

RECUBRIMIENTOS MULTICAPA OBTENIDOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA HVOF

J.A. Picas¹, A. Forn¹, S. Menargues¹, G. Matthäus²

¹ Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad Politécnica de Cataluña, 08800 Vilanova i la Geltrú, España.

² Thermico GmbH&Co.KG. D-44577Castrop-Rauxel, Alemania

Resumen. Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica HVOF se emplean en la industria aeronáutica y aeroespacial y cada vez son más numerosas sus aplicaciones en la industria del automóvil. La creciente demanda de la industria de disponer de recubrimientos de mejor calidad y un menor coste, comporta el desarrollo de nuevos recubrimientos con menor rugosidad superficial y mejor adherencia sobre los sustratos. El objetivo de este trabajo es investigar las características de los recubrimientos de CrC75-NiCr25 depositados sobre sustratos de acero, mediante la proyección HVOF de polvos de diferentes granulometrías. Con la finalidad de mejorar la adherencia de estos recubrimientos se han empleado recubrimientos intermedios de WC86-Co10-Cr4. La microestructura de los recubrimientos se ha analizado por microscopía óptica y electrónica (SEM). Las propiedades mecánicas de los recubrimientos se han determinado mediante ensayos de ultra-microdureza y las características tribológicas mediante ensayos Pin on Disc. El estudio de adherencia se ha realizado mediante ensayos de tracción adhesiva de acuerdo con la norma EN 582.

Abstract. The HVOF coatings are used in aeronautical and aerospace industries and their applications at the automotive industry become every time higher. The increasing demand of the industry for high quality coatings with low cost led to development of new coatings with lower surface roughness and better adherence on the substrates. The objective of this work is to investigate the characteristics of CrC75-NiCr25 coatings obtained by high-velocity oxy-fuel system from three agglomerated feedstock powders with various powder size distributions. In order to improve the coating adherence a WC86-Co10-Cr4 bond coat has been used. The coating microstructures were characterised by optical and SEM microscopy. The ultra-microindentation technique was applied to measure mechanical properties of the coatings. Experiments using a tribometer (pin on disc configuration) have been performed to evaluate the tribological properties of the different coatings. The coating adherence was measured by adhesive tensile tests according the standard EN 582

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de CrC-NiCr Y WC-Co obtenidos por proyección térmica HVOF se están empleando para mejorar la resistencia al desgaste y disminuir el coeficiente de fricción entre diferentes componentes en la industria de aeronáutica y automoción [1, 2]. En general los recubrimientos basados en el sistema WC-Co presentan una mejor dureza y resistencia al desgaste, si bien estos recubrimientos experimentan procesos de decarburización a temperaturas superiores a 450 °C, comportando la degradación de sus propiedades (descomposición del WC en W₂C, W₃C y W metálico) [3].

En contraposición, los recubrimientos basados en el sistema CrC-NiCr, si bien presentan durezas algo inferiores, muestran una mayor estabilidad de los carburos con la temperatura (superior a los 800 °C) y una mejor resistencia a la corrosión [4]. El proceso de proyección térmica HVOF es una de las mejores técnicas para la deposición de los polvos de WC-Co y CrC-NiCr, ya que la elevada velocidad y la temperatura relativamente baja empleada en este proceso, en

comparación con la proyección por plasma, provocan una menor descomposición de los carburos durante el proceso de proyección, permitiendo la obtención de recubrimientos resistentes al desgaste, con la retención de un elevado porcentaje de material de refuerzo y una muy baja porosidad [5, 6]. Sin embargo, las características de los polvos proyectados, el tipo de sistema HVOF utilizado y los parámetros de proyección afectan a la microestructura de los recubrimientos y consecuentemente sus propiedades finales [7, 8]. La morfología preferible para obtener una buena resistencia al desgaste corresponde con una fina dispersión de las partículas duras de refuerzo en una matriz dúctil. [5].

Por otra parte, los recubrimientos obtenidos por proyección térmica HVOF pueden plantearse como una alternativa, desde un punto de vista medioambiental, a los recubrimientos electrolíticos empleados actualmente en diversas aplicaciones.

El objetivo de este trabajo es investigar la influencia de las características de polvos proyectados mediante HVOF en la microestructura y propiedades finales de

los recubrimientos de CrC75-NiCr25. Así mismo, se evaluará el uso de una capa intermedia para mejorar la adherencia de estos recubrimientos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales estudiados en este trabajo han sido los recubrimientos de CrC75-(NiCr20)25 (% en peso) depositados mediante proyección térmica HVOF, sobre sustratos de acero, con un espesor aproximado de 150 μm , empleando un recubrimiento intermedio de WC86-Co10-Cr4 de aproximadamente 35 μm . Antes del proceso de deposición HVOF, la superficie de los sustratos fue chorreada con microesferas de alúmina (tamaño de las partículas entre 15 y 45 μm). En este estudio se han proyectado polvos de CrC75-NiCr25 con tres granulometrías diferentes, los cuales se han denominado con las letras A, B y C (ver Tabla 2). Los polvos tipo A corresponden con los polvos comerciales suministrados por la empresa Woka de Alemania (referencia 2075-NiCr), mientras que los polvos tipo B y C se obtuvieron a partir de un proceso de aglomeración, sinterización y trituración de los polvos comerciales (tipo A). Las condiciones exactas del proceso de preparación de los polvos son propiedad de la empresa Woka.

Para proyectar el material se empleó una pistola C-CJS con una configuración k5.2 (Thermico, Alemania). Cabe destacar que las pistolas de proyección convencionales sólo permiten proyectar polvos con granulometrías entre 30-50 μm , con lo que Termico ha desarrollado una nueva configuración que permite la proyección de polvos más finos (< 10 μm). En la Tabla 1 se indican los parámetros de proyección empleados.

Tabla 1: Parámetros de proyección del proceso HVOF

Parámetros	Valor
Combustible (Keroseno)	12 l/h
Hidrógeno	6 m ³ /h
Oxígeno	45 m ³ /h
Gas portador (N ₂)	0.8 m ³ /h
Alimentación del polvo	4 kg/h
Eficiencia de deposición	55 %
Densidad	6.6 gr/cm ³

La microestructura de los recubrimientos se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido empleando un microscopio electrónico JEOL JSM-5600.

La determinación de la microdureza y de las propiedades elasto-plásticas de los recubrimientos, se ha realizado mediante un ultra-microdurómetro Fischerscope H100, capaz de medir continuamente la fuerza aplicada y la profundidad de penetración, empleando indentador Vickers [9]. Los ensayos se han realizado con valores de carga aplicada de 100 mN, la cual se ha aplicado gradualmente en 20 etapas, con un tiempo de reposo entre dos niveles de carga de 1

segundo. Los valores medios obtenidos se han obtenido a partir de 15 indentaciones diferentes, descartándose los valores anómalos consecuencia de los defectos presentes en los recubrimientos.

La evaluación tribológica de los recubrimientos (coeficiente de fricción y velocidad de desgaste) se ha realizado empleando un tribómetro Pin-on-Disc acondicionado con una unidad de control de humedad y temperatura, de acuerdo con la norma de ensayos de desgaste ASTM G-99. Los ensayos se han efectuado con y sin lubricación (lubricante Repsol 15W40), a una velocidad lineal constante de 10 cm/s aplicando valores de carga sobre el pin de 40 N. Las condiciones ambientales se han ajustado a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 50 %. Con la finalidad de evitar el desgaste del pin, se ha empleado una bola de 6 mm de diámetro de WC-6%Co. La velocidad de desgaste se ha calculado evaluando el material eliminado durante el ensayo, mediante la medición del canal de desgaste con un rugosímetro-perfilómetro (Taylor-Hobson). Se han realizado un mínimo de tres ensayos para cada condición y material.

Los ensayos de adherencia se han realizado mediante ensayos de tracción adhesiva de acuerdo con la norma EN 582, realizándose un estudio comparativo entre los recubrimientos de CrC75-NiCr25 y los recubrimientos multicapa CrC75-NiCr25 + WC86-Co10-Cr4, con la finalidad de evaluar el efecto de la capa intermedia en la adherencia de los recubrimientos de CrC75-NiCr25. Para ello los diferentes recubrimientos se han depositado sobre cilindros de acero de 25 mm de diámetro. Cada uno de los cilindros recubiertos se ha adherido a un cilindro de acero sin recubrimiento de las mismas dimensiones empleando una resina epoxi de elevada resistencia (Ultrabond HK100). Posteriormente el conjunto de los dos cilindros se ha sometido a un ensayo de tracción hasta el desprendimiento del recubrimiento. Los ensayos se han realizado empleando una máquina de tracción Zwick modelo Z100 con una velocidad de desplazamiento de 2mm/min.

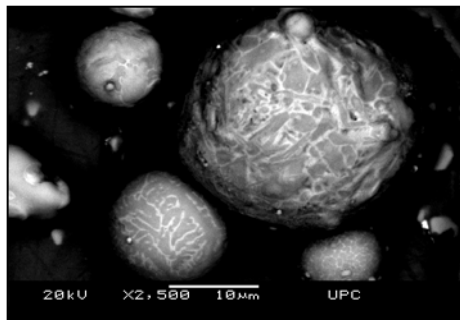
3. RESULTADOS

3.1 Morfología y microestructura de los polvos

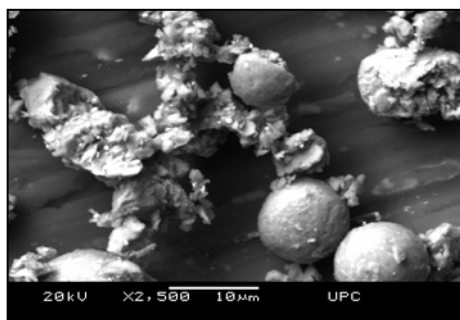
Los polvos de CrC75-NiCr25 comerciales presentaban inicialmente una morfología de partículas esféricas, la cual después del proceso de aglomeración, sinterización y trituración, se transformó en aglomerados irregulares tal como puede observarse en la Fig. 1.

El tamaño medio de los aglomerados, antes y después de la trituración, se indica en la Tabla 2. Los materiales tipo B y C presentan un 50% de los aglomerados con un tamaño inferior a las 5.2 μm y 3.8 μm respectivamente. Así mismo, la disminución del tamaño de los aglomerados durante el proceso de molienda comporta la disminución del tamaño de las partículas de refuerzo y consecuentemente la formación de una microestructura de características nanocristalinas con

carburos de tamaño inferior a una micra. En el material tipo C se puede observar que los aglomerados de menor tamaño empiezan a mostrar problemas de desunión entre la matriz y las partículas de refuerzo.



(a)



(b)

Figura 1. Diferencias morfológicas entre los polvos de CrC75-NiCr25 antes (a) y después (b) del proceso de trituración.

Tabla 2: Distribución del tamaño de los aglomerados y rugosidad superficial (Ra) de los recubrimientos HVOF

Material	Ra (µm)	Tamaño (µm)	D 5%	D 50%	D 90%
Tipo A	4.8	10 ÷ 30			
Tipo B	2.1	1.4 ÷ 14.9	<1.4	<5.2	<14.9
Tipo C	2.0	1.3 ÷ 11.6	<1.3	<3.8	<11.6

La Fig. 2 muestra una sección transversal pulida de los polvos, mostrando la microestructura interna del material.

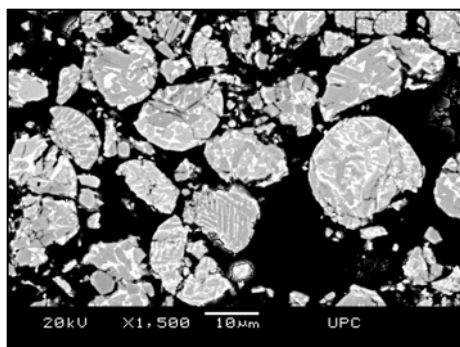


Figura 2. Microestructura de los polvos de CrC75-NiCr25.

La microestructura de los polvos de CrC75-NiCr25 está constituida por dos fases: regiones claras correspondientes a la solución sólida de níquel y cromo y regiones oscuras correspondientes con las partículas de refuerzo de CrC. Los polvos tipo A presentan cierta porosidad que desaparece en el proceso de preparación de los tipos B y C.

3.2 Microestructura de los recubrimientos

A partir de los polvos anteriores, mediante el proceso de proyección térmica HVOF, se han obtenido los correspondientes recubrimientos de CrC75-NiCr25, depositados sobre una primera capa de WC86-Co10Cr4. Esta capa de anclaje se obtuvo por la proyección HVOF de polvos de WC86-Co10Cr4, con una granulometría entre 15 y 30 µm. La Fig. 3 muestra una sección transversal del recubrimiento multicapa obtenido por la proyección de los polvos tipo B, en la que se puede observar la capa externa más oscura de CrC75-NiCr25 depositada sobre una primera capa más clara de WC86-Co10Cr4. Los espesores aproximados de ambas capas son de 150 y 35 µm, respectivamente. En las Fig. 4a y 4b puede observarse un detalle de la microestructura de las dos capas que constituyen el recubrimiento.

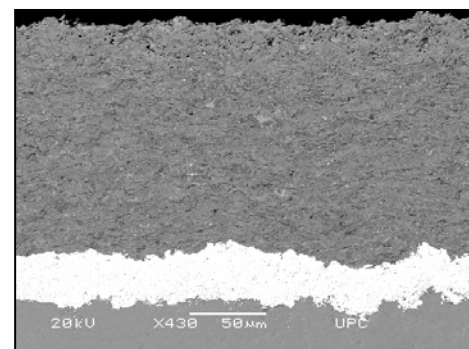
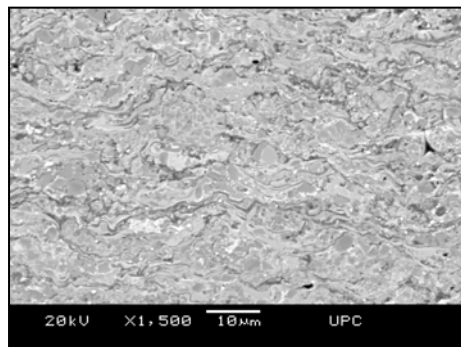


Figura 3. Sección transversal del recubrimiento multicapa obtenido por la proyección térmica HVOF.

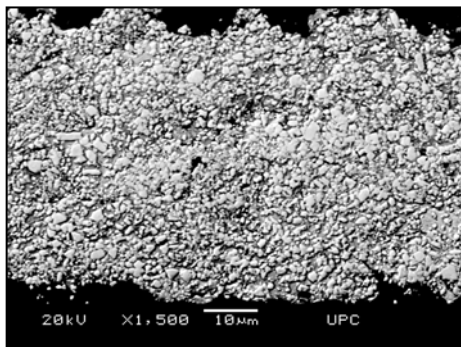
El recubrimiento de CrC75-NiCr25 presenta la típica estructura laminar, con laminas deformadas de forma paralela al sustrato. Esta estructura es característica del proceso de proyección térmica HVOF, en el cual los aglomerados son acelerados y calentados a medida que se proyectan a través de la llama creada en la pistola HVOF. Durante la proyección, la matriz metálica presente en la parte externa de los aglomerados se funde, quedando las partículas de carburo en estado sólido, con lo cual el recubrimiento crece por el sucesivo apilamiento de las gotas que colapsan y se deforman en la superficie del material, experimentando al mismo tiempo un rápido enfriamiento.

En la Tabla 2 puede observarse la relación existente entre el tamaño de los aglomerados proyectados y la rugosidad (Ra) final del recubrimiento HVOF.

La capa de de CrC75-NiCr25 presenta una microestructura densa y coherente, caracterizada por una fina dispersión de las partículas de carburo en la matriz metálica de Ni-Cr (Fig. 4a), mientras que la capa de WC86-Co10Cr4 (Fig. 4b) presenta una microestructura constituida por una fase matriz de cobalto-cromo (zonas oscuras) junto con partículas de refuerzo WC (partículas claras). Las zonas oscuras entre láminas de CrC75-NiCr25 corresponden a capas de óxido producidas durante el proceso de proyección HVOF.



(a)



(b)

Figura 4. Detalle de la microestructura de las capas de: (a) CrC75-NiCr25 y (b) WC86-Co10Cr4.

3.3 Propiedades mecánicas

Los ensayos de microdureza proporcionan valores de la carga aplicada y la profundidad de la penetración para los ciclos de carga y descarga. Los valores de microdureza calculados mediante este método [9] corresponden a los valores de dureza bajo carga (Dureza Universal, HU) y dureza después de retirar la carga aplicada (Dureza plástica, Hplas). Este método también permite determinar la recuperación elástica experimentada en el proceso de descarga así como estimar aproximadamente el módulo de cizalladura. La Tabla 3 muestra los valores medios de los ensayos realizados en una sección transversal de los recubrimientos.

La microdureza de los recubrimientos de CrC75-NiCr25 obtenidos a partir de la proyección de los polvos B y C es inferior en comparación con el recubrimiento de CrC-NiCr convencional (tipo A). Este hecho puede

justificarse por un mayor proceso de decarburización y descomposición de las partículas de carburo durante el proceso HVOF. Estos procesos están altamente relacionados con el tamaño de los aglomerados proyectados, así como con el tamaño de las partículas de refuerzo. [1, 10, 11].

El proceso de decarburización de las partículas de refuerzo normalmente se atribuye a la oxidación de carburo durante el proceso de proyección, así como, a la descomposición de las partículas y su disolución en la matriz metálica, la cual esta en fase líquida durante la proyección HVOF [1].

Los polvos tipo B y C presentan una menor tamaño, tanto de los aglomerados como de los carburos, lo cual puede favorecer un mayor proceso de decarburización y de disolución de los carburos en la matriz metálica, en comparación con el polvo tipo A. Este hecho da lugar a un menor porcentaje de partículas efectivas de refuerzo y consecuentemente los recubrimientos presentan unas menores propiedades mecánicas.

Tabla 3: Resultados de microdureza (carga aplicada: 100 mN)

	HU (Gpa)	Hplas (Gpa)	E/(1-ν ²) (Gpa)	Recuperación elástica (%)
Tipo A	7.75	12.64	264	35.2
Tipo B	6.71	11.37	209	37.5
Tipo C	6.60	11.06	207	35.2

3.4 Propiedades tribológicas

En la Tabla 4 se indican los valores medios del coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste correspondiente a los ensayos Pin on disc realizados en los tres recubrimientos HVOF de CrC75-NiCr25.

Tabla 4: Resultados de los ensayos Pin on disc

	Coeficiente de fricción		Velocidad específica de desgaste (m ³ /m.N x 10 ⁻¹⁵)	
	Seco	Lubricado	Seco	Lubricado
Tipo A	0.24	0.11	17.0	5.3
Tipo B	0.25	0.11	10.4	2.5
Tipo C	0.25	0.11	8.1	2.2

Puede observarse como la resistencia de desgaste no aumenta necesariamente con el aumento de la dureza de los recubrimientos. La velocidad específica de desgaste de los recubrimientos HVOF de CrC-NiCr obtenidos por la proyección de los polvos tipo B y C es significativamente inferior en comparación con los tipo A. Este hecho puede relacionarse con el menor tamaño de los carburos de cromo presentes en estos recubrimientos, lo cual puede comportar una mejor distribución y cohesión de las partículas de refuerzo con la fase matriz. En el recubrimiento tipo A, el mayor

tamaño de las partículas de refuerzo, junto con una menor fuerza de unión con la matriz metálica, puede provocar el desprendimiento de las partículas refuerzo durante los ensayos Pin on disc, dando lugar a un aumento del proceso de desgaste por un mecanismo de tipo abrasivo.

Por otra parte, debería considerarse la influencia de la rugosidad superficial en la velocidad específica de desgaste, si bien los valores de coeficiente de fricción de los recubrimientos estudiados son similares.

3.4 Adherencia

Se ha realizado un estudio comparativo entre la adherencia de los recubrimientos de CrC75-NiCr25 obtenidos por proyección HVOF de los polvos tipo B directamente sobre el sustrato de acero y el mismo recubrimiento proyectado sobre una capa intermedia de WC86-Co10Cr4. En la Tabla 5 se muestran los valores medios obtenidos a partir de los ensayos realizados en 5 muestras cilíndricas diferentes para cada condición de ensayo.

Tabla 5: Resultados de ensayos de adherencia

	Espesor (μm)	Ra (μm)	Tensión adhesiva (MPa)
CrC-NiCr Tipo B	150	2.2	39
CrC-NiCr Tipo B + WC-CoCr	150 + 35	2.1	53
WC-CoCr [*]	260	1.8	> 73

* Resultado del ensayo realizado por la empresa Woka.

Los resultados muestran que la adherencia de los recubrimientos de CrC75-NiCr25 obtenidos por la proyección de aglomerados finos ($50\% < 5.2 \mu\text{m}$, ver Tabla 2) mejora con el empleo de una capa intermedia de anclaje de WC-CoCr.

Cabe remarcar, que en los ensayos realizados en los recubrimientos multicapa la fractura se produce en la interfase entre los dos recubrimientos, permaneciendo la capa de WC-CoCr adherida al cilindro inferior. Tal como se indica en la Tabla 5, los ensayos realizados en la empresa Woka (Woka Schweißtechnik GmbH, Barchfeld, Alemania) muestran que la adherencia adhesiva de los recubrimientos momocapa de WC86-Co10Cr4 es superior a los resultados obtenidos para el recubrimiento de CrC75-NiCr25.

La Fig. 5 muestra una macrografía de uno de los cilindros ensayados, en el cual puede observarse como la fractura del recubrimiento multicapa se inicia en la interfase entre los recubrimientos, permaneciendo la capa de WC86-Co10Cr4 adherida al cilindro y la capa de CrC75-NiCr25 parcialmente desprendida. En la Fig. 5 también se puede ver un detalle de la zona de fractura, en la cual se observa la capa de anclaje de WC86-

Co10Cr4 (zonas más claras) y la zona más oscura correspondiente al recubrimiento de CrC75-NiCr25.

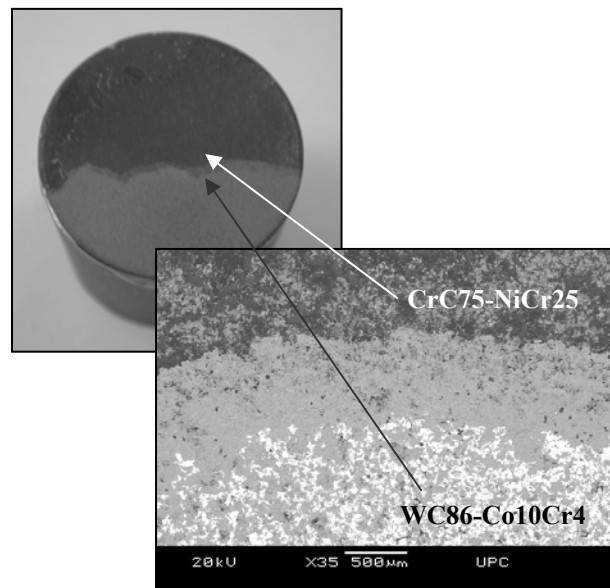


Figura 5. Macrografía de la muestra después del ensayo de tensión adhesiva y detalle de la fractura.

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido recubrimientos de CrC75-NiCr25 mediante la proyección HVOF de polvos con tres granulometrías diferentes. Las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos dependen de las características de los polvos proyectados, tanto desde el punto de vista del tamaño de los aglomerados como del tamaño de las partículas de refuerzo.

Con los parámetros de proyección empleados en el proceso HVOF, las partículas de refuerzo presentes en los polvos más finos (tipo B y C) parecen experimentar, durante la proyección, un mayor grado de decarburización, lo cual se traduce en una disminución de las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

Si bien los recubrimientos HVOF obtenidos por la proyección de los polvos de CrC75-NiCr25 tipos B y C presentan una menor dureza, el comportamiento a fricción de estos recubrimientos es significativamente mejor a los recubrimientos convencionales obtenidos por la proyección de los polvos de CrC75-NiCr25 tipo A. Este comportamiento puede ser debido al menor tamaño de los carburos en los recubrimientos tipo B y C, que comporta una mayor fuerza de unión entre las partículas de refuerzo y la matriz metálica, disminuyendo el desprendimiento de estas partículas durante los ensayos Pin on disc. En los recubrimientos convencionales de CrC75-NiCr25 tipo A, el desprendimiento de los carburos de mayor tamaño produce un mayor desgaste de tipo abrasivo,

aumentando consecuentemente la velocidad de desgaste del material.

La disminución del tamaño de los aglomerados proyectados mediante HVOF, comporta una reducción de la rugosidad superficial de los recubrimientos. Los valores de rugosidad obtenidos en los recubrimientos de CrC75-NiCr25 tipo B y C son suficientemente bajos para eliminar o reducir considerablemente los procesos de acabado superficial necesarios en los recubrimientos convencionales. El uso de estos nuevos recubrimientos puede permitir la reducción del tiempo de fabricación y consecuentemente la producción de productos más económicos.

El empleo de un recubrimiento de anclaje de WC86-Co10Cr4 permite mejorar la adherencia de los recubrimientos de CrC75-NiCr25 obtenidos por la proyección HVOF de aglomerados de tamaño reducido ($< 10 \mu\text{m}$) sobre sustratos de acero.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren aprovechar esta oportunidad para agradecer a la Comisión Europea, por la financiación de este trabajo a través del Proyecto Growth: "The replacement of hard chromium coatings for mechanical components through High Pressure Nano structure HVOF coatings", contrato G5RD-CT-2000-00231. Así como a la financiación mediante el proyecto CICYT MAT2000-2454CE.

REFERENCIAS

- [1] Zimmermann S. y Kreye H., "Chromium Carbide coatings produced with various HVOF Spray Systems", Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 147-152 (1996).
- [2] Stein K.J., Schorr B.S y Marder A., "Erosion of thermal spray MCr-Cr₃C₂ cermet coatings. Wear, 224, pp. 153-159 (1999).
- [3] Vuoristo P., Niemi K., Mantyla T., Berger L.M. y Nebelung M., Thermal Spray Science & Technology, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 309 (1995).
- [4] Mann B. S y Prakash B., "High temperature friction and wear characteristics of various coating materials for steam valve spindle application". Wear, 240), 1-2, pp. 223-230 (2000).
- [5] Chon T., Kushner B. y Rotolico A.J., "Development of High Velocity Oxy-Fuel applied hardface coatings using taguchi technique". SAE Technical Paper Series. Warrendale, USA. 21 pp. 1-8 (1991).
- [6] Schwetzke R. y Kreye H., "Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various high-velocity oxygen fuel spray systems". Journal of Thermal Spray Technology, 8, 3, pp. 433-439 (1999).
- [7] Li C.J., Ohmori A. y Harada Y., "Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings". Journal of Materials Science 31, 3, pp. 785-794 (1996).
- [8] Sundararajan G. Prasad K.U.M., Rao D.S. y Joshi S.V., "Comparative study of tribological behavior of plasma and D-gun sprayed coatings under different wear modes", Journal of Materials Engineering and Performance, 7, 3, pp. 343-351 (1998).
- [9] Loubet J.L., Georges J.M. y Meille G., "Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering", ASTM STP, 889, pp. 72-89 (1986).
- [10] Fagoaga I., Viviente J.L., Gavin, P., Bronte J.M., Garcia B. y Tagle J.A., "Multilayer coatings by continuous detonation system spray technique". Thin Solid Films, 317, 1-2, pp. 259-265 (1998).
- [11] Laul K. y Dorfamn M., "Thermal Spray: surface engineering via applied research". Montreal, Canada. Proceedings of First International Thermal Spray Conference, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 561-566 (2000).