAlY o CoCrAlY [Donachie, 2002]. La ductilidad de los recubrimientos con alto contenido de aluminio a veces puede ser mejorada por re-fusión láser del recubrimiento. Una fina capa superficial del revestimiento se funde y rápidamente se temple por la diferencia de temperatura con el sustrato (frío), refinando así el tamaño de grano del recubrimiento. Tamaños de grano más pequeños generalmente equivalen a una mejor ductilidad en los metales.

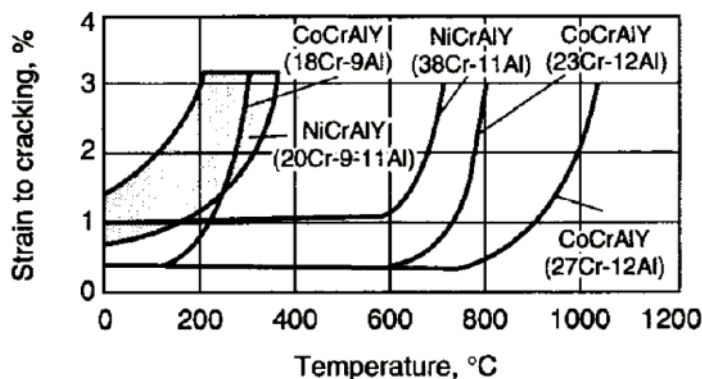


Figure 3. Ductilidad MCrAlY [Donachie, 2002]

3.1.3 Superaleaciones base níquel

Las superaleaciones base níquel son aleaciones que contienen grandes cantidades de elementos de aleación siendo el níquel el principal componente, los típicos aleantes son: C, Cr, Co, Mo, Al, Ti, Ta, W y otros; por ello presentan una microestructura peculiar, causante de sus excelentes propiedades, con una distribución en dos fases, la fase gamma (γ) la cual es una solución sólida centrada

en las caras que actúa como matriz, y la fase gamma prima (γ') (o en algunas aleaciones con Ti y Al la fase beta β) que es una dispersión de precipitados ordenados intermetálicos, responsable de la gran resistencia de las superaleaciones, las fórmulas estequiométricas de esta fase son: Ni_3Al , NiAl , Ni_3Ti o $\text{Ni}_3(\text{AlTi})$ dependiendo del tipo de aleación.

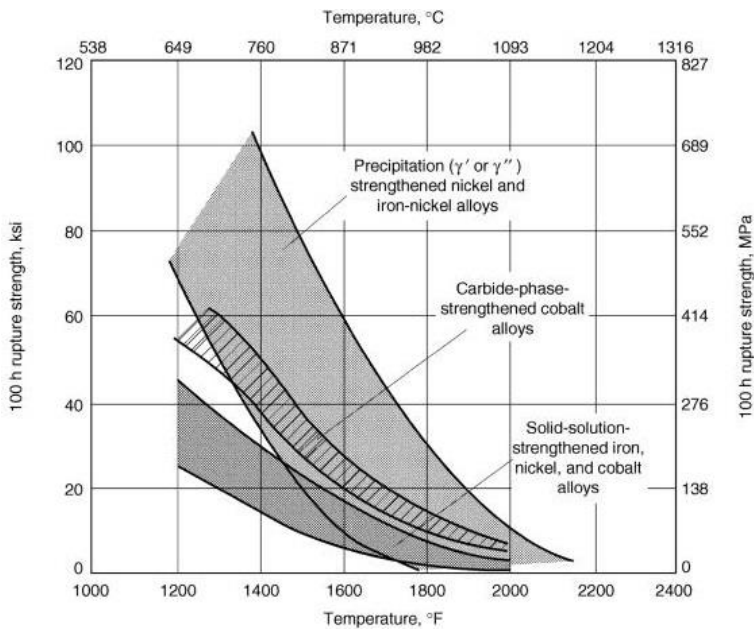


Figure 4. Resistencia a rotura en fatiga a 100h de superaleaciones [Donachie, 2002]

Una superaleaciones de níquel, normalmente se fabrica fundiendo una cantidad de níquel y agregando cromo, cobalto y pequeñas cantidades de otros elementos, como el aluminio o el titanio, para formar la fase gamma prima. El cromo protege el producto final de la corrosión, mientras que otros metales como titanio y wolframio (tungsteno), incrementan la dureza. Después la mezcla liquida se enfría, apareciendo una masa de fase gamma de níquel-cromo. Cuando la aleación experimenta un enfriamiento posterior ya en estado sólido, se precipitan pequeños cubos de fase gamma prima dentro de la matriz de fase gamma. El tamaño final de las partículas de gamma prima se controla variando la velocidad de enfriamiento del material.

La primera superaleación de níquel fue la Nimonic 80, endurecible por precipitación, desarrollada en el año 1941 en Gran Bretaña. Es una solución sólida

de níquel con 20% Cr, 2.25% Ti, y 1% de Al; siendo estos dos últimos metales útiles para la formación de precipitados de gamma prima. A principios de los años sesenta, se descubrió también otra nueva técnica de fabricación de piezas metálicas; por medio del efecto súper-plástico. Ciertos metales son susceptibles de experimentar deformaciones de su longitud inicial del orden del mil por ciento sin romperse, después de haber conseguido afinar mucho el tamaño de grano. La razón de este comportamiento radica en que los granos muy pequeños se deforman lentamente y deslizan unos respecto a otros sin perder su cohesión. Así, los materiales súper plásticos se pueden forjar en formas complejas, eliminando muchas etapas de mecanizado y de terminación. Después, las piezas deformadas se tratan térmicamente, se enfrían rápidamente y se envejecen, para conseguir una microestructura más resistente y estable a elevada temperatura que la ofrecida por granos pequeños de la estructura súper-plástica.

Existen una gran variedad de superaleaciones de base níquel, siendo algunas de las más comunes las que se muestran recopiladas en la tabla 1.

Tabla 1. Composición superaleaciones [Donachie, 2002]

| Superaleación | Cr | Ni | Co | Mo | Ti | Al | C | Otro |
|---------------|-------|------|-------|------|-----|-----|-------|-------------------|
| Udimet 700 | 15.0 | 53.0 | 18.5 | 5.0 | 3.4 | 4.3 | 0.07 | <1.0 Fe 0.01 B |
| Hastelloy B | < 1.0 | 63.0 | < 2.5 | 28.0 | ... | ... | <0.05 | 5.0 Fe |
| Hastelloy X | 21.0 | 50.0 | 1.0 | 9.0 | ... | ... | 0.1 | 18.0 Fe 1.0 W |
| Inconel 600 | 15.5 | 76.0 | ... | ... | ... | ... | 0.08 | 8.0 Fe |
| Rene 95 | 14.0 | 61.0 | 8.0 | 3.5 | 2.5 | 3.5 | 0.16 | 3.5 W 3.5 Nb |
| Waspaloy | 19.5 | 57.5 | 13.5 | 4.2 | 3.0 | 1.2 | 0.07 | 0.09 Zr |
| Nimonic 90 | 19.5 | 55.5 | 18.0 | ... | 2.4 | 1.4 | 0.05 | 1.5 Fe |
| Incoloy 925 | 20.5 | 44.0 | ... | 2.8 | 2.1 | 0.2 | 0.01 | 29.0 Fe |
| Amdry 997 | 20.0 | 43.9 | 23.0 | ... | ... | 8.5 | ... | 4.0 Ta 0.6 Y |

3.1.4 Fases, cristalografía y microestructura en las aleaciones $MCrAlY$

Las aleaciones $CoNiCrAlY$ y $NiCoCrAlY$ presentan una microestructura típica de dos fases, la matriz que es una solución sólida de cobalto/níquel denominada y con elementos en solución como, cromo y aluminio, y la otra fase es un

compuesto intermetálico denominado β -NiAl en el caso del base níquel y β -CoAl para el base cobalto, se observar en la microestructura de color claro la fase γ y de color oscuro la fase β , las cuales se observan en las figuras 5a y 5b.

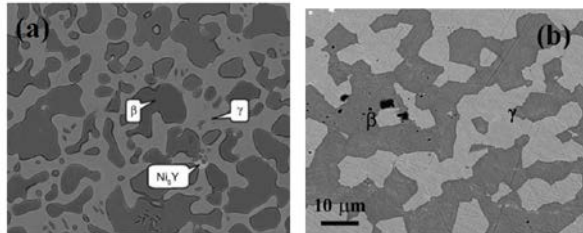


Figure 5. Micrografías de aleaciones *MCrAlY* a) Aleación NiCoCrAlY tratada a 1100 °C por 100h [Liang, 2011], b) NiCoCrAlYTal bond coat por LPPS y tratado a 1100 °C por 45 min [Hemker et al .2007].

En la tabla 2 se muestra la cristalografía de las fases típicas comentadas anteriormente, mientras que en la Figura 2.12 se muestra la estructura atómica de las principales fases de las superaleaciones, NiCoCrAlY y CoNiCrAlY: γ -Ni, β -NiAl y γ' -Ni₃Al. La estructura atómica de las fases de las aleaciones base cobalto son muy similares a las encontradas en las superaleaciones base níquel, debido a que el níquel y cobalto tienen similar peso atómico.

Tabla 2. Propiedades cristalográficas de principales fases/elementos de las aleaciones *MCrAlY*, [Dey, 2003]

| Fase / Elemento | Estructura cristalina | Grupo espacial | Número de grupo espacial | Símbolo de estructura (Pearson) | Parámetro de red (nm) |
|-------------------------------|-----------------------|----------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------|
| γ -Ni | FCC | Fm3m | 225 | --- | 0.3524 |
| Co | HCP | P63/mmc | 194 | --- | a=b=0.2507 c=0.4069 |
| β -NiAl | BCC | Pm3m | 221 | B2 | 0.2887 |
| γ' -Ni ₃ Al | FCC | Pm3m | 221 | L1 ₁ | 0.3568 |
| Y | HCP | P63/mmc | 194 | --- | a=b=0.3647 c=0.5731 |
| TaC | Cubica tipo NaCl | Fm3m | 225 | cF8 | 0.4427 |
| Ta | BCC | Im-3m | 229 | -- | 0.3301 |

3.2 Deposición térmica

La deposición térmica es una de las técnicas más utilizada para realizar recubrimientos de formas complejas, el objetivo es proveer de un recubrimiento superficial a las piezas que van a estar sometidas a condiciones extremas de oxidación, desgaste, calor y/o esfuerzos mecánicos.

Los tipos de recubrimientos más usuales son,

Recubrimientos refractarios o barreras térmicas. Por regla general, son materiales frágiles que tienen capacidad de resistir tensiones térmicas sin destrucción. La resistencia a altas temperaturas se determina por el gradiente de temperaturas o cantidad de ciclos de calentamiento y enfriamiento que soporta el material sin agrietamiento y destrucción. Los materiales empleados con frecuencia son óxidos de zirconio, itrio debido a sus baja conductividad térmica y su elevada temperatura de fusión.

Dentro de los recubrimientos de barreras térmicas, los recubrimientos de anclaje aplicados por deposición térmica presentan un papel clave en el anclaje del *top coat* y el sustrato, tolerando las diferencia de expansión térmica de los diferentes materiales a unir, los recubrimientos de anclaje suelen ser aplicados con la tecnología VPA (*Vacuum Plasma Spray*), obteniendo una calidad muy alta en cuando bajo contenido de oxígeno y una alta rugosidad superficial que favorece el anclaje del *top coat*, no obstante, el alto coste de los procesos VPS y su baja cadencia productiva, han hecho que el HVOF pueda ser un alternativa.

Desde hace unos años a tras, el desarrollo de los *HVOF* como proceso para depositar capas de anclaje en barreras térmicas sumada a las ventajas de la tercera generación de pistolas de aplicación, que consiguen bajos puntos de fundición y una alta energía cinética.

Una alta energía cinética provoca un efecto de *flattering*, reduciendo la rugosidad superficial, por lo que empeora el anclaje mecánico del *top coat*.

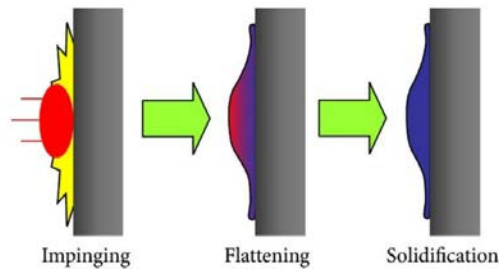


Figure 6. Ejemplo ilustrado de [Centro sviluppo materiali TB, web]

Es aquí donde se ha demostrado que los parámetros aplicados en el proceso de *HVOF* tienen una influencia en la característica del recubrimiento de anclaje, la cantidad de oxígeno, el tamaño de la partícula y la temperatura del sustrato, entre otros. Los recubrimientos de barras térmicas o *Thermal Barrier coating (TBC)*, como se les conoce en inglés son los más avanzados materiales utilizados como recubrimientos.

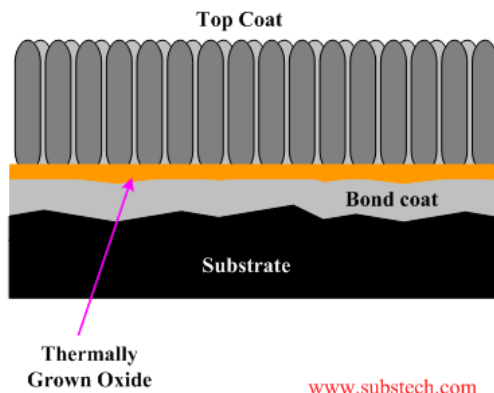


Figure 7. Detalle ilustrado de internet [Substech, web]

La principal aplicación es la de reducir la transferencia térmica de un producto, aplicando una serie de capas.

El sustrato puede ser tanto metálico o los más avanzados, basados en polímeros termoestable, así mismo, como recubrimiento de anclaje entre la barrera térmica y el sustrato, se suelen utilizar superaleaciones de base Ni, Co, por su estabilidad de capa oxido térmicamente crecida que presentan.

Finalmente como barrera térmica las más utilizadas son,

- Zirconia (ZrO_2)
- Ytrio (Y_2O_3)
- Magnesia (MgO)
- Alúmina (Al_2O_3)
- Berilia

La proyección del polvo fundido produce un efecto de aglomerado o solape mota de polvo a polvo presentando una morfología, el impacto dependiendo de la cinética que lleve, presenta unas escames o *splahs* que, partícula sobre partícula, dan forma a la superficie del recubrimiento.

Recubrimientos resistentes a altas temperaturas. La capacidad de mantener buenas propiedades resistentes tanto mecánicas como de estabilidad química a elevadas temperaturas de servicio es fundamental para la fabricación de materiales refractarios. Los sistemas más empleados para este tipo de recubrimientos son las aleaciones base níquel.

Recubrimientos resistentes a la erosión. La resistencia a la erosión es la propiedad de del material de no destruirse bajo la acción de flujos de gas, líquido o partículas sólidas, así como el fenómeno de la cavitación y bajo las descargas eléctricas. Para este tipo de protección se suele emplear recubrimientos densos de base carburos de wolframio y cromo, obtenidas por el método de HVOF.

Recubrimientos resistentes al desgaste, La resistencia al desgaste es la propiedad de las piezas de las máquinas conservar sus dimensiones, formas o el estado de su superficie bajo las tensiones residuales después de la acción de las cargas o/y resistir al deterioro de la superficie contra la fricción. En condiciones de desgaste con lubricantes líquidos que forman películas, se utilizan materiales antifricción como bronce y metal Babbit. Para el desgaste en seco, a temperaturas inferiores a 500 °C, se emplea la combinación de materiales duros con ligantes dúctiles, como carburo de wolframio con cobalto o níquel. Hasta temperaturas de 900 °C se emplean carburos de níquel y cromo. A temperaturas más elevadas se aplican los materiales que forman óxidos estables, de aluminio o de titanio, y lubricantes sólidos como grafito, bisulfato de molibdeno, nitruro de boro.

Recubrimientos resistentes a la corrosión, la destrucción de los metales por corrosión está provocada por procesos químicos y electroquímicos que ocurren en la superficie del metal. La resistencia a la corrosión se determina por la velocidad de corrosión, es decir la masa de material por unidad de tiempo convertida en producto de corrosión, así como por el espesor de la superficie dañada (mm/año), o bien, masa de material perdida en la unidad de tiempo y superficie (mg/dm²-día o mdd). Se distinguen la corrosión por la atmósfera o el medio agresivo: en agua de mar, corrosión en capas freáticas, ácido, alcalino, oxidante. También se clasifica por tipo de daño: ataque por picaduras, corrosión por fricción, bajo corriente eléctrica, etc.

En el caso de protección de aceros se utilizan materiales de tipo anódico, con un potencial más negativo que el del hierro; como magnesio, zinc, aluminio. Como protectores de tipo catódico se emplean metales resistentes a la corrosión como plomo, estaño, cromo, cobre y titanio. La principal exigencia es la ausencia de porosidad que impida la penetración de líquidos electrolíticos entre el recubrimiento y el sustrato.

3.2.1 HVOF (High Velocity Oxy-Fuel)

La proyección térmica fue desarrollada a principio del siglo XX por la Swiss engineer Ulrich schoop, queriendo fundir metal en polvo y proyectarlo sobre una superficie a tratar, para aumentar las prestaciones del producto, siguiendo la estructura descrita a continuación.

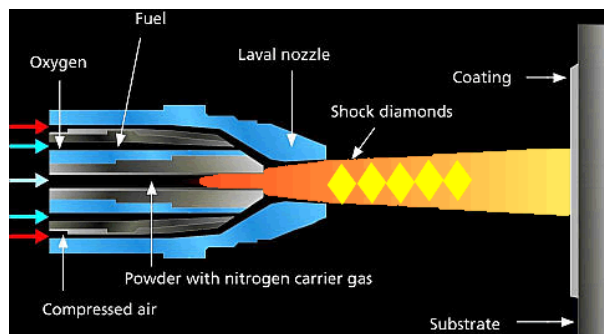


Figure 8. Esquema HVOF [Nationalalloysolutions, web]

Dentro de la técnica de deposición térmica HVOF, es una de las técnicas más extendidas en la industria para fundir un material en polvo y proyectarlo con una energía cinética determinada, utilizando como comburente dos variantes,

- Gas-fuel HVOF. (propano/hidrógeno/propileno/gas natural)
- Liquid fuel HVOF. (Jat-A/Keroseno)

La utilización de una de las dos variantes depende de, la geometría de la pieza, composición del sustrato, espesor de recubrimiento requerido, rugosidad deseada y área a recubrir, siendo las principales aplicaciones es el recubrimiento de piezas para, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, resistencia a la oxidación, servicio a altas temperaturas y reconstrucción de piezas

Las principales aplicaciones de los recubrimientos creados con esta técnica son,

- Aeronáutica, turbinas/alabes/rotores
- Generación de energía, Toberas/sistemas de escape
- Automoción, horquillas de transmisión
- Maquinaria pesada, camisas hidráulicas/pistones/cojinetes
- Impresión y papel, cilindros de impresión/inyectores de tinta

Siendo uno de los procesos más empleado en la actualidad para proyectar la capa de unión en sistemas de barreras térmica es la proyección térmica de alta velocidad (HVOF: *High Velocity Oxygen Fuel*), en el cual el polvo es proyectado a alta velocidad con un gas y es parcialmente fundido con la llama producida por la combustión de la mezcla de un gas y oxígeno (figura 7), con este proceso se obtienen recubrimientos metálicos y cerámicos de espesor adecuado y de alta densidad, en un proceso rápido, por lo que su uso ha aumentado en los últimos años, sin embargo, el proceso genera porosidades debido a la falta de fusión de las partículas y una microestructura no homogénea, que reducen su resistencia a la oxidación y la corrosión a altas temperaturas [Zhao et al. 2004a]; lo cual puede ser corregido con técnicas como la re-fusión láser y la re-fusión por haz de electrones, que logran la densificación total y la homogeneidad micro estructural necesarias en un recubrimiento de barrera térmica.

3.2.2 Plasma spray

El proceso de proyección por plasma o *plasma spray* puede ser empleado en los TBCs con una amplia variedad de materiales, incluidos los cerámicos y las superaleaciones *MCrAlY*, con un elevado rendimiento. Su empleo disminuye el riesgo de degradación del recubrimiento y del sustrato, en comparación con otros

procesos de alta temperatura, aunque se presenta el fenómeno de oxidación de las partículas que no se funden completamente. El dispositivo que se utiliza para el proceso plasma spray consta de dos electrodos: un cátodo en forma cónica situado en el interior de un ánodo cilíndrico (figura 9), que se extiende más allá del cátodo, formando una boquilla en su extremo. La refrigeración de los electrodos durante el proceso, se realiza por medio de unos circuitos con agua que circula en su interior, lo que evita la fusión de dichos electrodos. Un impulso de corriente crea un arco entre los dos electrodos. Este arco es mantenido por una corriente estacionaria de elevada intensidad. Un gas inerte (He, H₂ o N₂ o mezclas) fluye a través del espacio comprendido entre los dos electrodos, el cual y debido al arco eléctrico establecido disocia sus moléculas en sus átomos constituyentes ionizándolos.

De este modo, el gas existente en el interior del arco se transforma en un conjunto de iones y electrones muy energéticos, es decir, un plasma. La corriente en su recorrido entre los dos electrodos alcanza la boquilla del dispositivo, formando allí una llama de plasma (figura 8).

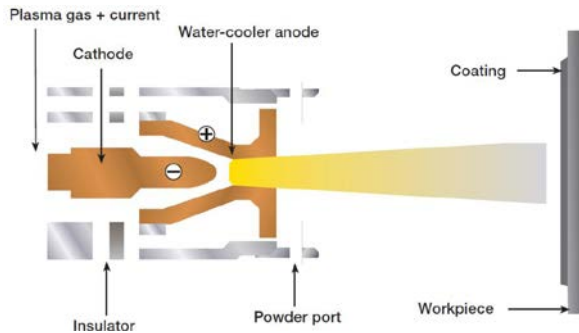


Figure 9. Esquema del proceso de proyección térmica por Plasma [Sulzer, 2012b].

La motivación de este trabajo muestra un interés especial en caracterizar recubrimientos aplicados por técnicas *HVOF* que resistan a la oxidación y desgaste a elevada temperatura. Por lo que nos centraremos en esta técnica al aplicar el recubrimiento.

Dentro de las aplicaciones la máxima temperatura y exposición a ambientes agresivos la sufrirá la superficie externa, el recubrimiento por lo que puede mejorar el comportamiento en servicio del conjunto y permitir una mayor

eficiencia energética de turbinas a gas, turbo máquinas e instalaciones de vapor del sector energético.

Las superaleaciones base níquel han sido ampliamente utilizadas para las aplicaciones a elevada temperatura en turbo máquinas. Más del 50% de las turbinas de gas modernas son fabricadas con estos materiales. Pero es importante destacar que las especificaciones técnicas para las aplicaciones aeronáuticas y para generación de energía eléctrica son diferentes, porque existen factores diferenciadores como: la calidad del combustible, las condiciones operativas, así como los requisitos de mantenimiento de la máquina.

Variando la cantidad de elementos de aleación, la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión en caliente pueden ser modificadas para adaptar la superaleación de base níquel o base cobalto a la aplicación concreta.

3.3 Fricción y desgaste en recubrimientos *MCrAlY*

Dentro del alcance del trabajo, como parte de la caracterización tecnológica, el desgaste será tema a estudiar en profundidad.

Los recubrimientos se utilizan en algunas aplicaciones de ingeniería para reducir la fricción y el desgaste que se obtendría con el sustrato sin recubrimiento. En el caso de los recubrimientos *MCrAlY* esto se logra incluso a alta temperatura. Para evaluar el comportamiento de fricción y desgaste se suelen realizar ensayos tribológicos en seco o lubricados que simulen las condiciones de servicio (velocidad, carga, temperatura, humedad, etc.), uno de los más empleados por su versatilidad es el ensayo de pin sobre disco o bola sobre disco [ASTM 2010, DIN 1992] en el cual el material a evaluar gira a una determinada velocidad de rotación y la bola (bola o pin) se pone en contacto con la superficie del material con una carga normal a la superficie con magnitud conocida (masa), el equipo es capaz de registrar la fuerza radial que se genera por la fricción y mide el desplazamiento del pin o la bola para monitorear el desgaste. A partir de las mediciones es posible calcular el coeficiente de rozamiento dinámico y el volumen eliminado. Los mecanismos de fricción que se presentan entre dos cuerpos en contacto y con movimiento relativo son comunes en los materiales metálicos, el

más probable es la adhesión de superficies con aspereza (rugosas), que se observa en detalle en la figura 10, las interacciones interatómicas provocan la unión adhesiva de los materiales en contacto, que genera fuerzas adhesivas por contacto, las uniones adhesivas se rompen si la fuerza supera la carga de cizallamiento.

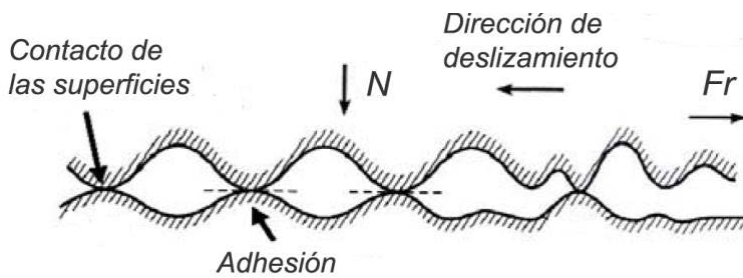


Figure 10. Mecanismo de fricción asociado a la adhesión de superficies rugosas [Pereira, 2015]

La rugosidad juega un papel importante en la fricción generada entre dos superficies, ya que puede incrementar o disminuir la fricción entre ambas. Otro mecanismo de fricción se produce por el arado (surcos) de la superficie (figura 11), ya que siempre el contra material es mucho más duro que el material a evaluar, la fuerza se origina por la deformación elástica y posiblemente plástica cuando una superficie opuesta más dura se mueve a través de una superficie más suave o más elástica, la cual se incrementa si se generan partículas desprendidas que se interponen en las superficie de contacto.

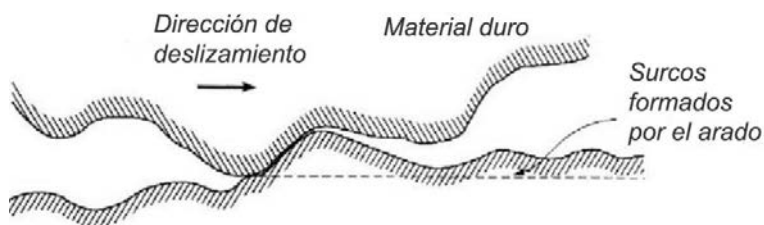


Figure 11. Mecanismo de fricción asociado al arado provocado por un material duro [Pereira, 2015]

También se puede generar únicamente la deformación elástica del material, de forma continua dentro de una de las superficies en movimiento, causando un efecto de histéresis que incrementa la fricción.

El desgaste es el proceso de desprendimiento de material de una superficie. Es diferente de la fricción en el sentido de que no está teniendo lugar en un momento determinado, sino durante un período de tiempo cuando las superficies están en contacto por movimiento deslizante por ejemplo. El desprendimiento de material puede ser debido a diversos mecanismos [Holmberg et al. 2007], entre los que se tienen:

1) **adherencia + fractura**, debida al efecto adhesivo, ya que la fuerza de corte causa alta tensión y esfuerzos de corte en la superficie que exceden la resistencia del material, una grieta se forma, lo que resulta en el crecimiento de grietas y desprendimiento de material (figura 12.a), por este mecanismo se forman las partículas de desgaste (*wear debris*).

2) **abrasión + fractura**, se genera debido a que una superficie dura deforma plásticamente a una superficie más dúctil y la deforma en la medida en que las tensiones, principalmente de alto cizallamiento se forman y exceden la resistencia del material y se forma una grieta, resultando en el crecimiento de la grieta, la fractura y el posterior desprendimiento de material, dejando una huella característica en la superficie (surco)(figura 12.b), por este mecanismo también se pueden generar partículas de desgaste. El proceso de desgaste abrasivo comprende dos situaciones generales: abrasión de dos cuerpos a bajas tensiones de contacto, y abrasión de tres cuerpos, cuando partículas duras abrasivas están entre los dos cuerpos en contacto, complicando el fenómeno.

3) **fatiga + fractura**, se genera por los ciclos de cargas de compresión en la superficie deformada, suele generar desprendimientos de material en grandes porciones (figura 12.c), el proceso puede tener lugar durante un número elevado de ciclos de alta carga.

La clasificación anterior de los mecanismos básicos de desgaste se centra en la forma de eliminación del material que se lleva a cabo, y se muestran en la figura 12. Por esta razón el desgaste triboquímico no está incluido. Los procesos químicos que tienen lugar en una superficie son sin duda importantes, pero no

son los mecanismos que causan la mayor eliminación de material en aleaciones *MCrAlY*.

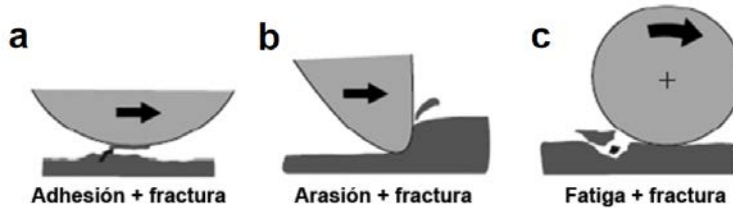


Figure 12. Mecanismos de desgaste por deslizamiento básicos: a) adhesión b) abrasión y c) fatiga [Holmberg et al.2007]

La forma de cuantificar el desgaste puede ser mediante el volumen eliminado, aunque no es un indicativo normalizado, ya que se puede obtener mayor desgaste con mayor carga normal en el ensayo, así como con mayor tiempo o distancia de deslizamiento. Para considerar las variables particulares del ensayo por deslizamiento se desarrolló un modelo simplificado de la tasa de desgaste propuesto por Lancaster [Lancaster, 1967], basada en el desgaste volumétrico y que se muestra en la ecuación 1.

$$Wr = \frac{\text{Volumen loss (mm}^3\text{)}}{\text{Applied load (N)} \times \text{Sliding distance (m)}} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde Wr es la tasa de desgaste volumétrica, *Volumen loss* es el volumen perdido, *Applied Load* es la carga normal y *Sliding distance* es la distancia de deslizamiento correspondiente al ensayo realizado. Esta forma de calcular el desgaste es normalizada y permite comparar los resultados obtenidos en materiales con distintos parámetros de ensayo.

El índice o tasa de desgaste y el coeficiente de fricción son parámetros importantes en el rendimiento de los componentes recubiertos y sometidos a contacto dinámico con otras partes. La oxidación de los metales puede influir en estos procesos de desgaste y mecanismos de daño [Stott, 2002]. El comportamiento a desgaste a alta temperatura en recubrimientos *MCrAlY* ha sido estudiado por varios autores, tratando de mejorar el comportamiento de éstos

con la inclusión de partículas de cerámica en el recubrimiento *MCrAlY* [Zhao et al. 2003].

A alta temperatura el comportamiento de la fricción y el desgaste cambia en las superaleaciones base níquel, disminuyendo la magnitud del coeficiente de rozamiento y del volumen eliminado [Stott 2002], tal como se observa en la figura 13 para una superaleaciones base níquel Nimonic 75. Hay una correlación muy estrecha entre la caída en la fricción y la aparición de valores de resistencia de contacto positiva y persistente, a través de las superficies de contacto, lo que indica el desarrollo de capas de alta resistencia sobre esas superficies. Además, las tasas de desgaste disminuyen con el tiempo y pueden llegar a ser muy bajas a partir de la caída en la fricción.

Los estudios detallados de las huellas de desgaste han demostrado que estos cambios están asociados con el establecimiento de capas compactadas de óxido y partículas de aleación parcialmente oxidada en las superficies de deslizamiento [Stott 2002]. Estas se desarrollan a partir de la aglomeración y compactación de las partículas de residuos de desgaste.

Después de la generación de partículas de desecho, algunas se pierden de entre las superficies en contacto, pero la mayoría se conservan y pueden participar en el desarrollo de las capas, que se compactan por las altas cargas de compresión. Las partículas se someten a la deformación, la fragmentación y trituración, y pueden descomponerse en partículas más pequeñas.

Una fracción de estas partículas más finas puede ser finalmente parte de la huella de desgaste, mientras que otras pueden aglomerarse en algún lugar de las superficies de desgaste, especialmente en ranuras/surcos formadas previamente en las primeras etapas de deslizamiento.

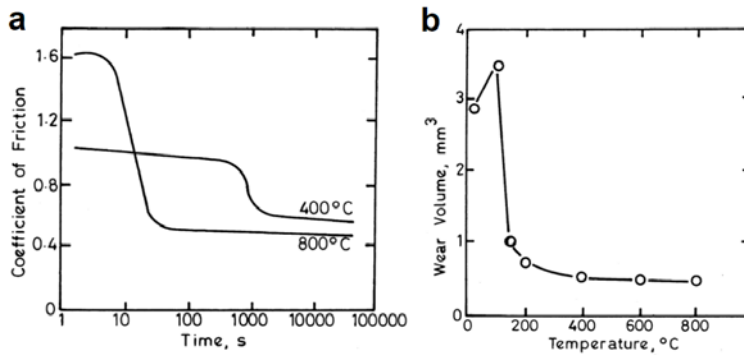


Figure 13, Comportamiento tribológico a elevadas temperaturas en una aleación Ni₂₀Cr₅Fe (Nimonic 75) en ensayo de deslizamiento (15 N, 15h en aire estático) a) fricción y b) desgaste [Stott 2002]

3.4 Reseñas del estado del arte

Se encuentran diferentes trabajos parciales sobre caracterización de las superaleaciones NiCoCrAlY y CoNiCrAlY sobre sustratos AISI 304 y Titanio. A continuación se muestran las principales investigaciones que han trabajado con estos materiales.

En Sulzer Metco Guide, uno de los principales fabricantes de las aleaciones estudiadas, muestras las excelencias de los materiales estudiados [Sulzer M, 2012a], Rajasekaran, G. Mauer, and R. Vaßen, estudiaron la influencia de los parámetros en el proceso de deposición térmica HVOF, para obtener una baja porosidad. Sus estudios muestran la influencia de la distancia, la relación oxifuel y tamaño de la partícula así como número de pasadas, tienen una influencia sobre la porosidad y la rugosidad obtenida en el recubrimiento [Rajasekaran B. et al. 2011], Jaramillo et al. 2007, realizaron un estudio sobre el crecimiento de wolframio mediante la técnica de magnetron sputtering reactivo, crecidas sobre AISI 304 para determinar el comportamiento al desgaste y corrosión en comparación al material sin tratar. Obteniendo un coeficiente de rozamiento 0.68 con ensayo Pin-on-Disk para una prueba a 2000 m. no aportando referencias a la carga aplicada [Jaramillo et al. 2007]

Hua M. et al. 2008, han estudiado la influencia de la velocidad de deslizamiento con la tasa de desgaste conseguida en un ensayo Pin-on-Disk para aceros austeníticos. Concluyendo que la tasa de desgaste disminuye conforme aumenta

la velocidad, así mismo P. Jain, S.V. Raj y K.J. Hemker, caracterizaron aleaciones de base níquel de alta resistencia aplicada como recubrimiento sobre aleaciones de cobre para aplicaciones aeroespaciales después de someter las muestra a fatiga térmica. Obteniendo como resultado la no alteración de las propiedades de anclaje entre el recubrimiento y el sustrato después de los ciclos así como contraste con FE del ensayo realizado [P. Jain, 2007]. Zhao L. et 2004, han realizado un estudio acerca de cómo afectan los parámetros de en la 3ª generación de pistolas de proyección térmica HVOF sobre la porosidad y oxidación del NiCoCrAlY proyectado. Obteniendo una porosidad similar pero una reducción considerable de óxidos utilizando como comburente gas [Zhao, 2004a]

Mahesh R.H. et al. 2009, Caracterizaron la micro estructura y propiedades mecánicas de aleaciones base níquel por deposición térmica *HVOF* , obteniendo para una aleación concreta unos valores de micro dureza inferiores a los habituales para este tipo de aleaciones, mientras Buta SinghB. S., D. Puri, S. Prakash, Estudiaron el espesor, porosidad y micro dureza para diferentes aleaciones de base níquel utilizando la técnica de deposición térmica como *PS* y posterior refundido con *Laser*. Obteniendo niveles más bajos de espeso, porosidad y micro dureza después de refundido con laser [Sidhu et al. 2004].

Hemker K.J., B.G. Mendis, C. Eberl, realizaron un estudio sobre la funcionalidad de barreras térmicas y como estas están influenciadas por las propiedades mecánicas del recubrimiento de anclaje que tienen. Obteniendo como resultado que a temperatura ambiente presenta unas propiedades mecánicas elevadas y disminuyendo a altas, observando la formación de martensítica en la gama beta [Hemker et al .2009, S. Li et al Caracterizaron la micro estructura , en cuanto a porosidad, óxidos y fases presentes así como comportamiento a la fricción para varias aleaciones de base Ni, Co y Ni+Co, mediante varias técnicas de deposición térmica. Obteniendo transformaciones de estructuras en la pistas de desgaste tras el ensayo de fricción y desprendimientos [Li, 1998].

Chen W.R. , X. Wua, B.R. Marple, D.R. Nagy , P.C. Patnaik. 2008, estudiaron la influencia del crecimiento de óxidos crecidos de forma térmica sobre recubrimientos de anclaje en vacio, con la aparición de grietas en recubrimientos de barreras térmicas, AL3O2,aplicando en ciclos de alta temperatura con diferentes técnicas de deposición térmica, *APS* y *HVOF*. Obteniendo que a mayor

contenido de aluminio en el recubrimiento de anclaje contenga menos óxidos en la capa crecida térmicamente y por tanto proporciona un anclaje estable para la barrera térmica Al_3O_2 .

D. Al-Anazi et al. 2006 caracterizaron las propiedades mecánicas de aleaciones CoNiCrAlY sobre Ti-6Al-4V y las contrastaron con los resultados obtenidos mediante un modelo de *FE*. Obteniendo como resultado una grieta inevitable en el recubrimiento debido al exceso de tensión de von-mises en el sustrato utilizado. M. Reza Bateni, J.A. Szpunar, X. Wang, D.Y. Li, estudiaron la tasa de desgaste bajo corrosión para aceros al carbono y aceros inoxidable austeníticos. Obteniendo que para aceros inoxidable una relación directa entre la carga aplicada y el grado de desgaste por adhesión y abrasión para las muestras ensayadas tanto en seco como corroídas [Reza, 2006].

Lidong Zhao, Maria Parco, Erich Lugscheider, han realizado un estudio tribológico de *Pin-on-Ball* sobre NiCoCrAlY para ver el impacto de la adición de cargas de Al_2O_3 en la matriz mediante de posición térmica *HVOF*. Concluyendo que la tasa de desgaste es muy parecida pero el desgaste ocasionado en la pista de ensayo fue totalmente diferentes mostrando diferentes coeficientes de rozamiento [Zhao et al. 2004b],

Pereira et al. 2015, realizaron un estudio tribológico para aleaciones base níquel base cobalto, mediante la técnica de deposición térmica de *láser*. Obteniendo una mejora en las condiciones tribológicas, especialmente en la reducción de la tasa de desgates y coeficiente de fricción frente a las clásicas técnicas de deposición térmica.

Finalmente, C.R.C. Lima et al. 2007, caracterizaron diferentes recubrimientos de anclaje para identificar las causas de fallo de las barreras térmicas. Encontrando que la causa más usual de fallo entre el recubrimiento de anclaje y el de barrera térmica corresponde a la baja adhesión entre ellos y que cuando hay un alto grado entre ellos el fallo de anclaje se traslada entre el sustrato y el recubrimiento de anclaje evidenciando que cuando menor es la rugosidad entre sustrato/recubrimiento de anclaje, mejor anclaje entre ellos [C.R.C. Lima, 2007] y T. Patters et al. [Patters, 2008] realizaron un estudio micro estructural de los recubrimientos de anclaje y barreras térmicas, después de hacer crecer la barrera

de óxidos del recubrimiento de anclaje con diferentes procesos. Obteniendo para un proceso determinado de crecimiento de óxidos en el recubrimiento de anclaje un resultado excelente frente a las diferencias de expansión térmica. Willians J.A. 2005, realizó un trabajo acerca de la tasa de desgaste y la forma de partícula generada durante el ensayo. Obteniendo una correlación entre interacción mecánica de la carga y la forma y tamaño de la partícula generada tras el ensayo.

4 Planificación

Para lograr el objetivo descrito en el apartado 2, una serie de objetivos específicos deben ser acometidos, planificándose en forma de fases para una correcta estructuración y secuenciación de las mismas,

4.1 Primera fase, Caracterización del polvo utilizado

Caracterización de la morfología del polvo de las superaleaciones antes de proyectar sobre el sustrato mediante determinación del tamaño de partícula en las diferentes superaleaciones, con difactómetro de luz laser suspendidas en líquido así como obtención de imágenes del polvo, mediante microscopía electrónica de barrido de electrones secundarios.

Cálculo de la densidad de las aleaciones en polvo, mediante la ponderación de la densidad de cada material por el volumen presente en la aleación a partir de la petición del certificado de materia prima según la norma EN 10204-3.1.

Para así poder cumplir con el objetivo específico descrito en el apartado 2.2 de caracterización del polvo y sustrato utilizados.

4.2 Segunda fase, Recubrimiento del sustrato

Referente al detalle de los parámetros para conseguir el recubrimiento más adecuado, depositamos toda la confianza en el **Centro de Proyección Térmica de la Universidad de Barcelona**, haciendo reseña al espesor mínimo deseado de 200 μm .

Para así poder cumplir con el objetivo general descrito en el apartado 2.1 de obtención de recubrimiento de las superaleaciones mediante HVOF.

4.3 Tercera fase, Caracterización del recubrimiento obtenido

Espesor y porosidad

Una vez obtenidos los recubrimientos mediante deposición térmica, proceder con la medición del espesor y porosidad mediante análisis de imágenes obtenidas a diferentes magnificaciones con microscopía óptica donde se pueda apreciar de

forma general la sección recubrimiento para cada una de las superaleaciones. Para un mayor contraste de las imágenes de las secciones del recubrimiento, con la ayuda de microscopía electrónica de barrido de electrones toma de imágenes de electrones retro dispersados donde se pueda apreciar de forma general la sección recubrimiento para cada una de las superaleaciones a 100/200/500/1000x.

En esta fase se realizará un estudio la topografía de los recubrimientos obtenidos, mediante imágenes de microscopía electrónica toma de imágenes de electrones secundarios donde se pueda apreciar de forma general los recubrimiento de las superaleaciones a 100/250/1000/5000x, identificando en las superaleaciones, las particularidades presentes como splash, infundidos u otras anomalías de importante relevancia.

Para poder cumplir con el objetivo específico indicado en el apartado 2.2 de caracterización del recubrimiento obtenido.

Propiedades mecánicas

La determinación de las propiedades mecánicas de las superaleaciones es uno de los principales puntos del trabajo para poder definir el comportamiento en servicio.

Determinación de la dureza obtenida a lo largo de la longitud del recubrimiento y del sustrato mediante micro dureza escala,

- Micro dureza Vickers escala 0.01 gf.
- Dureza Rockwell escala C.

Empezar la indentación a 50 μm de la superficie e incrementándola cada 100 μm hasta llegar a una profundidad de 550 μm , realizar media de tres mediciones.

Mediante ensayo de flexión a tres puntos obtener las propiedades elásticas y resistencia mecánica, así como evaluar la posible delaminación que pueda presentarse entre el recubrimiento y el sustrato. Las muestras tendrán unas dimensiones de 30x8x(espesor conseguido) mm, la rugosidad superficial de las probetas se controlará mediante desbaste con papel abrasivo de SiC grano 500, y medición de la flexión durante el ensayo con deflectómetro uniaxial sobre el recubrimiento para poder registrar posible eventos durante el ensayo como

grietas. Los ensayos se realizarán según las normas ASTM E290-14 [ASTM, E290-14] y ASTM E855-08[ASTM, E855-08].

Con la información obtenida, crear una gráfica esfuerzo vs deformación así como determinar el módulo elástico y límite elástico, mediante microscopia óptica obtención de imágenes de las grietas y desprendimiento del recubrimiento.

Para así poder cumplir con el objetivo específico indicado en el apartado 2.2 de caracterización de las propiedades mecánicas.

Micro estructura y fases presentes

Análisis de las fases y precipitados presentes en la micro estructura en los recubrimientos obtenidos mediante microscopia de barrido de electrones así como análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X, *EDS*, al mismo tiempo realizar estudio de la cristalografía de los recubrimientos con difracción de rayos X, *DRX*.

Nota: Obtención de imágenes de electrones retro dispersados, a 100/250/1000/5000x.

Para poder cumplir con el objetivo específico indicado en el apartado 2.2 de caracterización micro estructural y fases presentes.

4.4 Cuarta fase, Caracterización tecnológica, fricción y desgaste

Por tratarse de la caracterización tecnológica se evaluará el comportamiento de la tasa de desgaste y la fricción frente al incremento de la temperatura a 20°C, temperatura ambiente, 350°C, temperatura media y 500°C, alta temperatura.

Realizando ensayos de desgaste sobre las superficies del recubrimiento y sobre el sustrato, para compararlos.

Se procederá mediante ensayo pin on disk utilizando la siguiente configuración para poder comparar los resultados con trabajos en curso con diferentes técnicas de deposición,

Ensayo de *Pin-on-Disk* según la ASTM G99-05 [ASTM, G99-05],

- de 500 metros de recorrido.
- a 239 rev/min.
- con huella de $\varnothing 8$ mm.
- Fuerza de 10 N.
- Bolas de alúmina.

Para temperatura ambiente (20 °C), medio rango (350 °C) y alta temperatura (500 °C).

Obtención de la tasa de desgaste y coeficiente de rozamiento de los recubrimientos y sustrato. La media del coeficiente de rozamiento será calculada desde una zona estable del comienzo del ensayo hasta el final del mismo. La tasa de desgaste se obtendrá con la diferencia de peso de la muestra tras el ensayo aplicando la *ecuación 1*,

Para una mayor comprensión de los mecanismo de desgaste presente en los diferentes temperaturas tomar muestras de microscopía óptica toma de imágenes donde se pueda apreciar de forma general la pista de ensayo a 50/100x y mediante microscopía electrónica toma de imágenes de electrones secundarios donde se pueda apreciar de forma general la pista de ensayo para cada una de las super aleaciones a 35/250/1500/2000x así como imágenes de electrones retro dispersados.

Para un estudio más detallado y caracterización de posible óxidos generados se obtendrán imágenes a diferentes magnificaciones de las pistas ensayadas/polvo y contra material así como análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X, *EDS*.

Obtención del perfil de las diferentes surcos/pistas creados por los ensayos de desgaste a temperatura ambiente (20°C) y alta temperatura (500°C), mediante medición confocal, para obtener la profundidad de las pistas creadas y poder comparar.

Para así poder cumplir con el objetivo específico indicado en el apartado 2.2 de caracterización del recubrimiento obtenido.

5 Desarrollo experimental

Los desarrollos han sido realizados siguiendo las indicaciones descritas en la planificación.

5.1 Caracterización del polvo utilizado

Para la caracterización del polvo utilizado diferentes técnicas y equipos han sido utilizado, partiendo de la medición del tamaño de partícula, obteniendo la media y desviación así como la morfología del mismo mediante microscopía electrónico de barrido. El material en polvo utilizado tanto para la base níquel NiCoCrAlY (Ni 23Co 17Cr 12Al 0.5Y) , y base cobalto CoNiCrAlY (Co 32Ni 21Cr 8Al 0.5Y), son materiales comerciales de la fabricante Sulzer Metco, La denominación comercial para de Sulzer Metco para la aleación base níquel es la Amdry 365-2, y para la aleación base cobalto Amdry 995C.

5.1.1 Granulometria

El tamaño distribución de las partículas, se realizo con un difractómetro láser, marca Malven Instruments, modelo Masterzsize 2000 laser diffractometer, el método empleado para la medición del tamaño de las partículas suspendidas en un fluido (agua destilada) es el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas que se genera con la difracción láser, las partículas dispersadas pasan a través del área de medida, y el haz laser ilumina las partículas, mientras que una serie de detecto-res hacen la medición de alta precisión de la intensidad de luz difractada por las partí-culas, en un amplio rango de ángulos. El diámetro equivalente de cada partícula es medido, generando un reporte con la distribución del tamaño de partícula, así como su tamaño promedio y desviación. Tabla 3.

Table 3. Tamaño partícula polvo MCrAlY

| Material | Tamaño (μm) | Dev. Stadarnd (μm) |
|-----------|--------------------------|---------------------------------|
| NiCoCrAlY | 55 | 6 |
| CoNiCrAlY | 64 | 7 |

5.1.2 Morfología

Las super aleaciones presentan una morfología esferoidal típica del atomizado por gas, los materiales han sido atomizados pre aleados, La figura 14, se puede observar el polvo los materiales *MCrAlY* atomizado por gas con forma esferoidal mayoritariamente y algunos satélites adheridos, sobre la superficie.

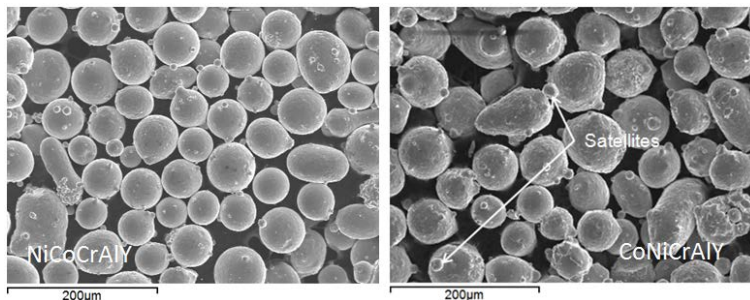


Figure 14. Microscopía electrónica de barrido, polvo *MCrAlY*

Las imágenes de la morfología del polvo han sido obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6300 (figura 15), equipado con detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersados (BSE) marca Jeol, detector de rayos X para espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y detector de rayos X para espectroscopia por dispersión de longitud de onda (WDS) y detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) marca Oxford Instruments.



Figure 15. Microscopio electrónico de barrido de electrones (servicio de microscopía UPV)

5.1.3 Densidad super aleaciones

La composición química de los polvos mostrada en la tabla, resume los valores medios descrito por el fabricante según el certificado de materia según la norma EN 10204-3.1 (tabla 4).

Tabla 4. Resumen certificado materia prima

| Material | Ni % | Co% | Cr% | Al% | Y% | C% | H% | O ₂ % | N ₂ % | Pb ppm |
|-----------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------------------|------------------|--------|
| NiCoCrAlY | 46,82 | 23,17 | 17,06 | 12,32 | 0,42 | 0,01 | -- | -- | -- | <10 |
| CoNiCrAlY | 32,17 | 38,14 | 21,00 | 7,99 | 0,45 | 0,01 | 0,004 | 0,02 | 0,01 | -- |

En la tabla 5, se pueden ver las distintas densidades obtenidas. La densidad de las superaleaciones ha sido calculada mediante la suma de las distintas densidades de los materiales presente en las aleaciones, multiplicado por el % de material presente en el total.

Tabla 5. Densidad calculada del polvo aleado *MCrAlY*

| Material | Density (kg/m ³) | | | | | | Total |
|-----------|------------------------------|-------|----------|----------|----------|-------|-------|
| | Al | C | Co | Cr | Ni | Y | |
| NiCoCrAlY | 332,640 | 0,023 | 2062,130 | 1218,084 | 4170,726 | 1,878 | 7785 |
| CoNiCrAlY | 215,730 | 0,023 | 3394,460 | 1499,400 | 2865,704 | 2,012 | 7977 |

5.1.4 Difracción de rayos X de los polvos *MCrAlY*

La difracción de rayos X se llevo a cabo con el difactrometro Philips X'pert (figura 16), utilizando radiación Cu K α monocromática ($\lambda=0.15406$ nm), los patrones de difracción de rayos X se registraron en un intervalo 2θ (grados) de 20 a 90° y posteriormente se analizaron utilizando el software X'pert Plus y base de datos de estructuras cristalográficas presente en los polvos de partida.

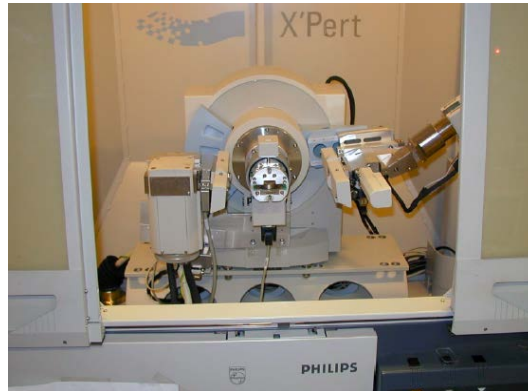


Figure 16. Difactrometro de rayos X Philips X'Pert (Instituto de tecnología Química UPV)

5.2 Recubrimiento del sustrato

El recubrimiento de sustrato ha sido realizado por nuestros colegas del *Centre de Projecció Térmica* de la Universidad de Barcelona, sobre sustrato de acero inoxidable AISI 304 de (200x30x3 mm), mediante la pistola de deposición térmica Model DJ-2600/2700 (Sulzer Metco Inc., Westbury, NY, USA), la información acerca de los parámetros utilizados en la proyección así como de los equipos auxiliares, no ha sido facilitada.

5.3 Caracterización del recubrimiento obtenido

5.3.1 Preparación muestras metalográficas

Para la observación en los microscopios se prepararon muestras metalográficas a partir de los recubrimientos obtenidos. Para la caracterización de los diferentes recubrimientos, las muestras de 15x15 mm fueron cortadas Mediante una cortadora automática de precisión marca Struers modelo Secotom-15 (figura 17), utilizando un disco de corte abrasivo de bajo espesor y lubricación por chorro de aceite soluble con agua destilada.



Figure 17. Cortadora automática de precisión (instituto de tecnología de materiales UPV)

Para facilitar el manejo, las muestras fueron, juntadas a forma de sándwich y embutidas en probetas de diámetros estándares de 25 mm en resina translúcida polimetilmetacrilato (PMMA) no conductora, la embutidora utilizada es automática con refrigeración marca Struers modelo Citopress-1 (figura 18) y son identificadas mediante la descripción de la aleación y el sustrato.



Figure 18. Embutidora automática de muestras (instituto de tecnología de materiales UPV)

Para la etapa de desbaste de la superficie a preparar se ha empleado papel abrasivo de Carburo de Silicio (SiC) con diferentes granulometrías: grit 220, 500 y 1000, en una desbastadora de disco de velocidad variable, con agua como refrigerante, marca Struers modelo Labopol-25 (figura 19), girando a unos 150 rpm, y hasta obtener una superficie plana y regular.

El proceso de pulido de las muestras se ha llevado a cabo en dos etapas: la primera empleando un disco de pulido magnético de 200 mm de diámetro de lana sintética marca Struers tipo MD-Plus, como abrasivo se ha utilizado pasta de diamante de 3 μm con aceite lubricante soluble.



Figure 19. Desbastadora de discos de velocidad variable (Instituto de tecnología de materiales UPV)

En la segunda etapa (pulido fino) se ha empleado un disco de pulido magnético de lana sintética de fibra corta marca Struers tipo ND-Nap, como abrasivo se ha utilizado pasta de diamante de 1 μm con aceite lubricante. En ambas etapas se ha utilizado una pulidora de brazo automático marca Struers modelo Labopol-5 (figura 20), los tiempos de pulido estuvieron entre 3 y 6 minutos hasta obtener una superficie especular adecuada para su observación en el microscopio.



Figure 20. Pulidora automática de muestras (instituto de tecnología de materiales UPV)

5.3.2 Espesor y porosidad

Ha sido empleado un microscopio óptico marca Nikon modelo LV-100 series (figura 21), equipado con el software Nikon NIS-Elements AR© para análisis de imágenes, mesa electrónica y cambio de lente automático, con objetivos de 50X, 100X, 200X, 500X y 1000X. El software permite obtener análisis de porosidad mediante área, cuantificación del espesor del recubrimiento y análisis de las fases presente mediante edición de imágenes.



Figure 21. Microscopía óptica de mesa electrónica y cambio de lentes automático (instituto de tecnología de materiales UPV)

5.3.3 Caracterización micro estructural

La caracterización micro estructural ha sido llevada a cabo sobre las muestras preparadas para la caracterización del recubrimiento obtenido, utilizando imágenes de electrones retro dispersados de la micro estructura con el microscopio de barrido de electrones JEOL JSM6300 (figura 14) a diferentes magnificaciones, 1000/1000 BS y 5000x principalmente.

Para cuantificar la composición química de los diferentes puntos analizados, rayos-x por energía dispersiva mediante detector de $20 \mu\text{m}^2$, de Oxford Instruments, han sido utilizados.

5.3.4 Ensayo de flexión

Para el ensayo de flexión ha sido utilizada una máquina universal de ensayos de doble columna marca SHIMADZU modelo AG-X (figura 22) de 50 kN de capacidad y velocidad de ensayo variable, con extensómetro de contacto y videocámara. El dispositivo de flexión utilizado está compuesto de rodillos de acero endurecido

con radios de 5 mm, y la distancia de apoyo entre rodillos inferiores se ha ajustado a 22 mm. Durante el ensayo se ha medido la deflexión en la superficie exterior del recubrimiento con un deflectómetro digital marca Epsilon Technology modelo 3540-004M-ST, que se ha instalado en la máquina universal de ensayo. Se ha registrado también de forma simultánea el desplazamiento del empujador durante el ensayo. La velocidad de ensayo fue de 0.50 mm/min con desplazamiento constante.



Figure 22. Máquina universal de ensayo de 50 kN y detalle del dispositivo de deflexión con el deflectómetro instalado (instituto de tecnología de Materiales UPV)

Se registró la curva carga vs desplazamiento, así como la curva carga vs deflexión central en la superficie del recubrimiento (mm), y a partir de ellas se calculó el esfuerzo nominal a flexión (σ_{flexion}) y la deformación unitaria (ϵ_{ext}) de la fibra exterior (superficie del recubrimiento) empleando las ecuaciones 2 y 3 respectivamente.

$$\sigma_{\text{flexion}} = \frac{3LF}{2bt^2} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\epsilon_{\text{ext}} = \frac{6td}{l^2} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde L es la distancia de apoyo de los rodillos inferiores, F es la carga central aplicada, b es el ancho de la muestra, t es el espesor total de la muestra y d es la deflexión medida en la línea central de la superficie exterior del recubrimiento. A

partir de la curva esfuerzo vs deformación se ha calculado también el módulo elástico en flexión, el límite elástico (método del 0.2% de la deformación) y se ha identificado el esfuerzo y la deformación al cual se genera una falla (grieta o delaminación) en la superficie del recubrimiento.

5.3.5 Microdureza

El micro durómetro SHIMADZU HMV-2 (figura 23), ha sido utilizado para medir la dureza a través de la sección del recubrimiento, tres indentaciones en la misma horizontal a diferentes verticales han sido realizadas para obtener la media, otras profundidades y a una distancia entre ellas de 100 μm , a partir de 50 μm desde la superficie, fueron ensayadas, Se programó un arreglo de indentaciones realizadas en una línea recta desde la superficie del recubrimiento y hasta el sustrato, inicialmente a 50 μm del borde y luego con separación de 100 μm entre ellas, se replicó esto en dos zonas adicionales del recubrimiento (3 barridos); las indentaciones realizadas se promediaron para obtener el perfil promedio de microdureza.

Se ha empleado un indentador Vickers de punta de diamante y una carga de 980.7 mN aplicada durante 10 segundos (escala HV0.1), para el ensayo se han seguido los lineamientos de la norma ASTM E384 [ASTM, E384]. Luego de realizadas las indentaciones en la sección transversal del recubrimiento, se realizaron los cálculos de la dureza con la ecuación 4.

$$HV = \frac{1.85 P}{d^2} \quad (\text{Ec. 4.})$$

Donde P es la carga aplicada y d es el promedio de las diagonales de la huella dejada por el indentador. Las mediciones fueron realizadas en la superficie pulida sin ataque químico, ya que se pudo observar claramente la zona de recubrimiento, interface y sustrato sin el ataque, siendo la carga aplicada de 980.7 mN durante un intervalo de 10 s. en la escala *Hard Vickers (HV0.1 scale)*

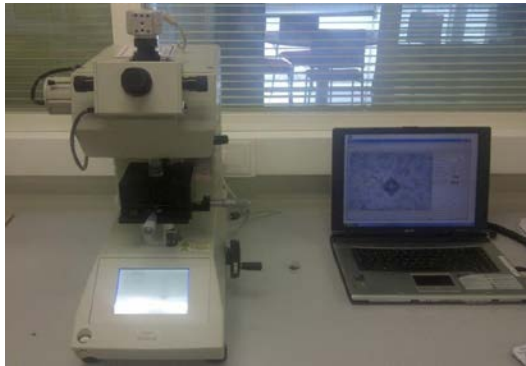


Figure 23, microdurómetro Vickers automático (instituto de tecnología de Materiales UPV)

5.4 Caracterización tecnológica, fricción y desgaste

El ensayo tribológico ha sido llevado a cabo con el tribómetro de alta temperatura y configuración *ball on disc* MICROTTEST MT2/60/SCM/T (figura 24), según la ASTM G99-03[ASTM, G99-03], probetas de 15x15 mm fueron desbastadas con lija de papel de SiC de grado 500 ($Ra=0.17\pm 0.05 \mu m$) para los diferentes ensayos a 20,350 y 500 °C, dos muestras de cada recubrimiento y sustrato fueron ensayadas a las diferentes temperaturas para obtener la media.

Varias bolas de Al_2O_3 de 5 mm de diámetro (2400 HV) fabricadas por Precisión Ball & Gauge Co fueron utilizadas como material de contacto, con una carga de contacto de 10 N, velocidad de desplazamiento de 0.1 m/s [Williams, 2005] y distancia del ensayo de 500 metros.

Un radio de pista de 4 mm fue utilizado. Los ensayos se realizaron en aire estático (65% de humedad relativa), la tasa de calentamiento para los ensayos a temperatura de 350 y 500 °C, han sido calentados a un ratio de 20°C/min y la temperatura medida con un termopar tipo 'K' de aleación de Inconel, lo más cerca del contacto como se puede apreciar en el figura 25.



Figure 24. Tribómetro de alta temperatura en configuración de bola sobre disco (instituto de tecnología de materiales UPV)



Figure 25. Punto de medición de la temperatura durante los ensayos.

Coefficiente de fricción.

El coeficiente de fricción ha sido promediado a partir de los datos grabados durante el ensayo y desde una distancia estable, aproximadamente 120 m, hasta 450 m en el ensayo se obtiene la curva de carga radial (F_R) vs distancia recorrida (L) y mediante la ecuación 5, se obtiene el coeficiente de rozamiento dinámico (μ_d), de allí se deriva la curva de coeficiente de rozamiento vs distancia de deslizamiento (figura 26), en ella se observa la evolución del coeficiente de fricción, que se divide habitualmente en tres regiones fundamentales, la región I donde se tiene un periodo de transición o rodaje inicial inestable (*running zone*), la región II de estado estacionario o estable.

$$\mu_d = F_R / F_N \quad (Ec. 5)$$

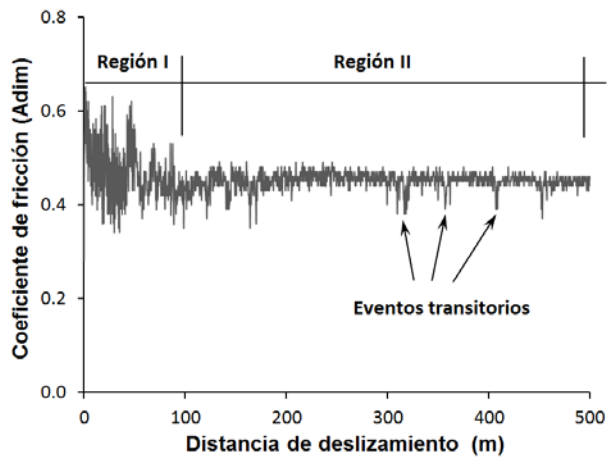


Figure 26. Gráfica típica de coeficiente de rozamiento vs distancia en recubrimientos metálicos

Tasa de desgaste

La tasa de desgaste ha sido calcula según la fórmula descrita como ecuación 1. El volumen perdido ha sido calculado con el peso perdido durante el ensayo, dividido por la densidad del recubrimiento, Una báscula de precisión Kern 700 (figura 27) con sensibilidad de 0.00005 g. se ha utilizado para el peso del material antes y después del ensayo.



Figure 27. Balanza de precisión (instituto de tecnología de materiales UPV)

6 Resultados obtenidos.

6.1 Caracterización del recubrimiento obtenido

6.1.1 Espesor

El espesor obtenido con las dos superaleaciones excede de las 300 μm , presentan buena uniformidad, no apreciándose ninguna variación anormal, la figura 28 muestra el corte de sección realizado al material y en recuadro rojo la parte medida, en la superaleación CoNiCrAlY se observa una mayor compactación del material frente al NiCoCrAlY además de una superficie con menos picos y valles.

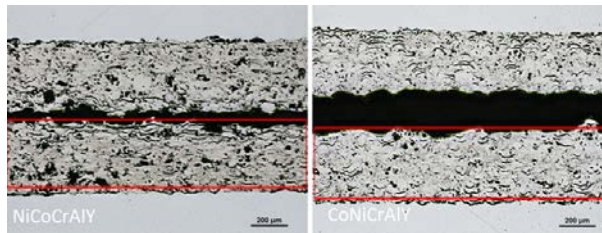


Figure 28. Sección transversal recubrimientos

En la tabla 6, se recopila los valores de espesor medidos por el recubrimiento NiCoCrAlY y la tabla 6 los valores medidos en el recubrimiento CoNiCrAlY.

Tabla 6. Resultados de espesor del recubrimiento NiCoCrAlY

| Item | Source | Length |
|----------------------------------|-----------------------|---------------|
| 9 | 365-304 100X - 02.nd2 | 273,56 |
| 7 | 365-304 100X - 02.nd2 | 281,91 |
| 10 | 365-304 100X - 02.nd2 | 295,49 |
| 6 | 365-304 100X - 02.nd2 | 303,84 |
| 8 | 365-304 100X - 02.nd2 | 326,81 |
| 2 | 365-304 100X - 01.nd2 | 330,99 |
| 3 | 365-304 100X - 01.nd2 | 352,91 |
| 5 | 365-304 100X - 01.nd2 | 359,18 |
| 1 | 365-304 100X - 01.nd2 | 362,31 |
| 4 | 365-304 100X - 01.nd2 | 364,4 |
| Feature Length (μm) | Mean | St.Dev |
| | 325,14 | 32,79 |

Tabla 7. Resultados de espesor del recubrimiento CoNiCrAlY

| Item | Source | Length |
|---------------------|-----------------------|---------------|
| 3 | 995-304 100X - 01.nd2 | 361,27 |
| 2 | 995-304 100X - 01.nd2 | 364,4 |
| 7 | 995-304 100X - 02.nd2 | 371,71 |
| 6 | 995-304 100X - 02.nd2 | 375,88 |
| 1 | 995-304 100X - 01.nd2 | 376,93 |
| 8 | 995-304 100X - 02.nd2 | 383,19 |
| 10 | 995-304 100X - 02.nd2 | 405,12 |
| 4 | 995-304 100X - 01.nd2 | 409,3 |
| 9 | 995-304 100X - 02.nd2 | 415,56 |
| 5 | 995-304 100X - 01.nd2 | 419,74 |
| Feature Length (μm) | Mean | St.Dev |
| | 388,31 | 21,97 |

6.1.2 Porosidad

La superaleación NiCoCrAlY presenta una mayor porosidad además de un tamaño de poro mayor que la superaleación CoNiCrAlY, así mismo, en el material NiCoCrAlY, acentúa de mayor forma las zonas de adherencia de las partículas mostrándolas como zonas huecas o poros (figura 29), esta fragmentación de las partículas proyectadas no se aprecia tan claramente en el material CoNiCrAlY.

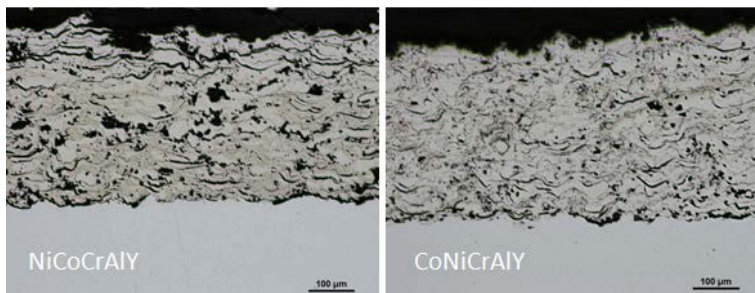


Figure 29. Porosidades super aleaciones

El material NiCoCrAlY, presenta una fragmentación las partículas/capas en el recubrimiento obtenido, conforme se aleja del sustrato (figura 30), apreciándose una menor fragmentación en el límite entre el sustrato y el material, no es lo que sucede con el material CoNiCrAlY que presenta una menor fragmentación en todo su recubrimiento, pero, presenta una mayor fragmentación o falta de adherencia en el límite entre el recubrimiento y el sustrato.

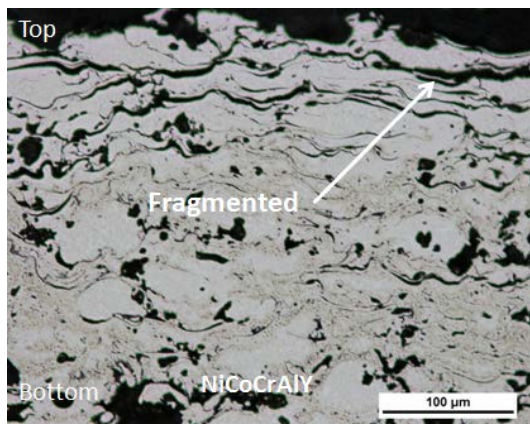


Figure 30. Fragmentación NiCoCrAlY MO x100

La tabla 8 muestra los valores obtenidos de porosidad por unidad de área.

Tabla 8. Porosidad en las super aleaciones

| Material | 1 | 2 | 3 | 4 | Mean (%) | Std. Dev. (%) |
|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|---------------|
| NiCoCrAlY | 21,93 | 26,87 | 23,45 | 23,01 | 23,23 | 2,13 |
| CoNiCrAlY | 13,13 | 14,23 | 16,85 | 14,94 | 14,58 | 1,56 |

6.1.3 Topología

Como parte de la caracterización se ha analizado la superficie del recubrimiento obtenido, diversas imágenes de la topología de las superaleaciones han sido tomadas, observándose una superficie más abrupta y con mayores partículas infundidas en el material NiCoCrAlY, como se puede apreciar en la figura 30.

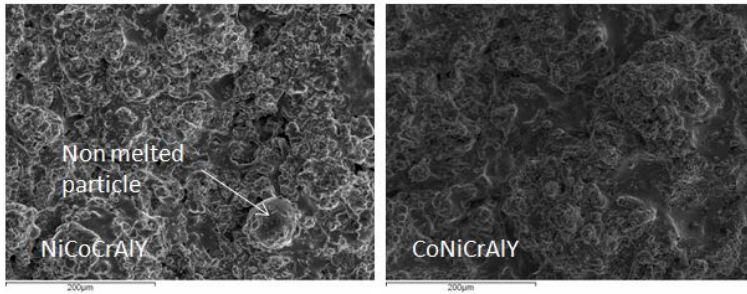


Figure 31. Topología super aleaciones SEM x100

En el recubrimiento NiCoCrAlY se puede observar partículas, que habiendo sido fundidas y proyectadas (figura 31), no se han integrado creando un todo con el recubrimiento, este fenómeno es conocido como *cake*.

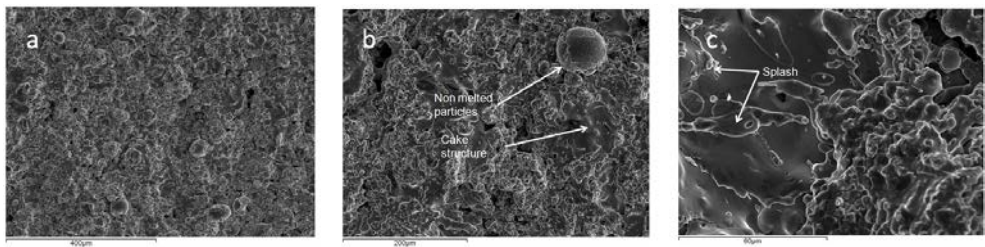


Figure 32. Microscopia Electrónica de Barrido topología NiCoCrAlY a diferentes aumentos: a) 100x, b) 250x, c) 1000x

El recubrimiento CoNiCrAlY puede ser observado con más detalle en la figura 32, nada reseñable.

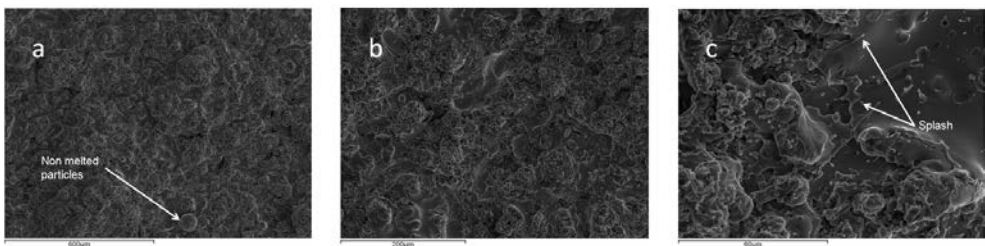


Figure 33. Microscopia Electrónica de Barrido topología CoNiCrAlY a diferentes aumentos: a) 100x, b) 250x, c) 1000x

6.1.4 Propiedades mecánicas

Microdureza

Tras los ensayos realizados, el material NiCoCrAlY presenta mayor dureza que el CoNiCrAlY, observándose una cierta estabilidad en la dureza a lo largo de la profundidad del recubrimiento, reduciéndose conforme nos acercamos al sustrato. El material CoNiCrAlY presenta un aumento de dureza a medida que nos acercamos al sustrato, reduciéndose con la misma tendencia que el NiCoCrAlY. En la tabla 9, se pueden ver los resultados tras el ensayo de micro dureza.

Tabla 9. Microdureza *Hard Vickers (HV0.1 scale)*, NiCoCrAlY

| Distance μm from the top | Coating | | | | Sustrate | |
|-------------------------------------|---------|-----|-----|-----|----------|-----|
| | 50 | 150 | 250 | 350 | 450 | 550 |
| HV (0,01) | 305 | 294 | 329 | 313 | 210 | 174 |
| | 384 | 305 | 346 | 272 | 165 | 163 |
| | 346 | 364 | 346 | 266 | 168 | 151 |
| Mean | 345 | 321 | 340 | 284 | 181 | 163 |
| stadev | 40 | 38 | 10 | 26 | 25 | 12 |

En ambos recubrimientos, la dureza conseguida ha sido superior a la del sustrato, como también se puede corroborar en la tabla 10 que presente el material CoNiCrAlY.

Tabla 10. Microdureza *Hard Vickers (HV0.1 scale)*, CoNiCrAlY

| Distance μm from the top | Coating | | | | Substrate | |
|-------------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----------|-----|
| | 50 | 150 | 250 | 350 | 450 | 550 |
| HV (0,01) | 238 | 228 | 215 | 224 | 177 | 149 |
| | 159 | 228 | 272 | 278 | 168 | 149 |
| | 206 | 254 | 278 | 215 | 177 | 146 |
| Mean | 201 | 237 | 255 | 239 | 174 | 148 |
| stadev | 40 | 15 | 35 | 34 | 5 | 2 |

Ambos materiales presentan picos de dureza a unas 250 μm de la superficie, aun teniendo una dispersión apreciable en eses punto, no es el caso de la variación obtenida a 150 μm , que para ambos materiales es muy baja. La figura 34,

muestra de forma grafica la variación de la micro dureza frente a la profundidad del sustrato.

Los valores de micro dureza obtenidos a las profundidades de 450 y 550 μm , corresponden al sustrato.

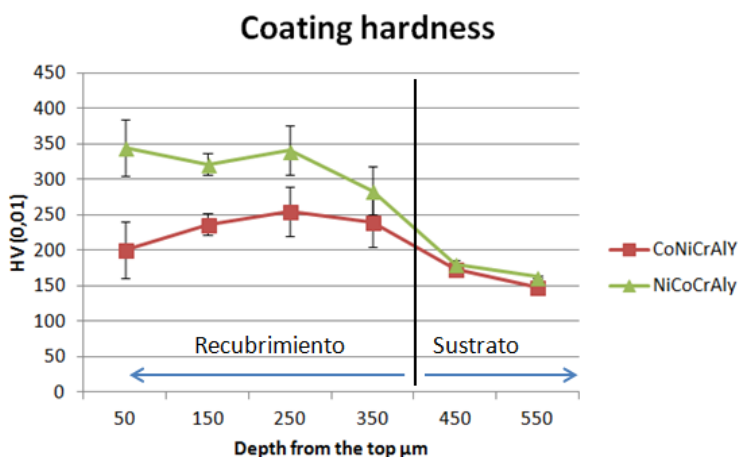


Figure 34. Microdureza *MCrAlY* en forma gráfica

Ensayo de flexión a tres puntos,

Las superaleaciones han sido evaluadas a ensayo de flexión de tres puntos, sometiendo a esfuerzos de tracción la superficie del recubrimiento, computando el cálculo del esfuerzo nominal y la deformación de la fibra externa de los recubrimientos, en la tabla 11, muestra los resultados de obtenidos tras el procesado de datos obtenidos en los ensayos.

Tabla 11. Resultados ensayos flexión

| Material | Yield strength (0,2 YS) (MPa) | | Ultimate bending strength (UBS) (MPa) | |
|-----------|-------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
| | Mean | Standev | Mean | Standev |
| AISI 304 | 511,60 | 47,76 | 744,71 | 39,53 |
| NiCoCrAlY | 542,72 | 22,13 | 822,82 | 20,06 |
| CoNiCrAlY | 602,01 | 31,16 | 805,19 | 76,60 |

Representado los materiales en una gráfica esfuerzo vs deformación, (figura 35) d se observa una correlación entre el sustrato y los recubrimientos aplicados, llegando a la conclusión de que el extensómetro axial no detecto la rotura de recubrimiento.

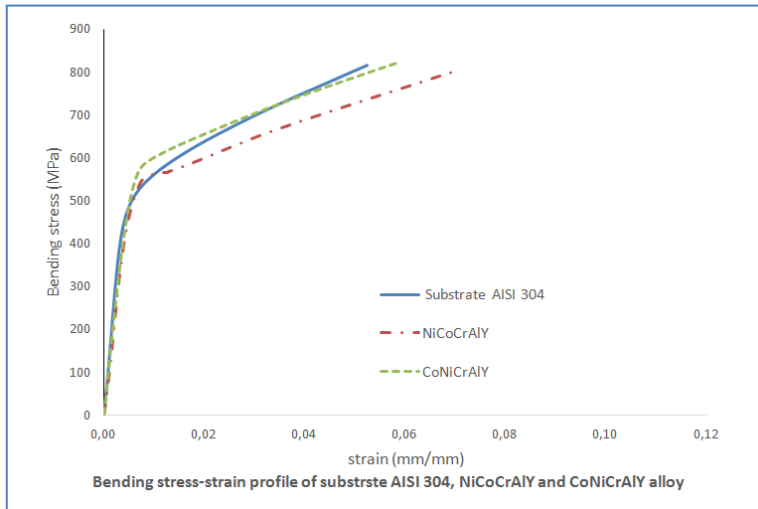


Figure 35, Tensión/deformación MCrAlY

Así mismo, en la figura 36, se representan los mismos valores de forma gráfica de barras,

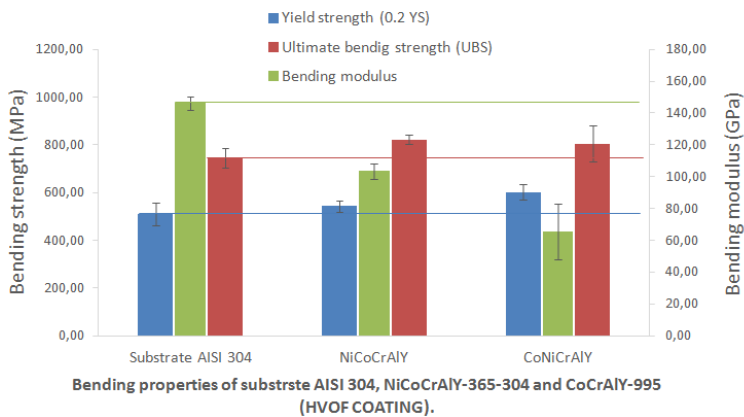


Figure 36. Propiedades mecánicas MCrAlY

En la figura 37 y 38 se puede observar el tipo de fallo de los recubrimientos, NiCoCrAlY y CoNiCrAlY respectivamente, la sección transversal de las muestras ensayadas en el recubrimiento NiCoCrAlY presenta rotura frágil, con una fractura limpia y un desprendimiento de recubrimiento (figura 37.a/b/c), correspondientes a las tres probetas ensayadas, en la zona de adhesión con el sustrato, la interface. El recubrimiento CoNiCrAlY presenta el mismo comportamiento frágil observado en el NiCoCrAlY, con fracturas múltiples en el recubrimiento pero una mejor adhesión al sustrato (figura 37.e), mostrando una leve mejora en términos de ductilidad, Por el tipo de rotura, sugieren que los recubrimientos fallaron en la zona plástica del material

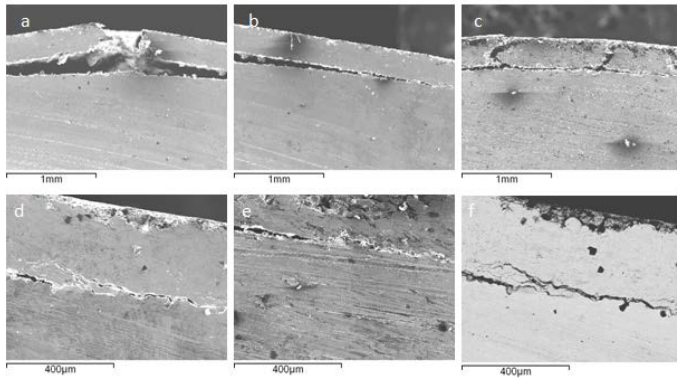


Figure 37. Microscopia Electrónica de barrido, sección transversal rotura recubrimiento NiCoCrAlY, a)/b)/c) a 50x, d)/e) a 150x, f) retro dispersados a 150x.

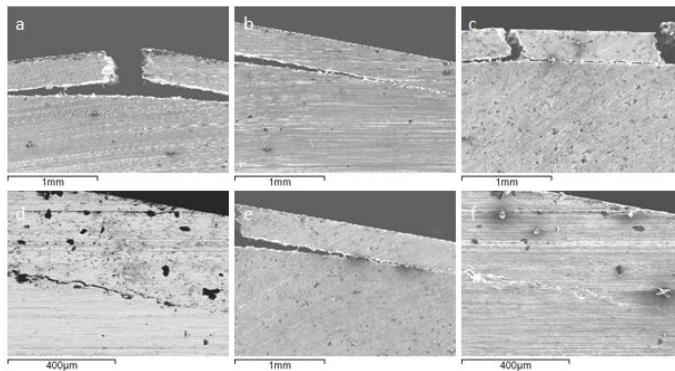


Figure 38. Microscopia Electrónica de barrido, sección transversal rotura recubrimiento CoNiCrAlY, a)/b)/c)/e) a 50x, f) a 150x, c) retro dispersados a 150x.

6.1.5 Microestructura y fases presentes

Microscopia Óptica

Mediante la observación en material NiCoCrAlY, se diferencian dos fases en la parte central de las partículas proyectadas, una clara predominante a modo de matriz (figura 39.c) y una oscura a modo de lóbulos estando presente con un tamaño apreciable en el centro de las partículas proyectadas y parcialmente fundidas con el resto, en las partículas de menor tamaño así como en el borde aquellas más grandes, la fase predominante es la oscura. Los bordes de las partículas proyectadas son fácilmente de identificar, en las zonas donde la partícula proyectada ha sido parcialmente aplastada, predomina una sola fase, de color oscuro.

El material CoNiCrAlY, tiene dos fases en las partículas proyectadas, una oscura predominante actuando de matriz (figura 39.e) y la otra clara a modo de formas irregulares redondeadas, acercándose a dendrítica, estando presente con forma aleatoria tanto en el centro de las partículas proyectadas y parcialmente en el borde de las partículas de mayor tamaño. Los bordes de las partículas proyectadas son fácilmente de identificar.

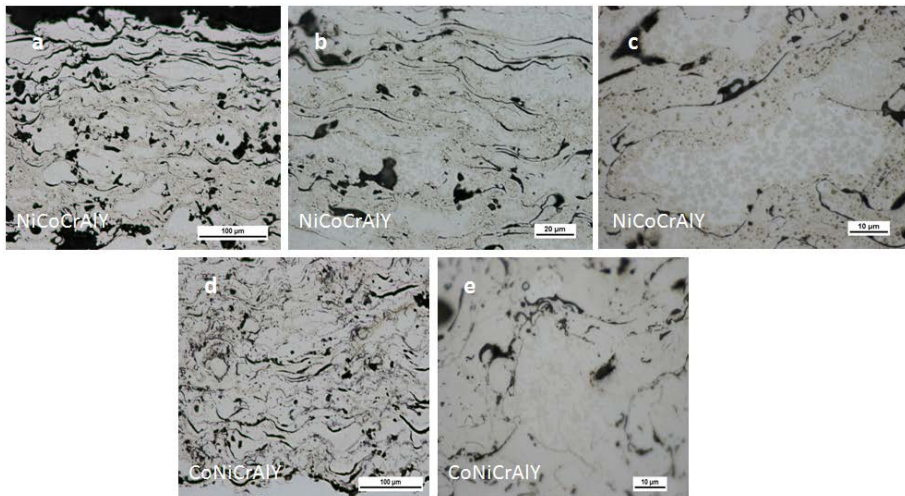


Figure 39. Microscopia Óptica de los recubrimientos, a) y d) 100x, b) 250x, c) y e) 500x,

Microscopia electronica de barrido

Debido a que las imágenes de secundarios dan poca información acerca de la microestructura de los recubrimientos, todas las imágenes se toma en electrones retrodispersados (BSE), donde se puede apreciar las fases presentes. Mediante el uso de microscopia de de barrido de electrones, se corrobora las fases observadas en microscopia optica en el recubrimientos NiCoCrAlY (figura 40), la fase oscura predominante sobre la matriz clara, mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS), se procede a analizar las diferentes fases, obteniendo en la fase clara, una matriz rica en Cr y Co (figura 41, spectrum1), mientras que en la fases oscuras en forma lobular, hay presente una fase rica en Ni y Al así como Co (figura 40, spectrum2). La figura 39.d, muestra los puntos donde se ha realizado el análisis químico de las fases descritas.

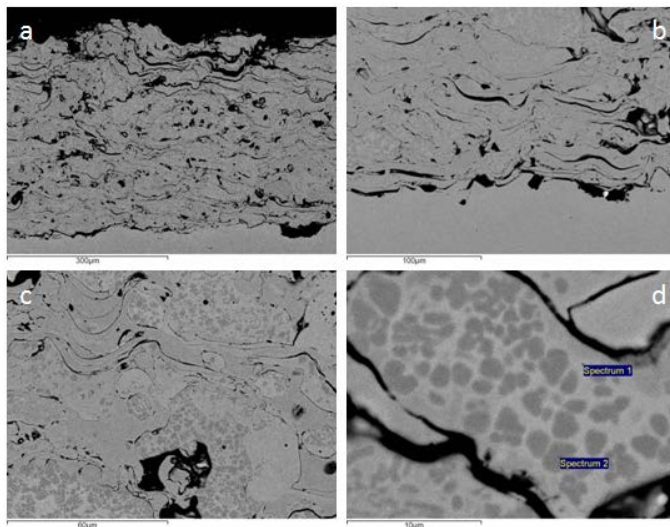


Figure 40. Microscopia electrónica de barrido, modo BSE, en NiCoCrAlY a) 200x, b) 500x, c) 1000x, d) 5000x

| Spectrum 1 | | | | |
|------------|---------|---------|--------|--------------------------------|
| Element | Weight% | Atomic% | Compd% | Formula |
| Al K | 6.74 | 8.08 | 12.73 | Al ₂ O ₃ |
| Cr K | 15.10 | 9.39 | 22.07 | Cr ₂ O ₃ |
| Co K | 17.93 | 9.84 | 22.80 | CoO |
| Ni K | 32.95 | 18.15 | 41.92 | NiO |
| Y L | 0.38 | 0.14 | 0.48 | Y ₂ O ₃ |
| O | 26.91 | 54.40 | | |
| Totals | 100.00 | | | |

| Spectrum 2 | | | | |
|------------|---------|---------|--------|--------------------------------|
| Element | Weight% | Atomic% | Compd% | Formula |
| Al K | 10.01 | 11.62 | 18.91 | Al ₂ O ₃ |
| Cr K | 10.72 | 6.48 | 15.66 | Cr ₂ O ₃ |
| Co K | 15.60 | 8.45 | 20.22 | CoO |
| Ni K | 35.48 | 18.92 | 45.12 | NiO |
| Y L | 0.07 | 0.02 | 0.09 | Y ₂ O ₃ |
| O | 27.85 | 54.53 | | |
| Totals | 100.00 | | | |

Figure 41, Análisis químico mediante EDS en Microscopia electrónica de barrido NiCoCrAlY

Con la toma de imágenes de retrodispersados para el recubrimiento CoNiCrAlY (figura 42), se observa zonas donde solo esta la fase oscura presente (figura 42.b).

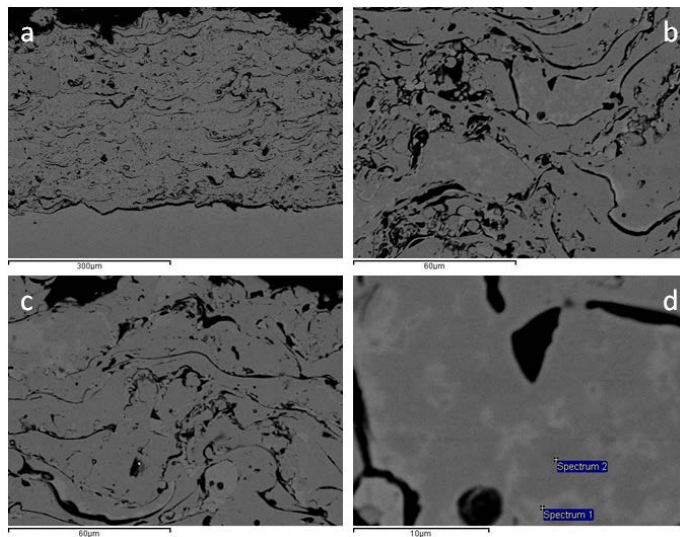


Figure 42. Microscopia electrónica de barrido, modo BSE, en CoNiCrAlY a) 200x, b) 1000x(center), c) 1000x(top), d) 5000x

Mediante EDS, se procede a analizar las diferentes fases presentes, (figura 42.d) obteniendo en la fase oscura, una matriz rica en Co y Y así como de Ni y Cr (figura 43, spectrum2), mientras que en la fases claras en forma irregulares, presentan una fase rica en Co y Al (figura 43, spectrum1)

| Spectrum 1 | | | | |
|------------|---------|---------|--------|--------------------------------|
| Element | Weight% | Atomic% | Compd% | Formula |
| Al K | 5.64 | 6.94 | 10.65 | Al ₂ O ₃ |
| Cr K | 16.38 | 10.31 | 23.94 | Cr ₂ O ₃ |
| Co K | 27.88 | 15.37 | 35.19 | CoO |
| Ni K | 23.22 | 12.95 | 29.55 | NiO |
| Y L | 0.53 | 0.19 | 0.67 | Y ₂ O ₃ |
| O | 26.56 | 54.34 | | |
| Totals | 100.00 | | | |

| Spectrum 2 | | | | |
|------------|---------|---------|--------|--------------------------------|
| Element | Weight% | Atomic% | Compd% | Formula |
| Al K | 6.85 | 8.20 | 12.94 | Al ₂ O ₃ |
| Cr K | 14.87 | 9.24 | 21.73 | Cr ₂ O ₃ |
| Co K | 26.44 | 14.50 | 33.82 | CoO |
| Ni K | 24.75 | 13.62 | 31.49 | NiO |
| Y L | 0.17 | 0.06 | 0.21 | Y ₂ O ₃ |
| O | 26.92 | 54.38 | | |
| Totals | 100.00 | | | |

Figure 43. Análisis químico mediante EDS en Microscopia electrónica de barrido CoNiCrAlY

Indexación de fases mediante difracción de rayos X

Mediante el análisis de difracción de rayos x, sobre los polvos y el recubrimiento se han identificación de las fases cristalográficas de las superaleaciones, confirmado para el material NiCoCrAlY, la fase clara, como matriz rica en Ni (gamma) y la fase oscura rica en Ni y Al (beta), (figura 44).

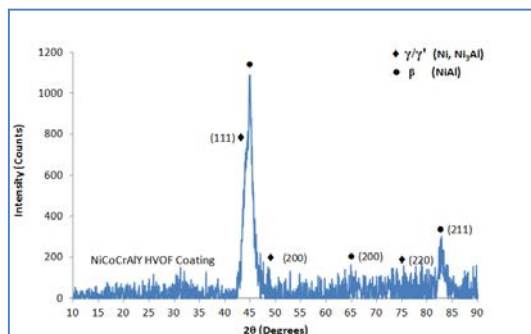


Figure 44. Patrón de difracción rayos x para recubrimiento NiCoCrAlY

El análisis de difracción para el recubrimiento CoNiCrAlY, ha confirmado la fase clara, como matriz rica en Co (gamma) y la fase oscura rica en Co y Al (beta), (figura 45).

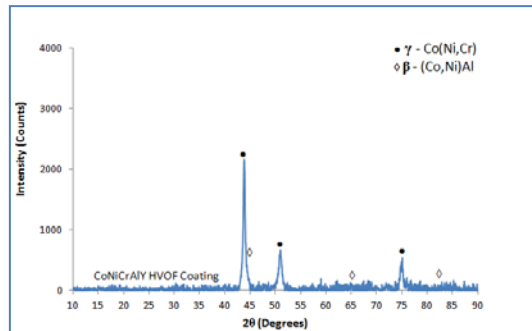


Figure 45. Patrón de difracción de rayos x para recubrimiento CoNiCrAlY

6.2 Caracterización tecnológica, fricción y desgaste

Coefficiente de rozamiento

La variación del coeficiente de fricción frente diferentes temperaturas aplicadas, en los recubrimientos y el sustrato, puede ser observado en las figuras 46/47/48. Las gráficas obtenidas en los ensayos muestran la inestabilidad inicial, y un comportamiento estable durante la distancia de deslizamiento recorrida. Cabe destacar la inestabilidad registrada en una de las pobretas ensayadas a temperatura ambiente para el sustrato

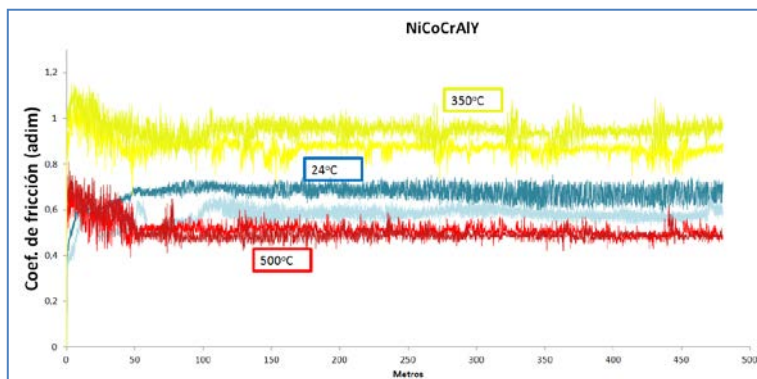


Figure 46. Coeficiente de rozamiento a diferentes temperaturas recubrimiento NiCoCrAlY.

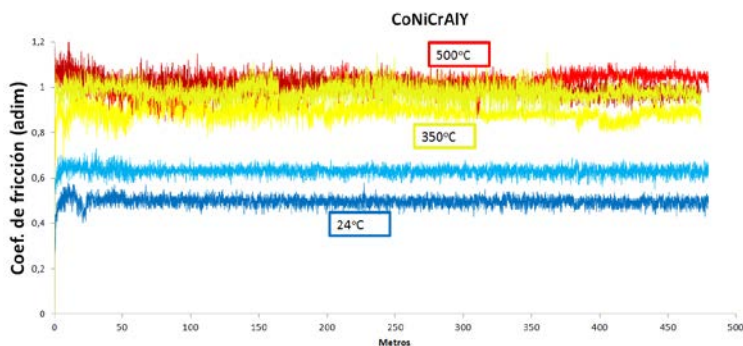


Figure 47, Coeficiente de rozamiento a diferentes temperaturas recubrimiento CoNiCrAlY

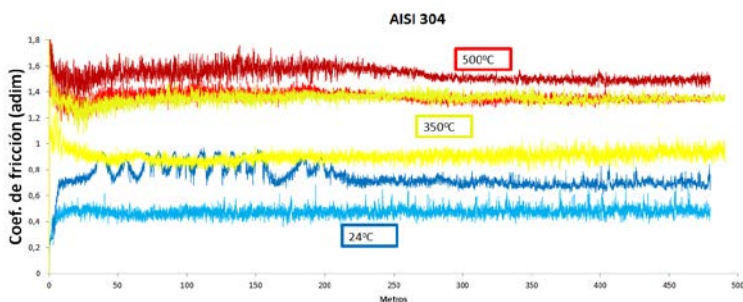


Figure 48, Coeficiente de rozamiento a diferentes temperaturas sobre sustrato AISI 304.

El coeficiente de fricción promediado tiende a subir conforme aumenta la temperatura en el recubrimiento base Cobalto y el sustrato, no siguiendo esta tendencia en recubrimiento base Níquel (tabla 12), además tanto el recubrimiento base Cobalto y el sustrato, a alta temperatura (500°C) presentan un considerable del coeficiente de fricción, cercano al doble para el recubrimiento base cobalto y al triple para el sustrato respecto a los resultados obtenidos a temperatura ambiente (20°C).

Tabla 12. Resumen de los resultados obtenidos en los ensayos de fricción (μ , adim)

| Temperature (°C) | CoNiCrAlY | | NiCoCrAlY | | Substrate SS | |
|------------------|-----------|--------|-----------|--------|--------------|--------|
| | Mean | Stadev | Mean | Stadev | Mean | Stadev |
| 20 | 0,56 | 0,07 | 0,63 | 0,05 | 0,59 | 0,11 |
| 350 | 0,79 | 0,21 | 0,91 | 0,05 | 1,13 | 0,22 |
| 500 | 1,01 | 0,03 | 0,50 | 0,02 | 1,43 | 0,09 |

Hasta 350 °C. Se aprecia un incremento lineal del coeficiente de rozamiento, en los recubrimientos así como en el sustrato. No presentado esta linealidad a partir de 350°C, (figura 49) con el aumento de temperatura el recubrimiento NiCoCrAlY, presenta una bajada del coeficiente de fricción a alta temperatura.

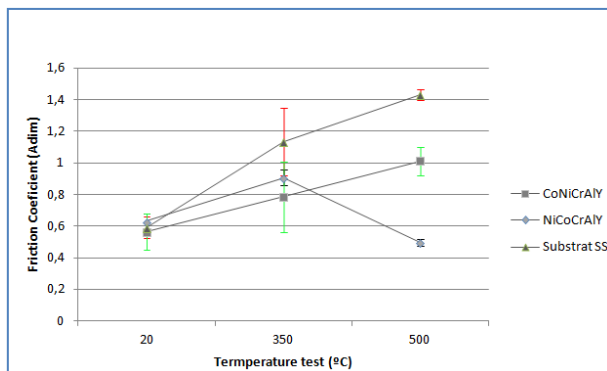


Figure 49. Evolución del coeficiente de fricción frente a la temperatura de ensayo

La dispersión de en los valores obtenidos con diferentes probetas en el material NiCoCrAlY, es baja respecto al material CoNiCrAlY y el sustrato, haciendo especial anotación a los valores obtenidos, especialmente a 350 °C.

Después de realizarse los ensayos, las pistas fueron analizadas, observándose un alto grado de porosidad en el material NiCoCrAlY frente al menor grado en el CoNiCrAlY y al despreciable en el sustrato, sin embargo, tanto las superaleaciones como el sustrato, presentan de forma visible las marcas concéntricas de desgaste por abrasión (surcos/arados, figura 50). A alta temperatura, en el material NiCoCrAlY (figura 50.a/b), las marcas de abrasión, son menos visibles que para el material CoNiCrAlY y el sustrato (figura 50.c/d/e/f)

Mediante imágenes de microscopia óptica, se aprecian los óxidos creados en la pista durante el ensayo con un color oscuro, para el caso de las superaleaciones y de color claro para el sustrato. A alta temperatura, el material NiCoCrAlY presenta una capa de óxido homogénea observándose una traza de material libre de óxidos concéntricos, entre sí.

El material CoNiCrAlY tiene capas de óxidos enganchadas a la superficie de forma conglomerado pudiendo ser más fácil identificar material libre de óxidos, siendo parecido el comportamiento observado en el sustrato, a diferencia de ser visible unas zonas donde las partículas arrancadas y oxidadas se enganchan , la figura 49, muestra diferentes Imágenes a alta temperatura después del ensayo.



Figure 50. Huellas MO después del ensayo a alta temperatura (a-c-e) x50; (b-d-f) x100.

Tasa de desgaste

La tasa de desgaste obtenida muestra un valor muy alto para el recubrimiento CoNiCrAlY a temperatura ambiente frente a la tasa conseguida por el recubrimiento NiCoCrAlY y el sustrato AISI 304. La tasa de desgaste específica frente a la temperatura aplicada, a partir de 350 °C. (Tabla 13) se aprecian tanto para las superaleaciones como para el sustrato una tasa de desgaste parecida.

Tabla 13, Resumen de la tasa de desgaste obtenida

| Temperature (°C) | Tasa de desgaste media ($10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) | | | | | |
|------------------|---|--------|-----------|--------|----------|--------|
| | CoNiCrAlY | | NiCoCrAlY | | AISI 304 | |
| | Mean | Stadev | Mean | Stadev | Mean | Stadev |
| 20 | 13,45 | 0,76 | 2,57 | 0,07 | 5,64 | 0,64 |
| 350 | 1,60 | 0,26 | 1,15 | 0,08 | 0,71 | 0,06 |
| 500 | 1,11 | 0,05 | 0,61 | 0,15 | 0,31 | 0,06 |

La figura 51 muestra una comparativa gráfica, de la tasa de desgaste para las superaleaciones y el sustrato, donde se aprecia de forma clara la elevada tasa de desgaste obtenida por el material CoNiCrAlY, a temperatura ambiente.

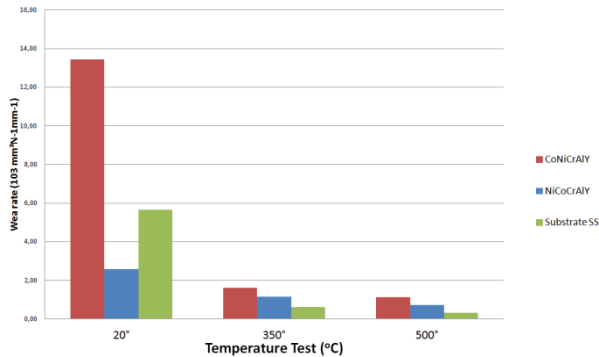


Figure 51. Comparativa tasa de desgaste frente temperatura

La pista ha sido examinada, encontrándose una mayor porosidad (figura 52.a/b) en el recubrimiento NiCoCrAlY, además del surco más pequeño de todos los realizados, el recubrimiento CoNiCrAlY no se aprecian porosidades que justifique la alta tasa de desgaste obtenida a temperatura ambiente. Nada relevante a comentar en el sustrato

Después del ensayo a temperatura ambiente y alta temperatura, la profundidad alcanzada en la pista ha sido digitalizada para obtener la sección, mediante el perfilómetro (figura 53). A temperatura ambiente el material CoNiCrAlY tiene la mayor sección correspondiente a la mayor tasa de desgaste, siendo muy poco marcada para el material NiCoCrAlY que muestra unas variaciones al borde de la pista que indican deformación plástica del material por el efecto del surco creado por la bola.

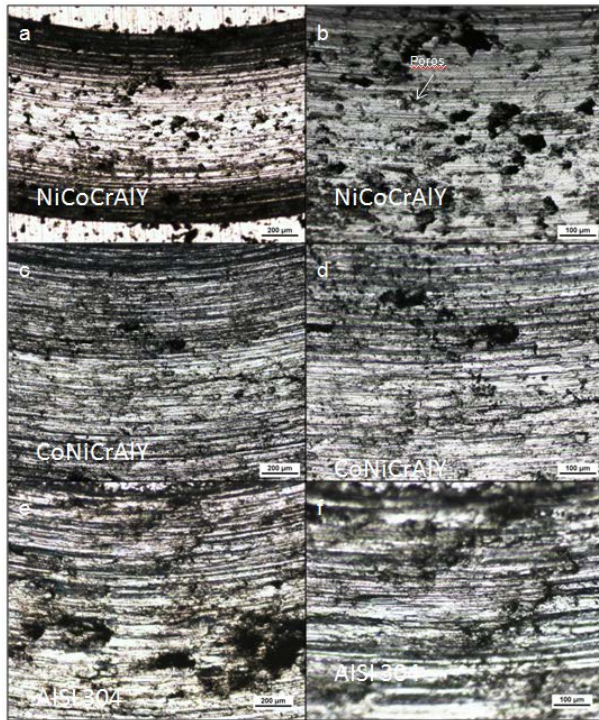


Figure 52. Huellas MO después de ensayo a temperatura ambiente; (a-c-e) x50; (b-d-f) x100.

A alta temperatura el material NiCoCrAlY ha sido el único que muestra de una forma clara el perfil creado por la bola. En la probeta del CoNiCrAlY a alta temperatura, se aprecia una inclinación de la superficie debido a un desbaste no paralelo al sustrato.

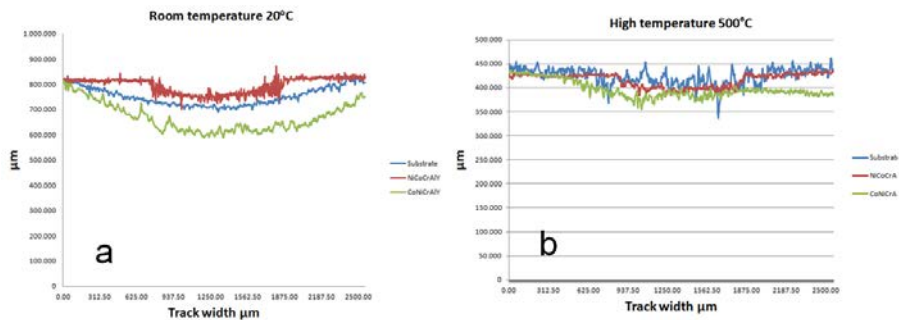


Figure 53. Sección de las pistas creadas tras los ensayos, a) temperatura ambiente (20° C), b) alta temperatura (500° C)

7 Discusiones

7.1 Caracterización del recubrimiento obtenido

7.1.1 Porosidad

En trabajos realizados por Zhao L. et al 2004a, acerca de cómo afectan los parámetros de la 3ª generación de pistolas de proyección térmica *HVOF* sobre la porosidad y oxidación del NiCoCrAlY proyectado. Obteniendo una porosidad similar para las distintas variables estudiadas, de 1 a 2%, pero una reducción considerable de óxidos utilizando como comburente propano.

Sin embargo, el grado de porosidad obtenido en este trabajo, no coincide, con los trabajos documentados por los autores, llegando a valores del 23% para el recubrimiento NiCoCrAlY, utilizando el software de gestión de imágenes Nikon NIS-Elements AR©, donde hemos podido reducir el ruido creado por los óxidos y líneas de solape creadas por los solapes de las partículas.

Este inusual grado puede ser debido al flujo total utilizado en la deposición térmica, *SLPM*, *Standard Litres Per Minute*. Se observa que el *SLPM* utilizado en el trabajo realizado por Zhao L. et al 2004a, para obtener una baja porosidad se encuentra entre 780-980 (tabla 14), mientras que en trabajos realizados en el *Centro de Proyección Térmica*, por CRC. Lima et al 2007, al flujo total utilizado en la deposición térmica, *SLPM*, están alrededor de 600 (tabla 15).

Tabla 14. Parámetros de proyección utilizados por L.Zhao et al 2004a,

| Spray parameters | | |
|---|-----------|-----------|
| Parameters | DJ 2600 | JP 5000 |
| Total flow (SLPM ^a) | 780–980 | – |
| Stoichiometry (O ₂ /H ₂) | 0.24–0.28 | – |
| Kerosene (l/h) | – | 19.1–21.1 |
| O ₂ (SLPM ^a) | – | 850–950 |
| Shroud gas (N ₂) (SLPM ^a) | 300 | – |
| Feed. rate (g/min) | 39 | 60 |
| Spray dist. (mm) | 260–290 | 300–340 |

^a Standard litres per minute.

Tabla 15. Parámetros de proyección utilizados por CRC. Lima et al.

| General thermal spraying parameters | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|--------------------------|-------------------------|
| HVOF | Oxygen | | Propylene | | Air | | Powder feed rate (g/min) | Stand off distance (mm) |
| | Pressure (bar) | Flow rate (SLPM) | Pressure (bar) | Flow rate (SLPM) | Pressure (bar) | Flow rate (SLPM) | | |
| CoNiCrAlY | 10.3 | 139 | 6.9 | 89 | 7.2 | 384 | 38 | 250 |
| NiCoCrAlTaY | 10.3 | 139 | 6.9 | 89 | 7.2 | 384 | 38 | 250 |
| NiCrAlY | 10.3 | 189 | 6.9 | 89 | 7.2 | 384 | 38 | 250 |
| NiCr | 10.3 | 189 | 6.9 | 89 | 7.2 | 384 | 38 | 250 |

7.1.2 Microdureza

Los resultados obtenidos sugieren una relación directa entre la dureza y la porosidad presente en el recubrimiento, en trabajos realizados por Mahesh R.H. et al. 2009, en aleaciones de NiCrFeMoCo (Ni-21.95Cr-19,69Fe- 9,01Mo, 1,61Co) aplicado con *HVOF*, presentan resultados parecidos, con la misma tendencia de máxima dureza en el medio de recubrimiento, como los obtenidos en este trabajo.

Por otra lado Sidhu et al. 2004, utilizó NiCrAlY (Ni-22Cr-10Al-1Y) con plasma y refusión con laser, así como Pereira J. et al. 2015, que utilizó las mismas aleaciones de NiCoCrAlY y CoNiCrAlY aplicadas por Laser cladding, obteniendo en ambos trabajos valores de porosidad muy bajos o nulos, mostrando una mayor dureza y estabilidad en todo el espesor.

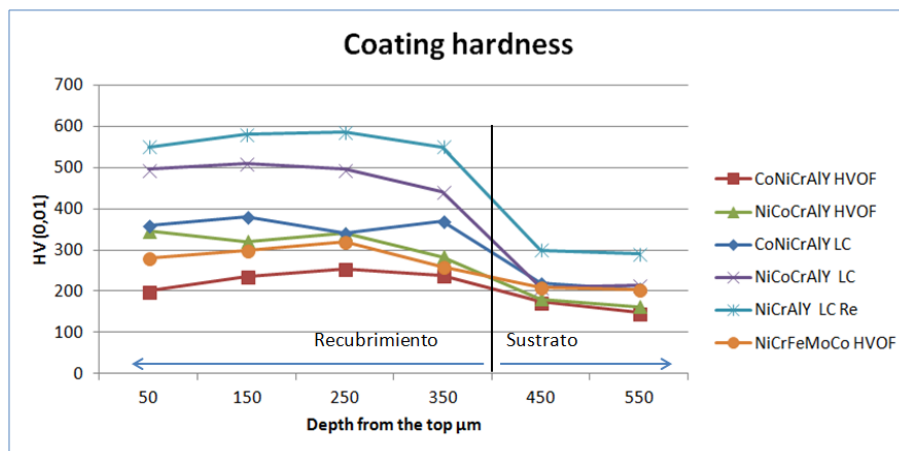


Figure 54. Comparativa materiales y tecnologías de aplicación

7.2 Micro estructura y fases presentes

7.2.1 NiCoCrAlY

En el recubrimiento NiCoCrAlY, se observa una fase microestructural nodular γ/β , la zona clara corresponde a la matriz γ -Ni, matriz níquel, mientras que las zonas nodulares oscuras corresponden a la fase β , al igual que los trabajos publicados por Donachie 2002. Mediante análisis de EDS, obtenemos una fase rica en Ni, Co y Cr, fase γ (figura 58, spectrum 1), mientras que en la fase β , los nódulos oscuros, presenta fases ricas en Ni, Al y Y.(figura 58, spectrum 2), como se constata en trabajos realizados K.J. Hemker et al 2007, sobre la microestructura de NiCoCrAlY para la utilización de recubrimientos de anclaje para barreras térmicas. La identificación de las principales fases en el recubrimiento NiCoCrAlY, ha sido verificada con la utilización de patrones de difracción de rayos X, que han confirmado una fase gamma níquel (fcc) y la fase beta NiAl (cc).

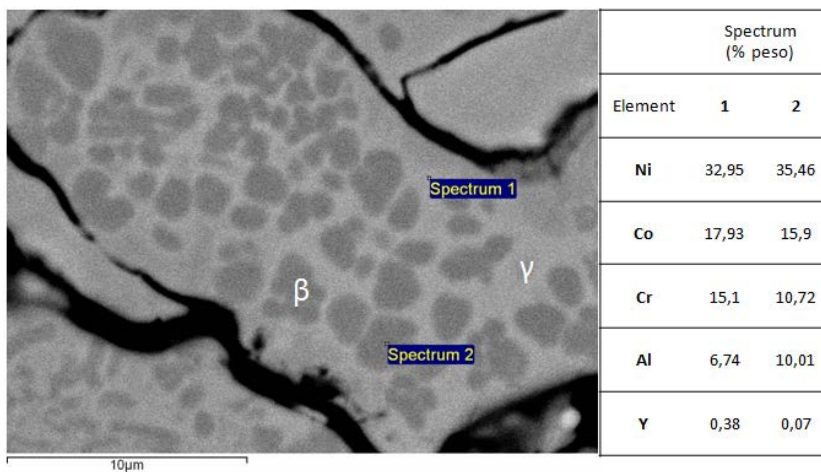


Figure 55, Microscopia electrónica de barrido, modo BSE 5000x, zona cercana al exterior del recubrimiento NiCoCrAlY.

Los resultados obtenidos en este trabajo, siguen los resultados obtenidos Pereira J. Tesis doctoral 2015, en su tesis doctoral, como se puede observar en la figura 59, donde se aprecia una microestructura obtenida por el gradiente de solidificación y temperatura alcanzada.

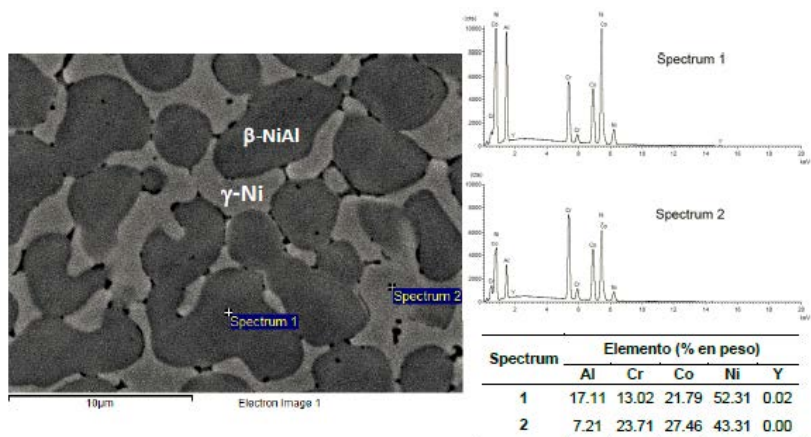


Figure 56, Imagen Pereira J. tesis doctoral 2015, p. 141

7.2.2 CoNiCrAlY

El recubrimiento CoNiCrAlY presenta una misma morfología en la micro estructura nodular γ/β , descrita en el NiCoCrAlY, acentuando la gran cantidad de fase β . A través de análisis de EDS, identificamos una fase γ rica en Ni y Cr, (figura 60, spectrum 1), mientras que en la fase β , fase oscura predominante, apreciándose una composición rica en Ni y Al .(figura 60, spectrum 2).

La identificación de las principales fases en el recubrimiento CoNiCrAlY, ha sido verificada con la utilización de patrones de difracción de rayos X , revelado la fase gamma de níquel (fcc) y la fase beta NiAl (cc).

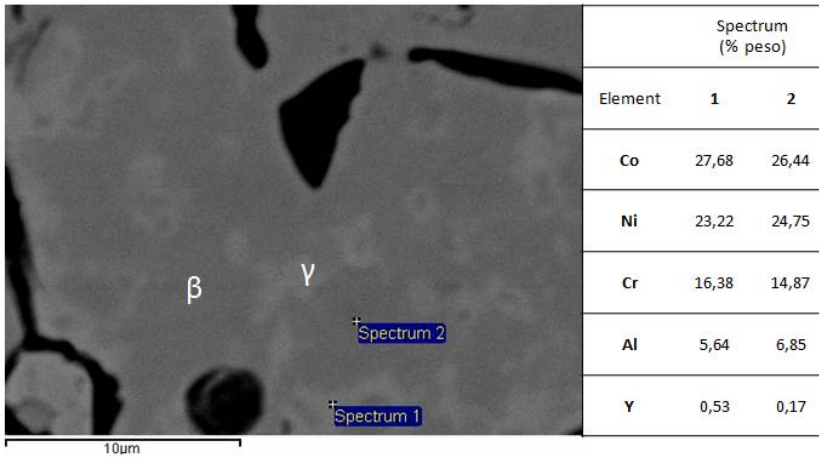


Figure 57 Microscopia electrónica de barrido, modo BSE 5000x, zona cercana al exterior del recubrimiento CoNiCrAlY

En su trabajo de doctorado, Pereira J. tesis doctoral 2015, el recubrimiento CoNiCrAlY obtenido por Laser cladding presenta una fase β , estrecha y pequeña en comparación a la obtenida en este trabajo por *HVOF*, como se puede observar en la figura 61, propiciada por la relación de velocidad de solidificación y el gradiente de temperatura alcanzada.

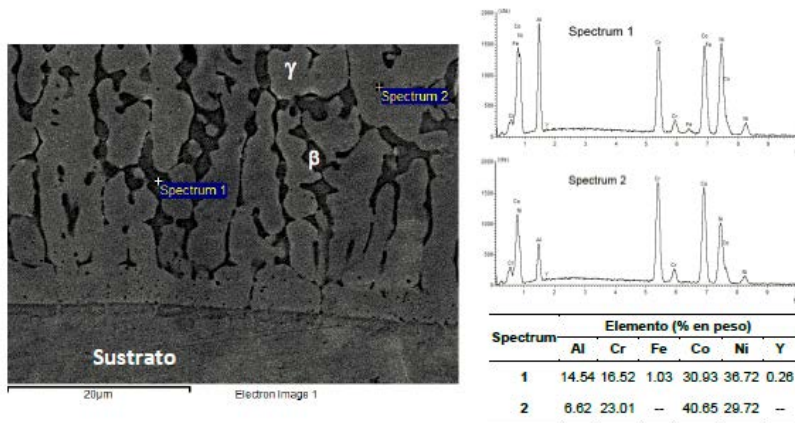


Figure 58, Imagen Pereira J. tesis doctoral 2015, p. 147.

7.3 Caracterización tecnológica, fricción y desgaste

Coefficiente de fricción

Con el aumento de la temperatura aplicada, aumenta el coeficiente de rozamiento como se puede apreciar en la tabla 12, apreciándose una tendencia lineal para CoNiCrAlY y el sustrato AISI 304, como se puede observar en la figura 49. La cantidad de los óxidos presentes a alta temperatura, como se muestra en la figura 50, forman una película que puede actuar como capa intermedia en la superficie, lo que aumenta el coeficiente de fricción. La formación de la capa superficial de óxido funciona como aspereza entre el recubrimiento y la bola.

Tabla 12, resumen de los resultados obtenidos en los ensayos de fricción HVOF y Laser cladding Pereira J. et al 2015.

| Temperature (°C) | CoNiCrAlY | | NiCoCrAlY | | Substrate SS | |
|------------------|-----------|----------|-----------|----------|--------------|----------|
| | HVOF | Laser C. | HVOF | Laser C. | HVOF | Laser C. |
| 20 | 0,56 | 0,46 | 0,63 | 0,49 | 0,59 | 0,60 |
| 350 | 0,79 | -- | 0,91 | -- | 1,13 | -- |
| 500 | 1,01 | 1,00 | 0,50 | 0,45 | 1,43 | 0,49 |

Sin embargo, el coeficiente de fricción del recubrimiento NiCoCrAlY a alta temperatura presenta una bajada como es apreciable en la tabla 12, como constatan Pereira J. et al. 2015, en su trabajo de Laser cladding. Una superficie alisada se observa en la pista a alta temperatura para el recubrimiento NiCoCrAlY (figura 64.d), frente a las superficies de rugosidad en CoNiCrAlY y Sustrato SS como se muestra en la misma figura.

Esta superficie alisada, principalmente de los óxidos de Ni reduce la fricción entre el recubrimiento y la bola, que en consecuencia disminuir el coeficiente de fricción.

Un valor reseñable es el coeficiente de fricción obtenido a 350°C en el NiCoCrAlY, mostrando alrededor de este valor, el punto de inflexión, cambiando la tendencia a incrementar el coeficiente de fricción a la vez que aumenta la temperatura.

Tasa de desgaste

A temperatura ambiente, el CoNiCrAlY muestra la mayor tasa de desgaste, el volumen eliminado y residuos es importante, La figura 63 muestra la superficie de desgaste del CoNiCrAlY después del ensayo a temperatura ambiente. La falta de capas de óxido a temperatura ambiente evita la protección de la superficie frente al desgaste.

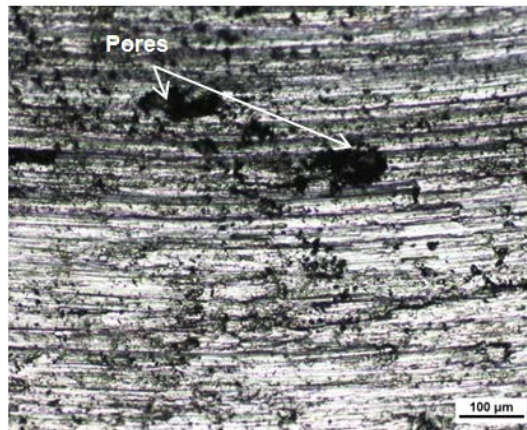


Figure 59, Optical microscope CoNiCrAlY wear surfaces after room temperature test x100

Al aumentar la temperatura, disminuye la tasa de desgaste específica, tendiendo a valores constantes. Como se puede ver en la figura 51, por otro lado, el mecanismo de desgaste a altas temperaturas entre 350°C y 500°C ha cambiado del de la temperatura ambiente.

La figura 60 muestra imágenes de retrodispersión de temperatura ambiente y alta temperatura, tanto para las superaleaciones como para el sustrato, donde se observa la parición de óxidos con la temperatura, siguiendo los trabajos descritos por Stott F.H. 2002.

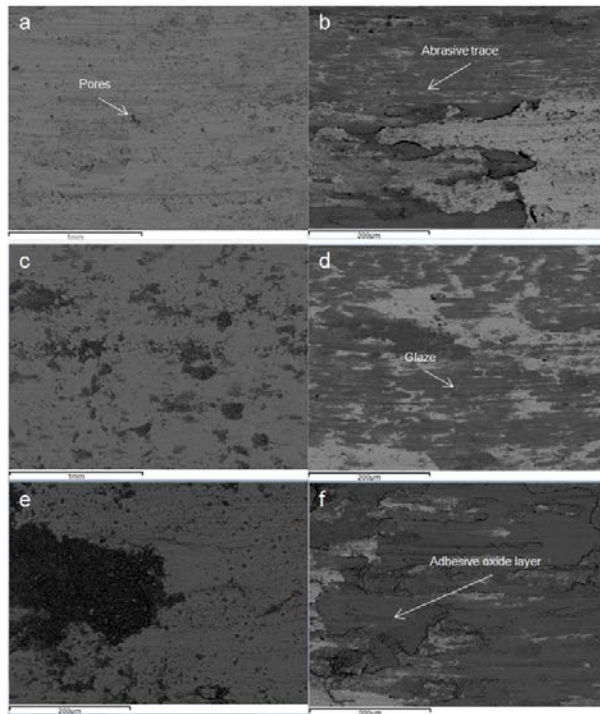


Figure 60, SEM microscopio (20KV BSE mode) morfología de la superficie de la pista ; (a-b) CoNiCrAlY; (c-d) NiCoCrAlY; (e-f) Substrate SS; (a-c-e) temperatura ambiente; (b-d-f) alta temperatura.

Debido a la inesperada tasa de desgaste obtenida en el CoNiCrAlY a temperatura ambiente, se procede al análisis de la sección transversal de la pista tras el ensayo a temperatura ambiente (figura 66), mostrando desprendimiento de las partículas al no estar bien anclados mecánicamente (figura 66.a). Tras el ensayo se observa deformación plástica del recubrimiento (figura 66.c), debido a los límites deformes, escamas y poros presentes en el recubrimiento, creando una compactación del mismo y aumentando el volumen eliminado tras el ensayo. El análisis mediante microscopio óptico de la sección transversal de los recubrimientos determinó un nivel de porosidad por unidad de área de 23,3% para el recubrimiento NiCoCrAlY y 14,5% para CoNiCrAlY, siendo la porosidad un factor determinante en la tasa de desgaste, en cuanto a volumen eliminado tras el ensayo

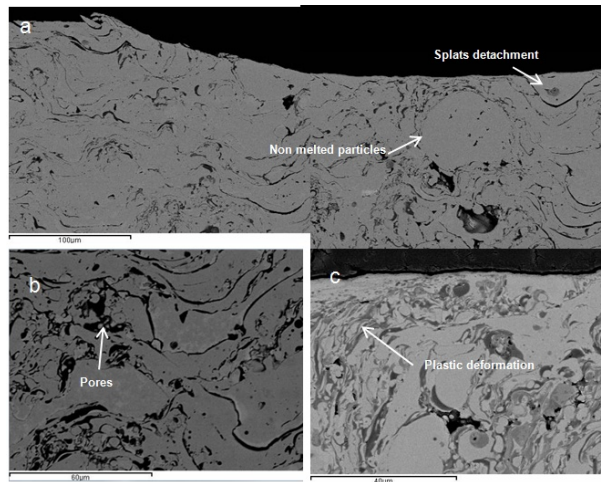


Figure 61. Pista recubrimiento CoNiCrAlY a temperatura ambiente; (a) x500; (b) x1000; (c) x1500.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se han analizado las pista, mostrando a alta temperatura (500°C) la presencia de óxidos en las superficies de la mismas, formando una superficie dura (figura 66). La capa de óxido formada "esmalte" [Stott FH, 2002] es la causante de la reducción de las tasas de desgaste específica. Todas las aleaciones de alta temperatura son termodinámicamente inestables en el aire y reaccionan con el oxígeno para formar óxidos metálicos. Bajo condiciones no deslizantes, se basan en el desarrollo de una capa de óxido de crecimiento lento para proporcionar protección contra la oxidación adicional. Durante el deslizamiento entre las piezas a alta temperatura los residuos de desgaste obtenidos pueden consistir en una mezcla de partículas de óxido y partículas metálicas parcialmente oxidadas. No siendo el caso a temperatura ambiente.

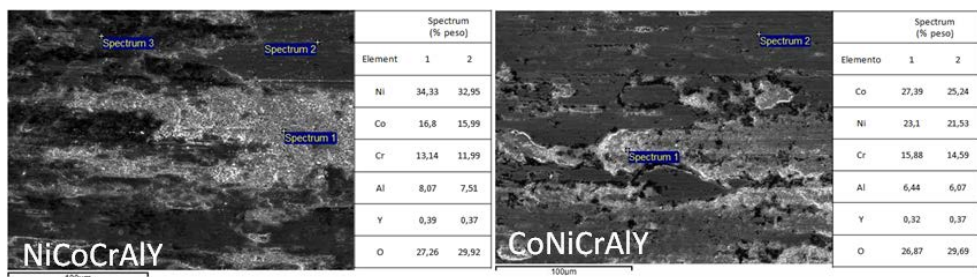


Figure 62, SEM microscopio (20KV SE mode) sección transversal de la pista x500

Basado en las observaciones experimentales Jiang J. et al. 2004, la partícula de desgaste puede influir en la caída de la tasa de desgaste a alta temperatura en varias formas,

- Los residuos de desgaste se pueden eliminar por completo de las superficies de contacto, lo que lleva a la pérdida de desgaste y no juega ningún papel para influir en el proceso de desgaste.
- Los residuos de desgaste pueden ser retenidos inicialmente, al moverse libremente entre las superficies, las partículas están fragmentadas a un tamaño pequeño capaz de aglomerarse en algunos lugares en particular en las ranuras, para formar capas compactas relativamente estables.
- Los restos son de tamaño suficientemente fino para ser retenidas entre las superficies de contacto e incorporar como partículas sin movimiento en el desarrollo compactas partículas capas sobre una o ambas superficies.
- Los residuos de desgaste se compactan entre superficies de contacto, pueden ser retenidos en movimiento, creando partículas libremente entre las superficies de contacto, que pueden actuar como tercer cuerpo, causando daños por abrasión a ambas superficies o puede quedar incrustado en una actuación superficial como de dos cuerpos.

La bola de Al_2O_3 en la figura 67.a muestran el daño de la superficie producido por los revestimientos CoNiCrAlY ensayados a 350°C y en la figura 67.b , imagen de retrodispersión, muestra adherencia del recubrimiento en la bola después de la prueba de alta temperatura, sugiriendo desgaste por abrasión de residuos de desgaste adheridos a la bola.

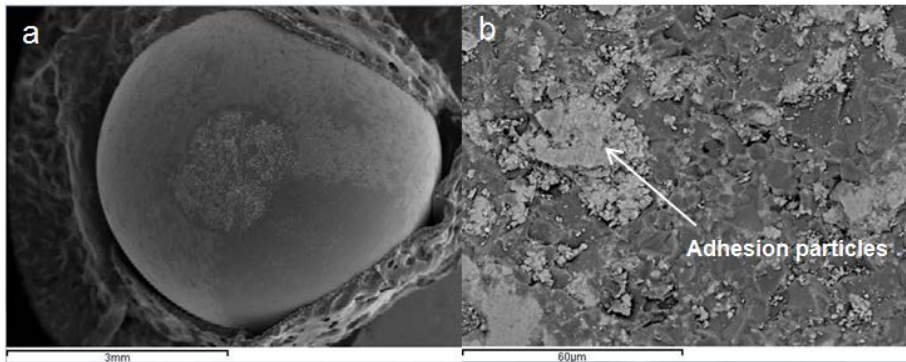


Figure 63, SEM microscope (20KV BSE mode) ball after high temperature test on CoNiCrAlY; (a) Ball damage x20; (b) Ball damage x1000.

La tasa de desgaste obtenida en otros trabajos mediante la técnica de *Laser cladding*, obtenida por Pereira et al. 2015, figura 62, muestran la misma tendencia de de tasa de desgaste obtenidas en este trabajo. La elevada tasa de desgaste presente en el CoNiCrAlY es similar a los resultados obtenidos por S. Li et al, 1998, obtiene para el CoNiCrAlY la tasa más alta de desgaste de los diferentes materiales empleados, creada por la porosidad presente, y residuos de desgaste obtenidos debidos al desprendimiento de partículas, como hemos encontrado en este trabajo.

Tabla 13, Resumen de la tase de desgaste obtenida HVOF y Laser cladding Pereira J. et al 2015.

| Temperature (°C) | Tasa de desgaste media ($10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) | | | | | |
|------------------|---|----------|-----------|----------|----------|----------|
| | CoNiCrAlY | | NiCoCrAlY | | AISI 304 | |
| | HVOF | Laser C. | HVOF | Laser C. | HVOF | Laser C. |
| 20 | 13,45 | 4,73 | 2,57 | 1,63 | 5,64 | 6,89 |
| 350 | 1,60 | -- | 1,15 | -- | 0,71 | -- |
| 500 | 1,11 | 1,89 | 0,61 | 0,99 | 0,31 | 1,06 |

8 Conclusiones

En conclusión, los resultados obtenidos en este trabajo, los recubrimientos *MCrAlY* aplicados mediante la técnica *HVOF*, no muestran ninguna ventaja/mejora considerable en fricción y desgaste tanto en baja como alta temperatura, frente a los resultados obtenidos en el acero inoxidable austenítico AISI 304. De los resultados obtenidos y discusiones en este trabajo, obtenemos las siguientes conclusiones específicas:

8.1 Recubrimiento obtenido

El espesor obtenido cumple con el mínimo exigido al *Centro de Proyección Térmica de la Universidad de Barcelona* de 200 μm , obteniendo 325,14 μm para el *NiCoCrAlY* y 388,81 μm para el *CoNiCrAlY*.

Los recubrimientos presentan una porosidad del 23.23% en *NiCoCrAlY* y 14,58% en *CoNiCrAlY*, valores muy elevados en comparación con los resultados conseguidos por Zhao L. et al. 2004a, donde obtienen valores de porosidad de 1 al 2%. Como punto diferenciador entre los parámetros utilizados en la proyección térmica de los materiales empleados mediante *HVOF* por Zhao L. , el *Centro de Proyección Térmica*, por CRC. Lima, encontramos el flujo total utilizado, *Standard Litres Per Minute (SLPM)*, donde el *SLPM* utilizado por Zhao L., se encuentra entre 780-980 l/min (tabla 14), mientras que en trabajos realizados en el *Centro de Proyección Térmica*, por CRC. Lima, al flujo total utilizado en la deposición térmica, *SLPM*, están alrededor de 600 l/min (tabla 15).

El recubrimiento *NiCoCrAlY*, presenta una fragmentación entre las partículas proyectadas/capas del recubrimiento, aumentando dicha fragmentación conforme se aleja del sustrato (figura 30), apreciándose por lo contrario, menor fragmentación en el límite entre el recubrimiento y el sustrato. Sin embargo, el recubrimiento *CoNiCrAlY* tiene una menor fragmentación en todo su espesor, no observándose diferencia a lo alto del mismo. Concentrando una mayor fragmentación o falta de adherencia en el límite entre el recubrimiento y el sustrato.

Ambos recubrimientos presenta infundidos y escamas en la superficie del mismo, siendo más apreciable los infundidos en el *NiCoCrAlY*.

El recubrimiento NiCoCrAlY tiene mayor dureza, 294 HV_{0.01}, frente 221 HV_{0.01} del CoNiCrAlY, ambos recubrimientos presentan un pico de dureza alrededor de 250 μm de profundidad desde la superficie. En trabajos realizados por Mahesh R.H., en aleaciones de NiCrAl aplicadas con *HVOF*, también presentan la misma tendencia de máxima dureza en medio del recubrimiento, por otro lado, los recubrimientos aplicados directamente con plasma y refusión Láser o *Laser cladding* como los realizados por Sidhu B.S., así como Pereira J., muestran una mayor dureza y estabilidad en todo el espesor.

En el recubrimiento NiCoCrAlY, se observan dos fases, γ/β , al igual que los trabajos publicados por Donachie M. 2002, la fase clara corresponde a la matriz de níquel, γ -Ni, mientras que las fases oscuras corresponden a la fase β . Mediante análisis de EDS, obtenemos que la fase γ es rica en Ni, Co y Cr, (figura 58, spectrum 1), mientras que en la fase β es rica en Ni, Al y Y. (figura 58, spectrum 2), como se constata en trabajos realizados por Hemker K.J. et al. 2009. La identificación de las principales fases en el recubrimiento NiCoCrAlY mediante difracción de rayos X, muestra una fase gamma níquel (ccc) y la fase beta NiAl (cc).

El recubrimiento CoNiCrAlY también presenta dos fases γ/β , la fase clara corresponde a γ , mientras que las fases oscuras corresponden a la fase β , acentuando la gran cantidad de fase β que se puede observar. A través de análisis de EDS, identificamos una fase γ rica en Ni y Cr, (figura 60, spectrum 1), mientras que en la fase β , fase oscura predominante, rica en Ni y Al. (figura 60, spectrum 2). La identificación de las principales fases en el recubrimiento CoNiCrAlY mediante difracción de rayos X, han revelado la fase gamma níquel (ccc) y la fase beta NiAl (cc).

El trabajo de doctorado realizado por Pereira J., en el recubrimiento CoNiCrAlY mediante *Laser cladding* obtiene una fase β , estrecha y pequeña en comparación a la obtenida en este trabajo por *HVOF*, como se puede observar en la figura 61, propiciada por la relación de velocidad de solidificación y el gradiente de temperatura alcanzada.

8.2 Fricción y desgaste

Para temperatura ambiente (20°C) el recubrimiento NiCoCrAlY tiene mayor coeficiente de fricción frente al CoNiCrAlY. Sin embargo, a alta temperatura (500°C) el coeficiente de fricción del CoNiCrAlY es mayor que el NiCoCrAlY.

Los ensayos realizados muestran un aumento del coeficiente de fricción conforme aumenta la temperatura del ensayo hasta alrededor de 350°C, tanto para el NiCoCrAlY, CoNiCrAlY y el acero inoxidable AISI 304. A partir de 350°C, el CoNiCrAlY y el acero inoxidable AISI 304 siguen esta tendencia a incrementar el coeficiente de fricción conforme aumenta la temperatura hasta 500°C, debido a la generación de óxidos duros en la capa intermedia entre la superficie de contacto y la bola, obteniendo una tendencia lineal del coeficiente de fricción frente a la temperatura, no siendo así el caso del NiCoCrAlY, debido al cambio de tendencia en 350°C a disminuir el coeficiente de fricción conforme aumenta la temperatura del ensayo, al igual que muestra el trabajo de Pereira J. Este cambio de tendencia se debe a la creación de una capa de óxidos de níquel tipo esmalte, alisada, entre la superficie de contacto y la bola que hacen disminuir el coeficiente de fricción.

Por otro lado, en el recubrimiento CoNiCrAlY presenta una tasa de desgaste mayor que la NiCoCrAlY, a temperatura ambiente (20°C), reduciéndose la diferencia a alta temperatura (500°C). Conforme incrementa la temperatura, des de 20°C hasta 500°C, se reduce la tasa de desgaste, al igual que en el acero inoxidable AISI 304. La tasa de desgaste CoNiCrAlY, a temperatura ambiente (20°C), es cinco veces superior al NiCoCrAlY y dos veces al acero inoxidable AISI 304. Esta elevada tasa de desgaste obtenida por el CoNiCrAlY a temperatura ambiente, puede explicarse por el desprendimiento de las partículas proyectadas, al no estar bien ancladas, unas sobre otras, (figura 66.a). Además, tras el ensayo, se observa en la sección transversal de las pistas una compactación y deformación plástica del recubrimiento (figura 66.c), como consecuencia a los límites fragmentados, escamas y poros presentes en el recubrimiento, aumentando el volumen de la pista creada tras el ensayo.

La tasa de desgaste obtenida a temperatura intermedia (350°C) en los recubrimientos y en el acero inoxidable AISI 304, es baja respecto a la obtenida a temperatura ambiente (20°C). Así mismo, la reducción de la tasa de desgaste a

alta temperatura (500°C) baja a la mitad para el NiCoCrAlY y el acero inoxidable AISI 304 comparada con las obtenidas a temperatura intermedia (350°C).

Como indica Stott FH., la capa de óxido formada durante el deslizamiento del ensayo de desgaste y la oxidación a alta temperatura, es la causante de la reducción de las tasas de desgaste específica. Tanto los recubrimientos como el sustrato a altas temperaturas son termodinámicamente inestables en el aire y reaccionan con el oxígeno para formar óxidos metálicos. Además, en el trabajo realizado por Jiang J., se describe como uno de los causantes de la bajada de la tasa de desgaste, el efecto que provocan una mezcla de partículas de óxido y partículas metálicas parcialmente oxidadas, de tamaño suficientemente fino, que se compactan en ranuras/porosidades/etc.. y forman capas estables durante el deslizamiento entre el recubrimiento y la bola a alta temperatura.

La tasa de desgaste obtenida en otros trabajos para los mismos materiales mediante la técnica de deposición térmica *Laser cladding* (Pereira J. et al 2015), muestra la misma tendencia de reducción de la tasa de desgaste obtenidas en este trabajo. Conforme se incrementa la temperatura. S. Li, obtiene para el CoNiCrAlY la tasa más alta de desgaste de los diferentes materiales empleados, atribuyendo la elevada tasa de desgaste a la porosidad presente, y residuos de desgaste obtenidos debido a los desprendimientos de partículas, como hemos encontrado en este trabajo (S. Li et al 1998).

9 Bibliografía

Al-Anazi D., M.S.J. Hashmia, B.S. Yilbas, 2006. Three-point bend testing of HVOF AMDRY 9954 coating on Ti-6Al-4V alloy, Journal of Alloys and Compounds vol. 174, pp. 204-210, ISSN 0924-0136.

ASTM E290-14, 2014: Standard test methods for bend testing of material for ductility. West conshokocken, PA, USA.

ASTM E855-08, 2013: Standard test methods for bend testing of metallic flat materials for spring applications involving static loading. West conshokocken, PA, USA.

ASTM G99-05, 2010: Standard test method for wear testing with a pin-on-disc apparatus. West conshokocken, PA, USA.

BOYCE MP. 2012, Gas turbine engineering handbook. Butterwoeth-Heinemann ISBN 9780123838421

Bhushan B. 2013, Principles and Application of Tribology. Wiley ISBN 9781118403013.

C.R.C. Lima, J.M. Guilemany b, 2007. Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats, Surface & Coatings Technology vol. 201, pp. 4694-4701, ISSN 0257-8972.

Centro sviluppo materiali TB web, <http://c-s-m.it/>

Chen W.R., X. Wua, B.R. Marple b, D.R. Nagy, P.C. Patnaik, 2008. TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats, Surface & Coatings Technology vol. 202, pp. 2677-2683, ISSN 0257-8972.

Dey G.K. 2003, Physical metallurgy of nickel aluminides. Sadhana, 02/01, vol 28, no. 1-2 pp. 247-267, ISSN 0256-2499.

Donachie M. And Donachie S., 2002. Superalloys: A technical Guide. 2ed ed. USA ASM international

Hemker K.J., B.G. Mendis, C. Eberl, 2007. Characterization of NiCrAlY coatings for high strength, high conductivity GRCo-84 copper alloy, *Acta Materialia* vol. 55, pp. 5103-5113, ISSN 1359-6454.

Hemker K.J., B.G. Mendis, C. Eberl, 2009. Characterizing the microstructure and mechanical behavior of a two-phase NiCoCrAlY bond coat for thermal barrier systems, *Materials Science & Engineering vol. A*, pp. 727-730, ISSN 0921-5093.

Holmberg, K., Ronkainen H., Laukkanen A., and Wallin K., 2007. Friction and wear of coated surfaces-Scales, modelling and simulation of tribomechanism, *Surface and Coating Technology*, 12/15, vol 202. 4-7, pp. 1034-1049, ISSN 0257-8972.

Hua M., Xicheng Wei, Jian Li, 2008. Friction and wear behavior of SUS 204 SS against Al₃O₂. *Wear* vol. 265, pp. 799-810, ISSN 0043-1648.

Jaramillo H.E., N. Alba, G. Terán, B. Villamil, 2007. Estado del comportamiento a la corrosión y el desgaste de recubrimientos en bicaps de W/WC crecidas en el acero AISI 304. *El hombre y la máquina*, núm, 28, pp 88-97, ISSN 0121-0777.

Jiang J., Stott F.H., and Stack M.M., 2004. A generic model for dry sliding wear of metals at elevated temperatures, *Wear*, 5, vol. 256, no. 9-10, pp. 973-985, ISSN 0043-1648.

Kwok, C.T. et al, 2011, effect of Laser surface melting on intergranular corrosion behaviour of aged austenitic and duplex stainless steel, *Corrosion science*, 4, vol. 53, no 4, pp 1581-1591, ISSN 0010-938X.

Lancaster JK., 1967, The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films. *Wear*, 0, vol. 10, no. 2, pp. 103-117, ISSN 0043-1648.

Li S., C. Langlade, S. Fayeulle, D. Trkheux, 1998. Influence of the microstructure of plasma deposited *MCrAlY* coatings on their tribological behaviour, *Surface & Coatings Technology* vol. 100-101, pp. 7-11, ISSN 0257-8972.

Mahesh R.H., R. Jayaganthan, S. Prakash, 2009. Microstructural characteristics and mechanical properties of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys., *Journal of Alloys and Compounds* vol. 468, pp. 392-405, ISSN 0925-8388.

Nationalalloysolutions web, <http://nationalalloysolutions.com/thermal-spray-technologies/hvof/>

Patterson T., A. Leon, B. Jayaraj 1, J. Liu 2, Y.H. Sohn, 2008. Thermal cyclic lifetime and oxidation behavior of air plasma sprayed CoNiCrAlY bond coats for thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology* vol. 203, pp. 437-441, ISSN 0257-8972.

Pereira J. Desarrollo y caracterización de recubrimientos *MCrAlY* obtenidos mediante técnicas láser para aplicaciones de barrera térmica en aceros inoxidables, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2015.

Pereira J., J. Zambrano, M. Licausi, M. Tobar, V. Amigó, 2015. Tribology and high temperature friction wear behavior of *MCrAlY* laser cladding coatings on stainless steel, *Wear* vol. 330-331, pp. 280-287, ISSN 0043-1648.

Rajasekaran B., G. Mauer, and R. Vaßen, 2007. Enhanced characteristics of HVOF-sprayed *MCrAlY* bond coats for TBC applications. vol. *JTTEE5* 20, pp. 1209-1216, ASM 1059-9630

Reza Bateni M., J.A. Szpunar a,1, X. Wangb,2, D.Y. Li b,2, 2006. Wear and corrosion wear of medium carbon steel and 304 stainless steel, *Wear* vol. 260, pp. 116-122, ISSN 0043-1648.

Sidhu B.S., D. Puri, S. Prakash, 2004. Characterisations of plasma sprayed and laser remelted NiCrAlY bondcoats and Ni3Al coatings on boiler tube steels, *Materials Science & Engineering* vol. A368, pp. 149-158, ISSN 0921-5093.

Stott F.H., High-temperature sliding wear of metals, *Tribology International*, 8, vol. 35, no. 8, pp. 489-495, ISSN 0301-679X.

Stott F.H., The role of oxidation in the wear of alloys, *Tribology International*, 1, vol. 35, no. 1-3, pp. 61-71, ISSN 0301-679X.

Substech web,
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermal_barrier_coatings&s=tb

Sulzer M., 2012a, An introduction to thermal spray. 3rd ed Germany. Sulzer Metco

Sulzer M., 2012b. Thermal Spray Materials Guide, page 10 and 11.

Williams Jonh A., 2005. Wear and wear particles-some fundamentals, Tribology International, 10 vol. 38, no. 10, pp. 863-870, ISSN 0301-679X.

Zhao L., M. Parco, E. Lugscheider, 2004, Wear behaviour of Al₂O₃ dispersion strengthened MCrAlY coating, Surface and coating technology vol. 184 , pp. 298-306, ISSN 0257-8972

Zhao L., M. Parco, E. Lugscheider, 2004. High velocity oxy-fuel thermal spraying on NiCoCrAlY alloy, Surface & Coatings Technology vol. 179, pp. 272-278, ISSN 0257-8972.

10 Publicaciones en revistas y participaciones en congresos derivado del trabajo fin de máster.

Participación en congresos,

Juan V. Miguel, Juan C. Pereira, Jenny C. Zambrano C. And Vicente Amigó B.

Wear and high temperatura wear on MCrAlY HVOF coatings

Ibertrib 2015: VII Iberian Conference on Tribology, 18-19 June 2015, Cartagena, Spain.

Modalidad: Ponencia Oral.

