

# Influencia de los elementos reactivos en el deterioro mecánico por desgaste y a alta temperatura de recubrimientos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiCrAlY}$ obtenidos por proyección térmica

K. Habib, I. Cervera González, M. Damra

Dpto. de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño. Universidad Jaume I  
razzaq@esid.uji.es

---

*En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento frente a oxidación a alta temperatura y al desgaste abrasivo de recubrimientos metal-cerámica (cermet) usando una capa de anclaje Ni-Al.*

*La resistencia a oxidación de los mismos se ha analizado mediante una termobalanza TGA, mientras que se ha utilizado un tribómetro pin-on-disk para evaluar la resistencia a desgaste. Los recubrimientos se han depositado sobre un acero inoxidable AISI 304 utilizando la técnica de proyección llama (OF)*

*Para el estudio de la composición superficial de la capa cerámica y la sección transversal del sistema multicapa se han utilizado las técnicas SEM, EDX, XRD antes y después del proceso de oxidación.*

*La adición de elementos reactivos en recubrimientos obtenidos por proyección térmica modifica su comportamiento a oxidación a alta temperatura, particularmente en cuanto a la distribución de las fases formadas, con incidencia también en la resistencia al desgaste abrasivo.*

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos alúmina/titania son excelentes candidatos para aplicaciones contra el desgaste y la abrasión, así mismo tienen excelente resistencia a corrosión tanto galvánica como a altas temperaturas. Tales recubrimientos encuentran aplicaciones en manguitos protectores de ejes, fundas de termopares, aislantes eléctricos, ejes de bombas, etc. y allí donde haya que combinar alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de rozamiento y elevadas temperaturas de servicio. El contenido en titania determina el grado de porosidad de los recubrimientos obtenidos, siendo éste inverso a la resistencia a corrosión a alta temperatura [1,2]. Para minimizar dicho efecto se ha modificado la composición de la aleación base, sustituyendo la titania por una superaleación tipo MCrAlY (M = Ni y/o Co) para evaluar su resistencia a alta temperatura y al desgaste abrasivo.

Los procesos de proyección térmica comúnmente usados para proyectar recubrimientos  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  son spray llama (OF), plasma al aire (PSA) y oxifuel de alta velocidad (HVOF). La técnica de proyección de alúmina/titania por spray llama (OF) posee la ventaja de ser más económica, fácil manejo y mayor adaptabilidad a los procesos de fabricación en series cortas o de recuperación de piezas desgastadas [3].

La adición de elementos reactivos ha demostrado la mejora de propiedades de los recubrimientos; en este trabajo se ha investigado la influencia del Ce, Ta y Hf, incidiendo en las posibles mejoras respecto a la composición inicial, sin elementos reactivos, usando la técnica de OF en condiciones optimizadas de trabajo. Se ha determinado la resistencia a oxidación a alta temperatura, la resistencia a la abrasión frente a SiC y la microdureza.

La resistencia a la abrasión se ha medido experimentalmente y se ha relacionado con la dureza.

Se ha utilizado como material base acero inoxidable austenítico AISI 304. Este material reúne buena resistencia mecánica y a corrosión a altas temperaturas, pero necesita protección para evitar la degradación por desgaste o a temperaturas superiores a 750° C.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Recubrimientos resistentes a alta temperatura

El sistema estudiado consta de un sustrato metálico de acero inoxidable AISI 304, un primer recubrimiento que actúa como capa de enganche para el recubrimiento final y el recubrimiento de acabado.

La capa de enganche, Rototec 51000, de Castolin Eutectic, es un polvo comercial de tamaño de partículas entre 40/100  $\mu\text{m}$  y composición 75% Ni; 25% Al en peso, y se utiliza como capa intermedia entre sustratos de base férrea, base cobre y base aluminio, y aleaciones de acabado base hierro, base cobre, base níquel y aleaciones cerámicas.

Los cuatro recubrimientos de acabado están basados en el sistema alúmina/superalación ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SA}$ ), en proporción de 60% en peso de alúmina y 40% superaleación. El primero de los recubrimientos está formulado en base a este sistema exclusivamente, conteniendo los otros tres adiciones de diferentes elementos reactivos: Ce, Ta y Hf respectivamente, con una proporción de 0.05% en peso. La alúmina ha sido fabricada por Praxair, con tamaño de partículas de 45  $\mu\text{m}$  (-325 mesh), la superaleación utilizada es del tipo Ni22Cr10Al1Y, fabricada también por Praxair y con el mismo tamaño de partículas, mientras que los elementos reactivos, fabricados todos ellos por Aldrich, presentan las siguientes características: Ce 99.9% (en disolución alcohólica), tamaño de partículas 420  $\mu\text{m}$  (-40 mesh); Ta 99.9% (en forma de polvo), tamaño de partículas 45  $\mu\text{m}$  (-325 mesh) y Hf 99.5% (en disolución alcohólica), tamaño de partículas 45  $\mu\text{m}$  (-325 mesh).

Las probetas utilizadas de acero inoxidable con unas dimensiones de 20x10x1.2 mm, fueron preparadas superficialmente por chorreado con abrasivo corindón angular (500/700  $\mu\text{m}$ ) a una presión de aire de 6 Kg/cm<sup>2</sup> durante 1 minuto y posteriormente limpiadas con acetona mediante ultrasonidos.

Los recubrimientos fueron depositados con un soplete spray llama CDS-800 de Castolin Eutectic, en condiciones optimizadas de trabajo, tabla 1.

Muestra	Velocidad pistola (mm/s)	Aleación proyectada	Nº de pasadas de proyección	Distancia de proyección (mm)	Presión de aire (bar)	Espesor del recubrimiento ( $\mu\text{m}$ )
60/40	67.5		6	130	3	407
60/40 + Ce	67.5		6	130	3	379
60/40 + Ta	67.5		6	130	3	398
60/40 + Hf	67.5		6	130	3	412
Capa de enganche	67.5	Rototec 51000	1	150	1.5	110

Tabla 1. Parámetros de proyección térmica

Para obtener una superficie regular, las muestras proyectadas térmicamente fueron desbastadas y pulidas con pasta de diamante de granulometrías 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$  respectivamente, una vez limpiadas con acetona y ultrasonidos.

Posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico en un horno de mufla [4], tras lo que se realizó el ensayo de resistencia a oxidación a alta temperatura. En dicho ensayo se calentaron las muestras en una termobalanza TGA 92-16 (Setaram) en aire sintético a un bar de presión, desde la temperatura ambiente hasta 850° C a 40° K·min<sup>-1</sup>, manteniéndolas durante 50 horas a esta temperatura y luego enfriadas hasta temperatura ambiente a la misma velocidad.

## 2.2. Recubrimientos resistentes a desgaste

Para evaluar la resistencia a desgaste de los recubrimientos se prepararon muestras para las cuatro composiciones analizadas en el apartado anterior. Dichas muestras constaban de un cilindro de acero inoxidable AISI 304 de 21 mm de longitud y 8 mm de diámetro, sobre el que se proyectó la capa de enganche (Rototec 51000, Castolín Eutectic) y posteriormente cada uno de los cuatro recubrimientos anteriormente citados.

Los ensayos de desgaste se realizaron mediante un tribómetro multiaxial en modelo *pin on disk* TE79/P de Plint & Partners a temperatura y humedad ambiente. Los pins de acero inoxidable recubiertos se ensayaron bajo una carga de 1N contra discos de abrasivos metalográficos de SiC P 1200 de Buehler (100 µm), a una velocidad de 30 rpm.

Se efectuaron tres recorridos de 9 m cada uno sobre los discos abrasivos, que fueron renovados en cada uno de ellos con la finalidad de encontrar el abrasivo fresco durante la distancia de deslizamiento. La pérdida de material fue determinada pesando las muestras antes y después de cada cambio de disco abrasivo (9, 18 y 27 metros), después de una limpieza con ultrasonidos. El desgaste abrasivo en mg/N·m se ha definido como la cantidad de material arrancada dividida entre la carga sobre la muestra y la distancia de deslizamiento. La inversa del desgaste abrasivo se define como la resistencia al desgaste abrasivo.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Termogravimetría

La representación gráfica de  $\Delta W/S$  frente al tiempo tiene forma logarítmica en todos los casos, tal y como se muestra en la figura 1, siguiendo la siguiente ley:

$$\Delta W/S = K_L \cdot \log t \quad (1)$$

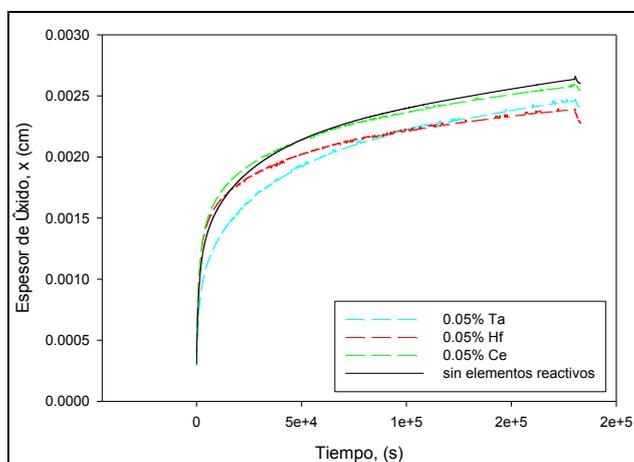


Figura 1. Curvas de oxidación isotérmica, 850° C, 50 horas

La tabla 2 muestra los resultados de TGA y la aproximación matemática a los datos experimentales.

Material	$\Delta W/S$ (mg/mm <sup>2</sup> )	$K_L$ (gr)/(cm)·(s)
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA	2,428	3,519·10 <sup>-4</sup>
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ce	2,303	3,090·10 <sup>-4</sup>
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ta	2,228	3,715·10 <sup>-4</sup>
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Hf	2,082	2.670·10 <sup>-4</sup>

Tabla 2. Constante logarítmica de oxidación isotérmica, 850° C, 50 horas

Se observa que el recubrimiento que tiene un mejor comportamiento a esta temperatura es el que contiene Hf, ya que presenta una menor tendencia a la oxidación a alta temperatura, como puede deducirse también del valor de la constante  $K_L$ .

El recubrimiento con adición de Ce también mejora la resistencia a alta temperatura respecto del que no contiene elementos reactivos, pudiéndose observar una menor pendiente de la curva de oxidación correspondiente. También se ha podido comprobar que el Ta afecta negativamente a esta propiedad, acelerando el proceso de oxidación del recubrimiento.

Para analizar el comportamiento de estos materiales frente a oxidación a alta temperatura, así como a desgaste abrasivo se estudiaron las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), correspondientes a la sección transversal de los cuatro recubrimientos. Así mismo se ha estudiado la distribución elemental de los mismos por *mapping*.

En todos los casos se muestran dos zonas claramente diferenciadas. La composición de las fases formadas se determinó mediante EDX.

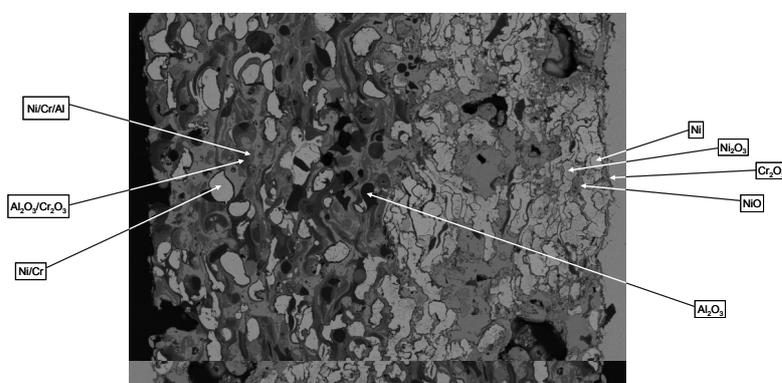


Figura 2. Micrografía SEM 60/40 alúmina/superalación

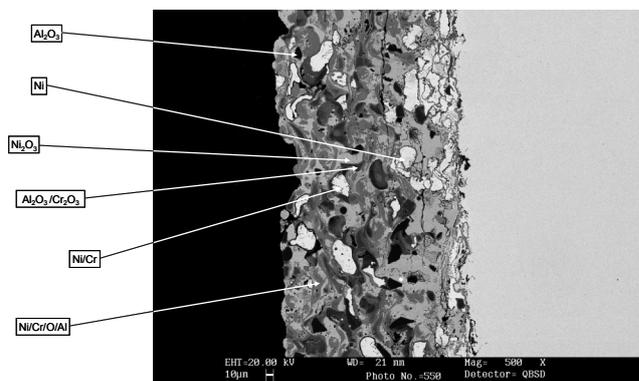


Figura 3. Micrografía SEM 60/40 alúmina/superalación + 0.05% Ta

Tanto el recubrimiento compuesto por  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SA}$  en proporción en peso 60/40 y sin elementos reactivos (figura 2), como el que contiene Ta (figura 3) presentan una mayor tasa de oxidación isotérmica que los recubrimientos con Ce y Hf. Dicho comportamiento se refleja en las micrografías de sección transversal y el microanálisis por EDX, que muestran una mayor formación de óxidos de níquel ( $\text{NiO}$  y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) en la superficie del recubrimiento, así como un menor contenido en óxidos protectores  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  especialmente. Los resultados del *mapping* (figuras 4 y 5) corroboran esta afirmación, observándose poca concentración de Cr y Al en la zona exterior [5].

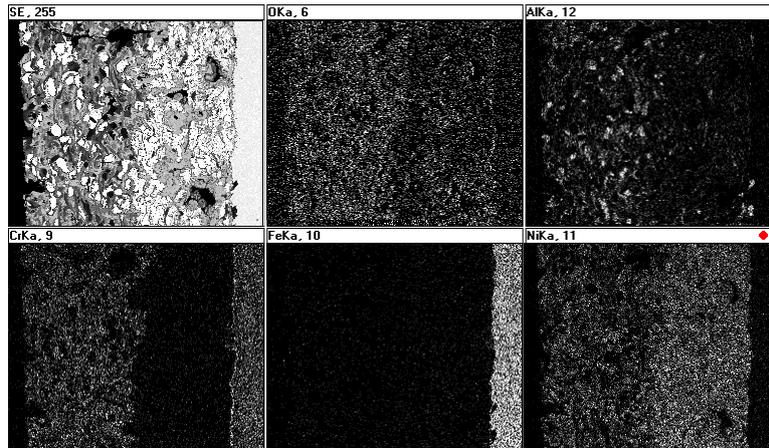


Figura 4. Mapping 60/40 superaleación / alúmina

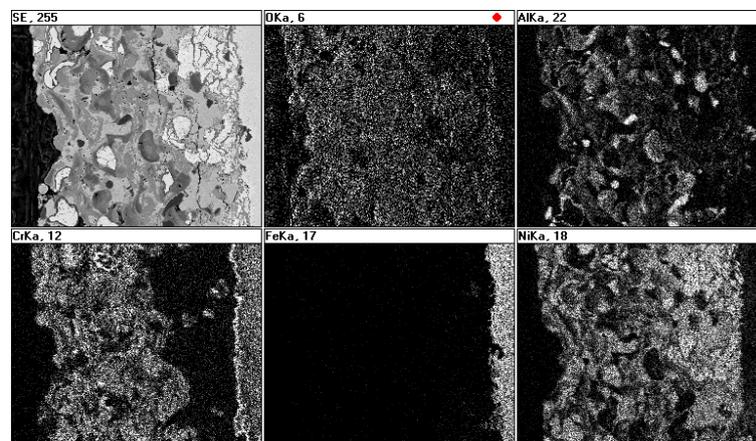


Figura 5. Mapping 60/40 alúmina/superalleación + 0.05% Ta

Como se ha dicho antes, el recubrimiento dopado con Hf ha demostrado el mejor comportamiento a oxidación a alta temperatura debido a un bajo contenido en compuestos de Ni y a la mayor formación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su superficie, figura 6. Hay que destacar en los resultados de mapping la gran cantidad de Cr en la parte externa del recubrimiento, concentrándose en esta zona, actuando como barrera para impedir la difusión del oxígeno, fig 7.

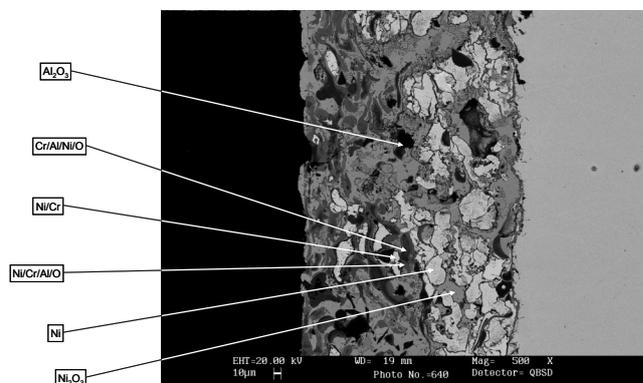


Figura 6. Micrografía SEM 60/40 alúmina/ superaleación + 0.05% Hf

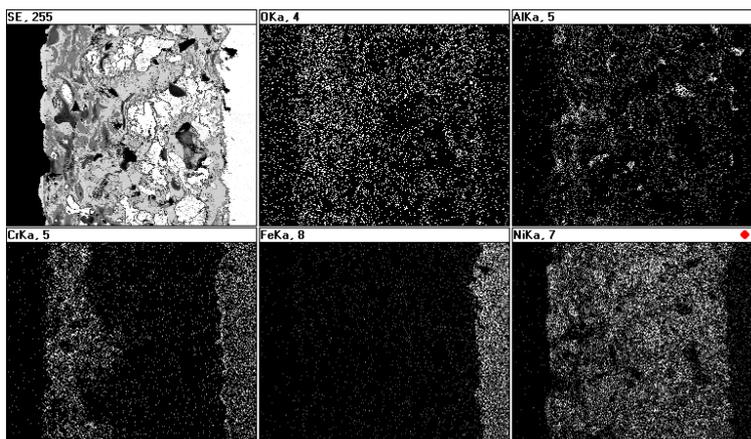


Figura 7. Mapping 60/40 alúmina/superalación + 0.05% Hf

El recubrimiento con Ce tiene un comportamiento intermedio entre los anteriores, en tanto que se forman óxidos protectores como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y fundamentalmente el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero no tan concentrados en superficie como en el caso de los recubrimientos con Hf.

### 3.2. Estudio tribológico y de microdureza

En la figura 8 se muestran los resultados de pérdida de masa de los recubrimientos frente a la distancia recorrida durante el desgaste abrasivo.

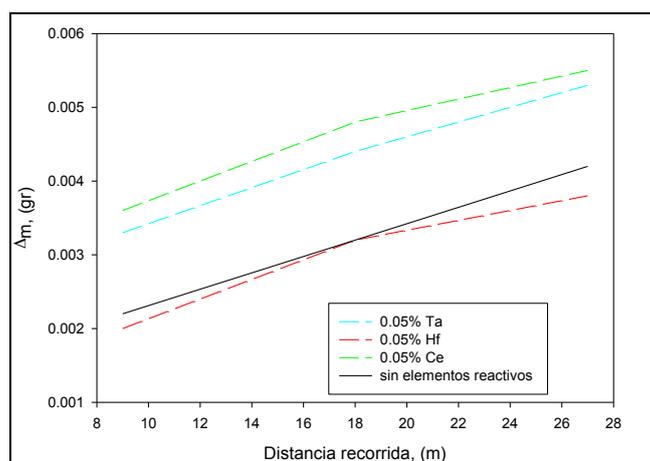


Figura 8. Masa perdida en función de la distancia de recorrido de los recubrimientos

Conjuntamente con los resultados mostrados en la tabla 3 se puede deducir que los recubrimientos con adición de Ce y Hf mejoran el comportamiento tribológico de la aleación original en un 5 y 10% respectivamente. La presencia de fases de gran dureza,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ha sido corroborada por los resultados de microdureza superficial, tabla 3, así como una menor tasa de desgaste, tabla 4. Pese a que la pérdida de masa total para el recubrimiento con Ce es la mayor de todos, esta tendencia se amortigua en mayor medida que el que no contiene elementos reactivos y el que contiene Ta.

De esta forma, la dureza superficial obtenida para ambos resulta menor que para los recubrimientos con Ce y Hf, tal y como puede verse en la tabla 4. En relación directa con la dureza se ha observado una mayor tendencia al desgaste abrasivo, determinada por la pendiente de la recta de ajuste entre la pérdida de masa y la distancia recorrida durante el ensayo *pin on disk*.

Material	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Media (HV/300/10)
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA	753	755	768	752	757
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ce	818	920	855	797	847
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ta	886	673	655	866	770
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Hf	868	967	1169	1093	1024

Tabla 3. Resultados de microdureza Vickers, carga 300 gr. tiempo 10 s

Material	Pérdida de masa (gr)	Resistencia al desgaste (gr <sup>-1</sup> )	Pendiente
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA	0.0042	238.10	1.00E-03
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ce	0.0055	181.82	9.50E-03
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ta	0.0053	188.68	1.00E-03
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Hf	0.0038	263.16	9.00E-03

Tabla 4. Pendiente para el ajuste lineal de la pérdida de masa durante el desgaste abrasivo

El estudio tribológico y de microdurezas se puede completar mediante el cálculo del volumen de material eliminado durante el desgaste abrasivo en cada recubrimiento utilizando la siguiente expresión.

$$V = K_a \cdot \frac{W}{H} \cdot L \quad (2)$$

Expresión que nos permite relacionar el volumen eliminado durante el desgaste con la carga aplicada (W), la dureza del recubrimiento (H) y la distancia de rodadura (L), tabla 5.

Distancia deslizada (m)	60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA	60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ce	60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ta	60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Hf
0	0	0	0	0
9	0.012	0.011	0.011	0.009
18	0.024	0.021	0.022	0.018
27	0.036	0.032	0.033	0.026
TOTAL	0.071	0.064	0.067	0.053

Tabla 5. Volumen [cm<sup>3</sup>] de recubrimiento eliminado durante el desgaste

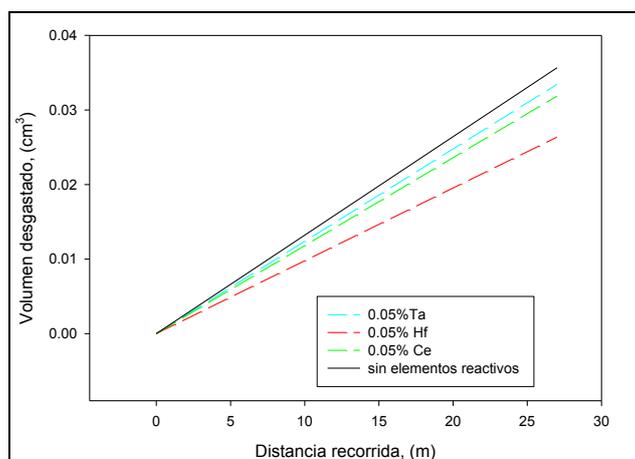


Figura 9. Volumen de recubrimiento eliminado durante el desgaste

<b>Material</b>	<b>Pendiente</b>
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA	1.19E-02
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ce	1.06E-02
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Ta	1.11E-02
60/40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SA + 0.05% Hf	8.80E-03

Tabla 6. Pendiente de las rectas de desgaste volumétrico

#### 4. CONCLUSIONES

La adición de elementos reactivos en recubrimientos obtenidos por proyección térmica modifica su comportamiento a oxidación a alta temperatura, particularmente en cuanto a la distribución de las fases formadas, con incidencia también en la resistencia al desgaste abrasivo.

El comportamiento tribológico, determinado por la mayor o menor tendencia a la pérdida de material durante el desgaste está relacionado con la aparición de fases de alta dureza (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la superficie del recubrimiento. Se ha comprobado que la adición de Ce y especialmente Hf en cantidades adecuadas favorece la formación de dichas fases, mientras que otros elementos reactivos tienen una incidencia muy baja o incluso negativa.

La necesidad de utilizar una capa de enganche para facilitar el anclaje entre el sustrato metálico y el recubrimiento de matriz cerámica provoca la difusión de sus elementos constitutivos y su posterior oxidación durante los procesos a alta temperatura, lo que modifica su comportamiento termogravimétrico y frente al desgaste abrasivo.

#### 5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] K. Habib. *Comparison of flame sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior*, Surface & Coatings Technology, 201 (2006), 1436-1443.
- [2] K. Habib. *Oxidación a 1123K de sistemas multicapa AISI 304/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> depositados mediante proyección por llama*, Revista de Metalurgia, 47 (2011), 126-137.
- [3] J. Saura. *Propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos alumina/titania proyectados por oxifuel (spray llama)*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 47 (2008), 7-12.
- [4] I.Cervera, *Desarrollo y optimización de de recubrimientos de superaleaciones con adición de cargas cerámicas y elementos reactivos obtenidos por proyección térmica para aplicaciones de resistencia a oxidación a alta temperatura y al desgaste*, Tesis Doctoral, Univ. Jaume I, Castellón, (2011).
- [5] K. Habib. *Breakdown and evolution of the protective oxide scales of AISI 304 and AISI 316 stainless steels under high-temperature oxidation*, International Journal of Corrosion, 2011 (2011), 10.