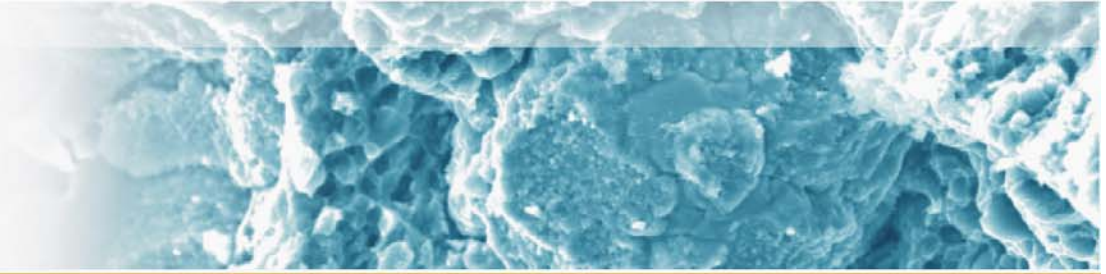


RECUBRIMIENTOS: PROTECCION CONTRA CORROSION Y EL DESGASTE

M^a Dolores Salvador Moya





¿Qué es un RECUBRIMIENTO?

Región superficial de un material con propiedades diferentes de las del material base.

OBJETIVOS

Reemplazar, modificar y/o lubricar superficies.

Permitir que el material base pueda ser optimizado para condiciones severas mediante una superficie optimizada para la Resistencia al Desgaste, Corrosión y al Comportamiento Térmico

AREAS MAS DESARROLLADAS

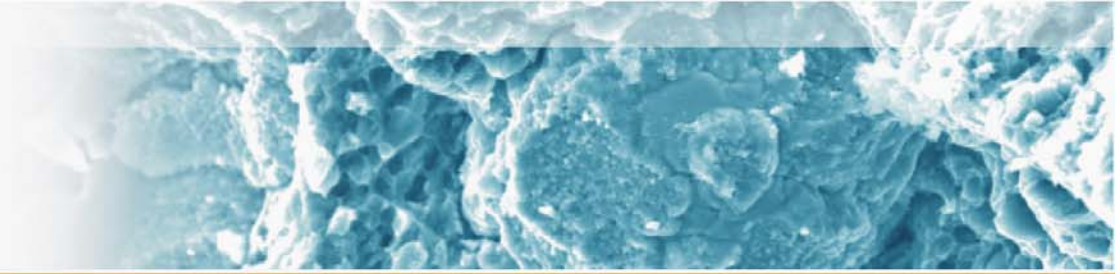
Desgaste, Abrasión, Adhesión, Erosión

Barreras Térmicas

Protección frente a corrosión (oxidación gases calientes)

Superficies con propiedades especiales





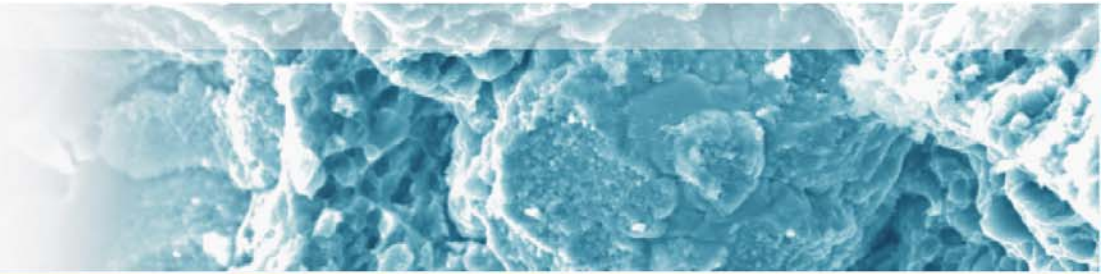
PROCESOS MAS EMPLEADOS

CVD (Chemical Vapour Deposition- Deposición Química en Fase Vapor)

PVD (Physicl Vapour Deposition- Deposición Física en Fase Vapor)

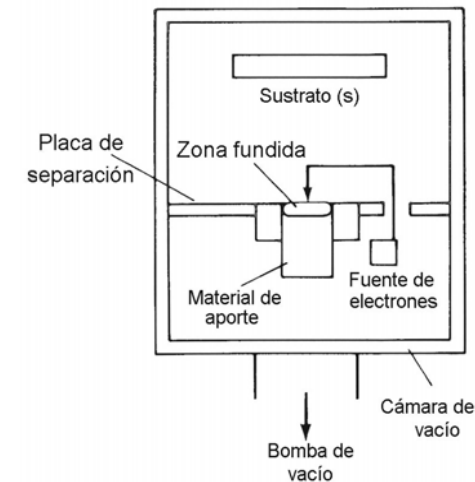
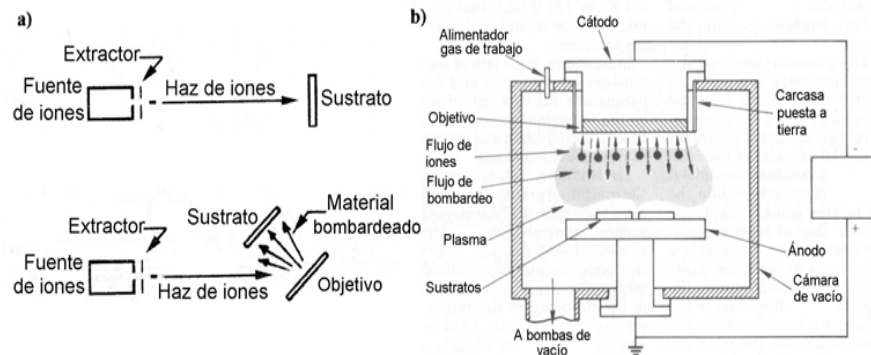
TS (Thermal Spraying- Proyección Térmica)





PVD (DEPOSICION FISICA EN FASE VAPOR)

- Depositar sobre el sustrato una película delgada, a partir de sus vapores, tras un proceso de condensación.
- Pulverización Iónica
- El vapor se produce a partir del material seleccionado para el depósito ubicado en una fuente que se calienta por diversos métodos: resistencia, inducción, arco eléctrico, proyección de electrones o láser. Se requiere realizar el **vacío** de la cámara al nivel de 10^{-3} a 10^{-8} Pa.



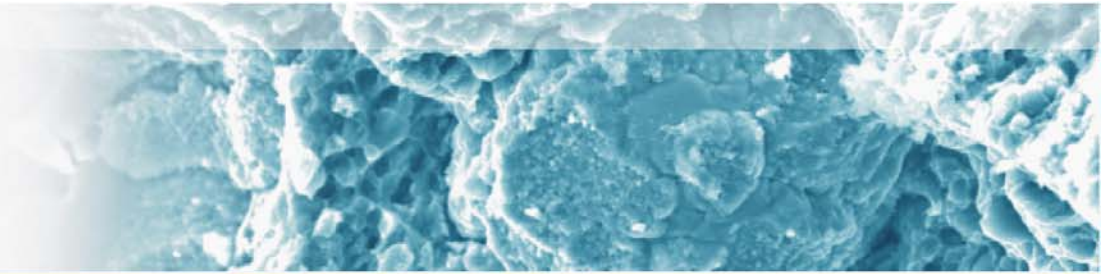
APLICACIONES

Microelectrónica: contactos, barreras de difusión, aislamiento.
 Tribológicas: nitruros de titanio, alúmina, nitruros complejos.
 Resistencia a la corrosión

PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS

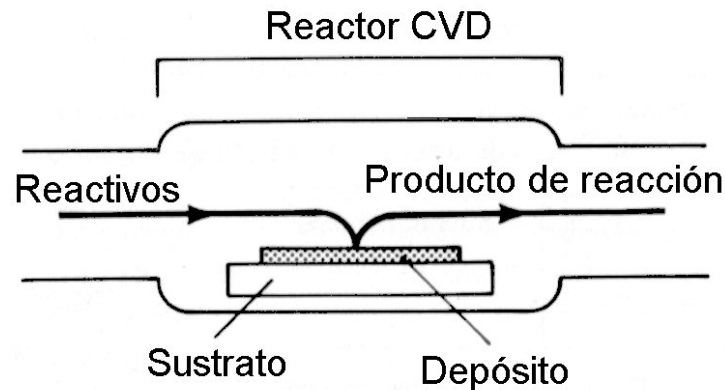
Adherencia y Uniformidad





CVD (DEPOSICION QUIMICA EN FASE VAPOR)

Proceso en el que los productos reaccionantes, en fase vapor, se conducen a la cámara de reacción y mediante su activación, por medio del calor, del plasma o de láser, en la proximidad del sustrato, se produce la reacción y se deposita el producto sobre el mismo sustrato.



Reactor de paredes calientes
(reacciones exotérmicas)

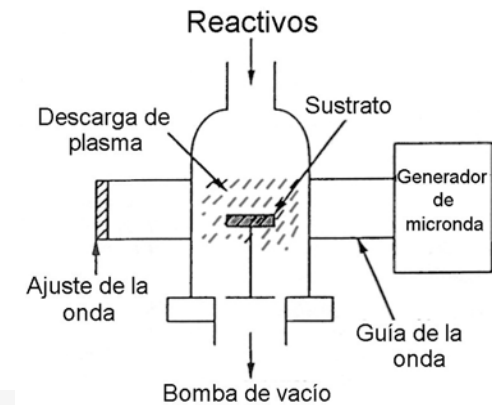
Reactor de paredes frías
(reacciones endotérmicas)

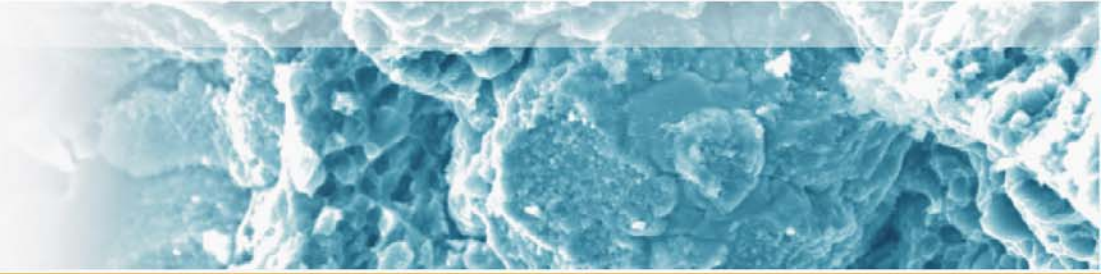
Se depositan películas muy uniformes y de baja porosidad

Las reacciones químicas tienen lugar cuando las temperaturas alcanzan un cierto nivel.

PROCESOS ACTIVADOS POR PLASMA

Operan a temperaturas bajas
(Circuitos impresos).





PROYECCION TERMICA

- Proceso muy extendido (Schoop 1910: Proyección de polvo de metal fundido en crisol con ayuda de gas comprimido sobre la superficie en la que solidifica)
- Proceso **económico** que permite incorporar un recubrimiento metálico o cerámico a un sustrato, generalmente metálico

FUNDAMENTO DEL PROCESO

Incorporar a la superficie seleccionada un recubrimiento, cerámico o metálico, adherido por mecanismos similares a los procesos de soldeo por soplete oxiacetilénico.

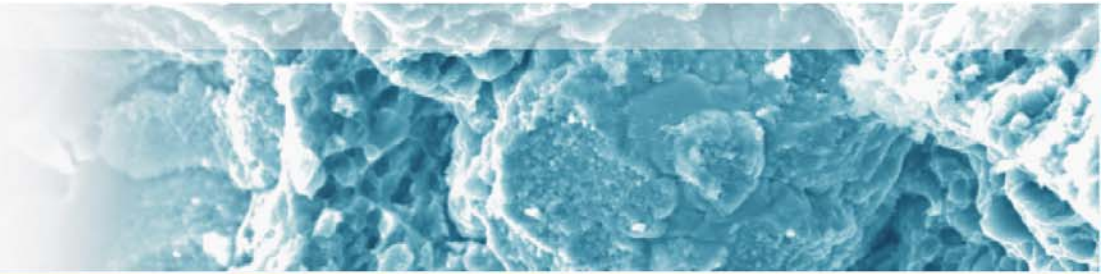
“Aportación de materiales proyectados en forma de partículas fundidas, finamente divididas, sobre un sustrato debidamente preparado”

APLICACIONES

Piezas de bombas hidráulicas, camisas, ejes, pistones, etc. para mejorar su resistencia a la corrosión y al desgaste

EJEMPLOS: Bronces al aluminio, Cupro-Níqueles, Alúmina, Carburos de Cromo, Níquel - Cromo, Carburo de Wolframio, Óxido de Titanio etc.



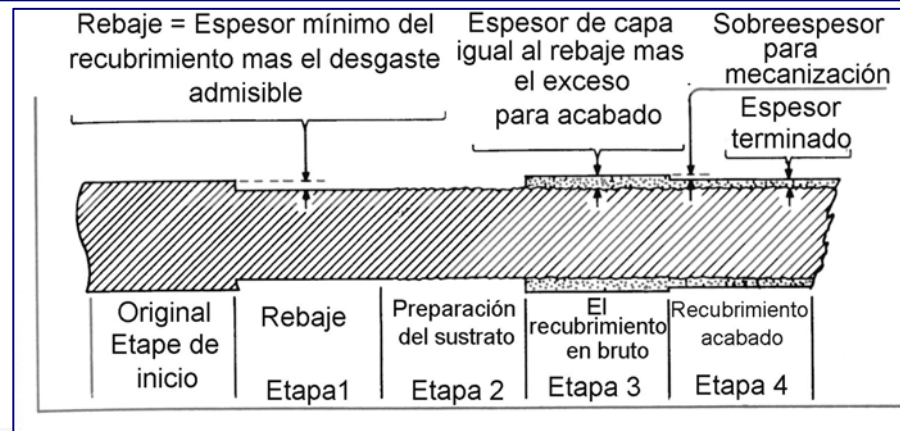


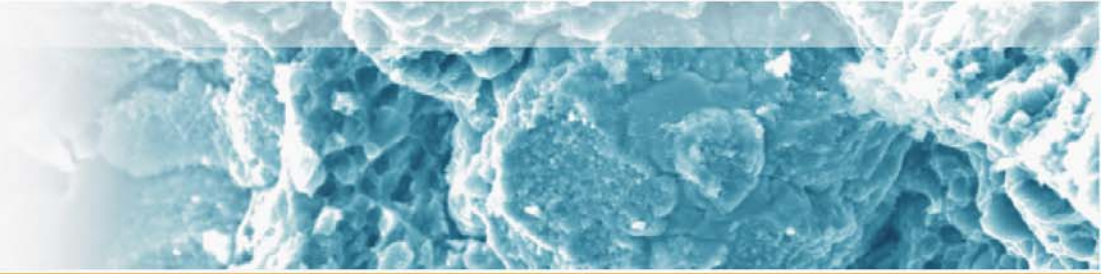
PROCESO DE PROYECCION

El material a proyectar, polvo o varilla, es fundido por combustión de gases, arco voltaico, recombinación de gases plasmógenos, según el procedimiento empleado, siendo proyectado sobre un sustrato convenientemente preparado.

PASOS A SEGUIR

1. Limpieza y preparación de la superficie (granallado)
2. Proyección de una capa de anclaje y capa final, o recubrimiento directo (autoanclante)
3. Mecanizado o rectificado final si es necesario (alta rugosidad).
4. Post-tratamiento si procede (densificación, difusión e infiltración).





MATERIALES DE PROYECCION

REQUISITOS: Deben fundir sin sufrir transformaciones no deseadas (descomposición, sublimación, oxidación) y se deben poder fabricar, en la forma apropiada, para obtener una inyección adecuada: tamaño, magnitud y forma de las partículas

MATERIALES HABITUALES: Metales puros (Mo, Ti, Ni, Al, Zn...), Aleaciones (NiCr, NiCrAlY, bronces..), Pseudoaleaciones (Cu-W, Al-Mo..), Cerámicas (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , WC..), Cermets (WC-Co, $ZrO_2/NiAl$, $Cr_3C_2/NiCr$..), Mat biocompatible (hidroxiapatita..), Polímeros (PE, UP..)

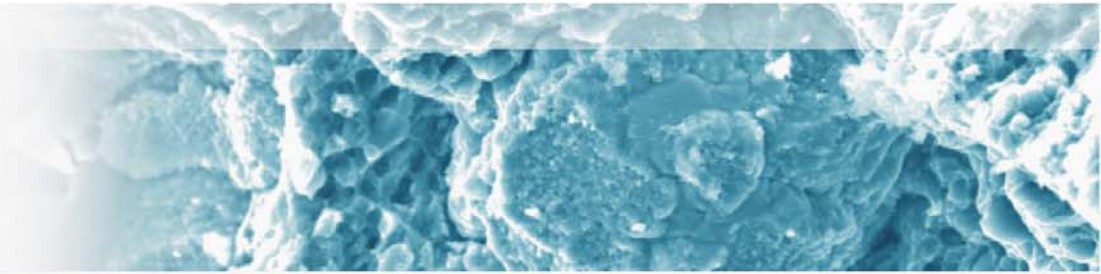
MATERIAL BASE

Todos los metales y aleaciones.

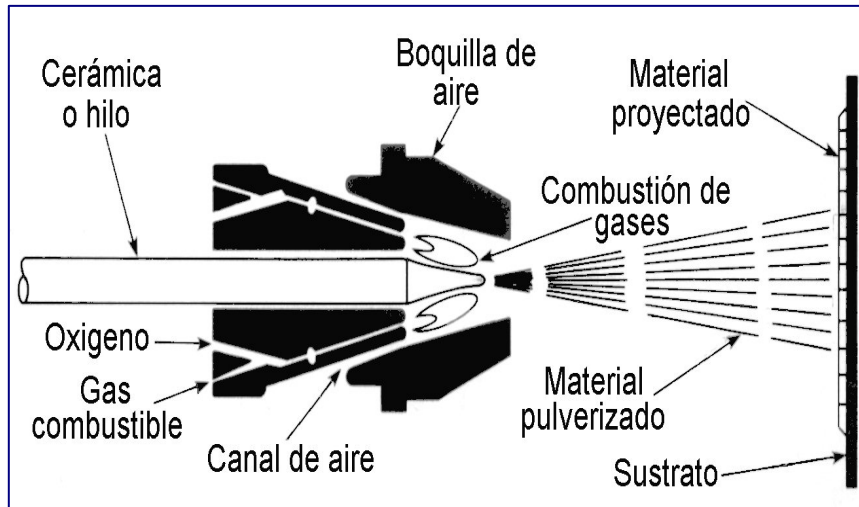
Aceros, fundiciones (gris y nodular), Metales ligeros y sus aleaciones (Al, Mg, Ti), Cobre y sus aleaciones. Superaleaciones

Actualidad: Sustratos poliméricos

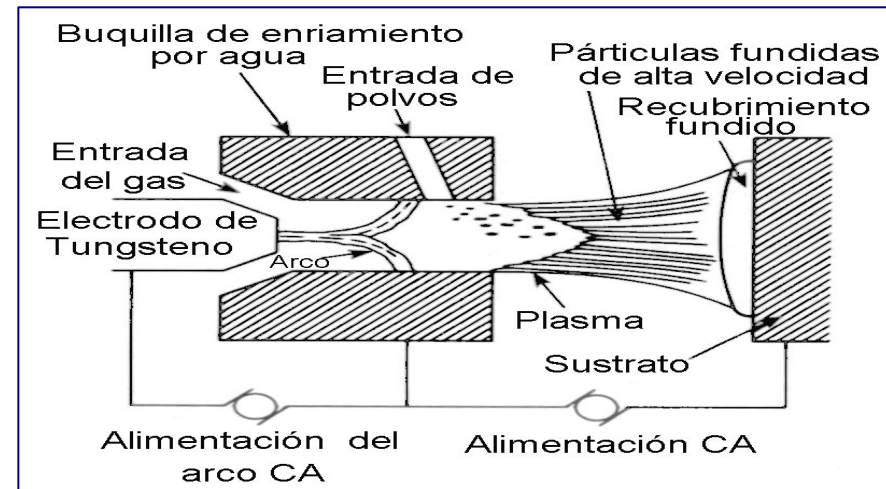




PISTOLAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA



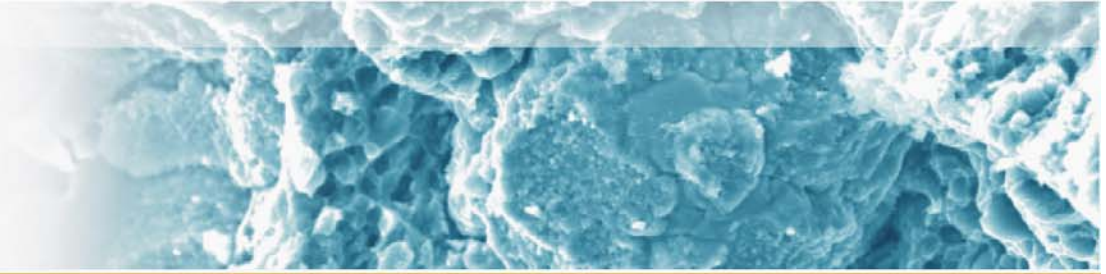
COMBUSTION



PLASMA

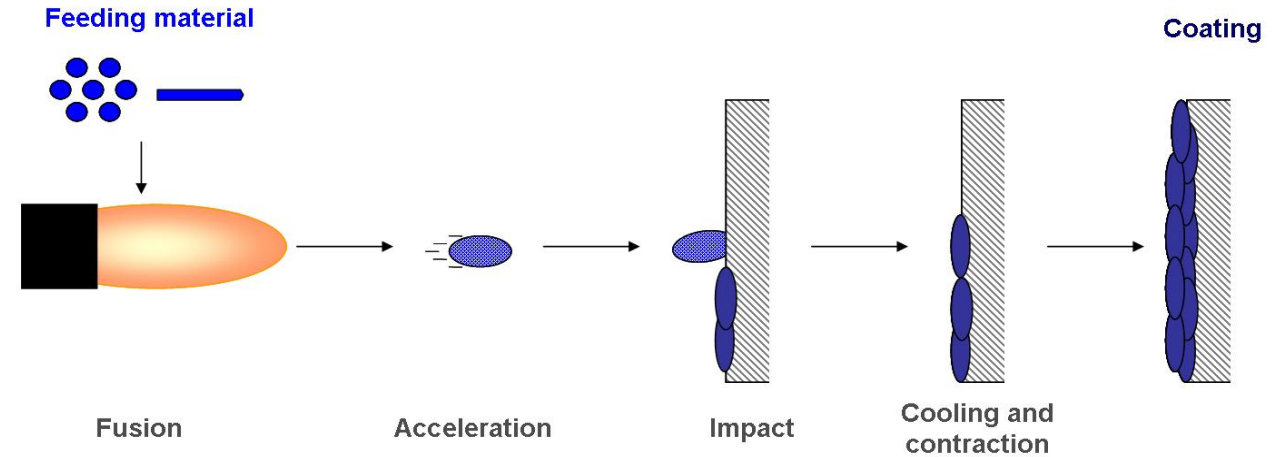
Variedad de Materiales: Cerámicos y metálicos
Elevado rendimiento (10Kg/h)
Reduce riesgo degradación recubrimiento y sustrato





PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA

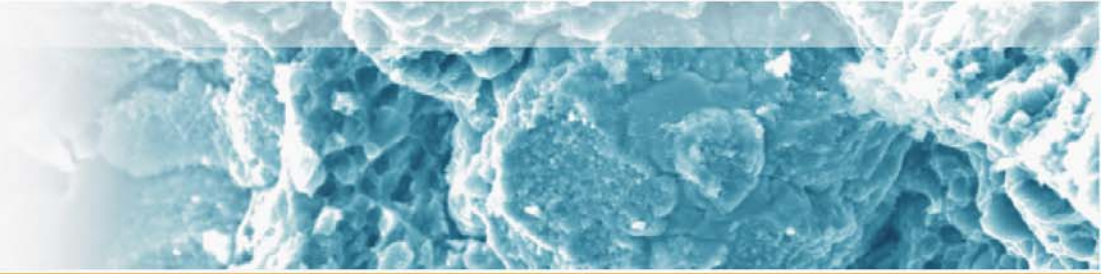
- Gases primarios: Ar, N₂
- Gases plasmógenos : H₂, He
- Fuente calor inerte (minima oxidación y eficaz)
- Eficiencia: distancia mm
- Alta Temperatura (cerámicos)



PROBLEMAS:

- No vacío, alta porosidad
- Grandes superficies: falta uniformidad
- Fusión o destrucción de algunos materiales (cermets)





BONDAD DEL RECUBRIMIENTO

- Adherencia entre el sustrato y el aporte.
- Resistencia del recubrimiento, función de la porosidad.

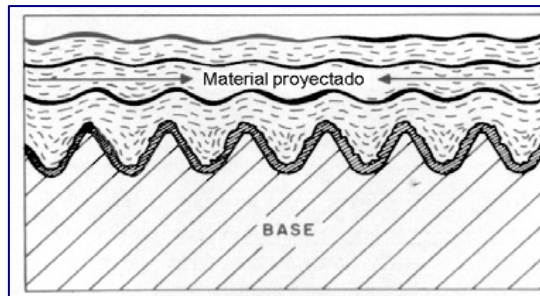
LA ADHERENCIA ES FUNCIÓN :

- Las especies del sustrato y el aporte.
- La preparación de las superficies del sustrato
- El proceso empleado

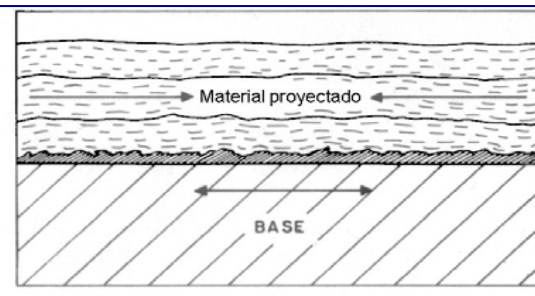
MECANISMOS DE ADHESION

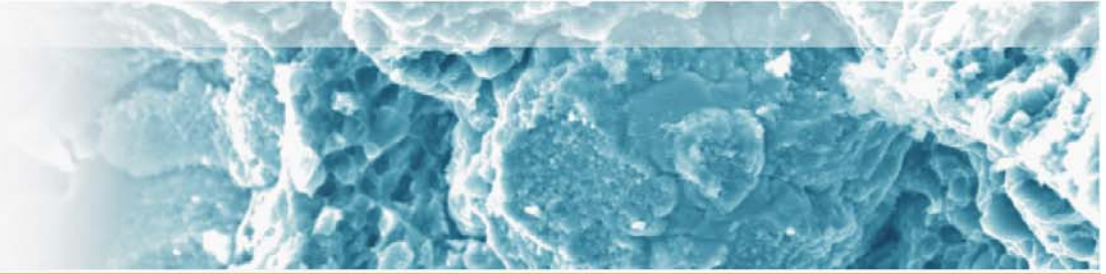
- Unión física
- Unión mecánica
- Unión metalúrgica

RUGOSA



LISA





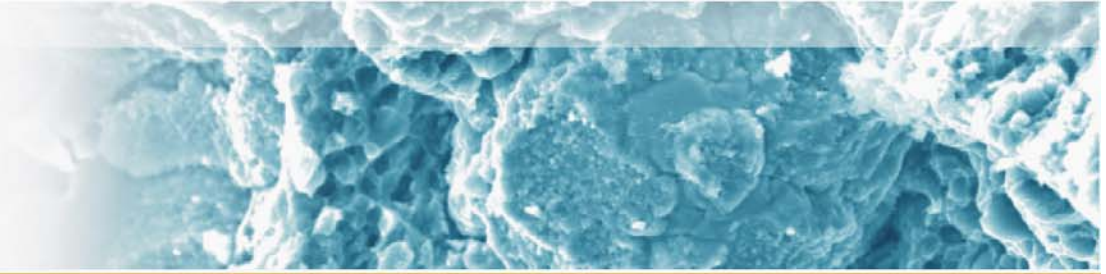
Línea Investigación ITM

RECUBRIMIENTOS CERAMICOS OBTENIDOS MEDIANTE PROYECCION TERMICA POR PLASMA ATMOSFERICO APARTIR DE POLVOS NANOESTRUCTURADOS

PROYECTOS:

- Desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de altas prestaciones frente a desgaste transferible al sector cerámico valenciano: Proyectos Interdisciplinares GV. UPV-UJI. 2006.
- Desarrollo y Propiedades de recubrimientos de cermets nanoestructurados de altas prestaciones (RECERAP). MEC. PN I+D+I MAT2006-12945-C03-02. 2007-2009.
- Obtención de recubrimientos por plasma atmosférico a partir de polvos nanoestructurados. (NANOPLASMA). MICINN (CIT-420000-2008-3). ITC-ICV-ITM. 2008-2010
- Desarrollo de recubrimientos nanoestructurados fotocatalíticos con altas prestaciones por procedimientos escalables a la industria (FOTOCER). MICINN (PID-600200-2009-5). CONSORCIO ITC-CIDETEC-CETECE-AIICA-ITM- ICV. 2009-2011
- Recubrimientos nanoestructurados de altas prestaciones obtenidos por proyección de plasma atmosférico a partir de disoluciones y suspensiones concentradas (NANOLIPLAS). MICINN. Plan Nacional I+D+I (MAT2009-14144-C03-02). ITC-ITM-ICMUV. 2010-2012

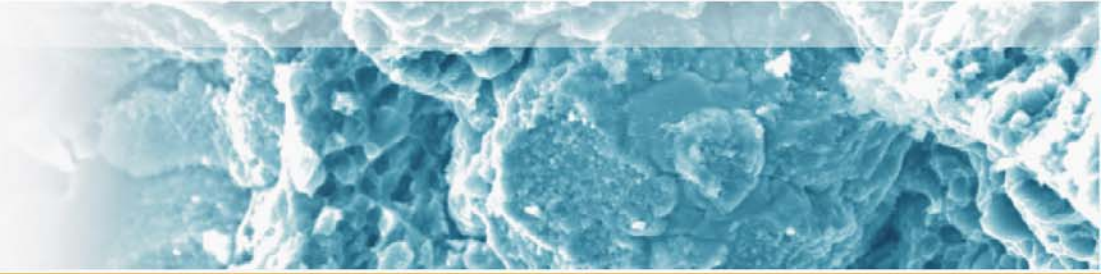




CONSIDERACIONES

- Las propiedades físicas y mecánicas de materiales muestran **mejoras** conforme se reduce su tamaño de grano del intervalo micro al **nanométrico**.
- En los últimos años se han desarrollado o adaptado técnicas para sintetizar nanomateriales, aunque una visión crítica al estado de la nanotecnología muestra que, la mayor parte del trabajo se ha centrado en su **síntesis**, pero menos esfuerzos parecen centrados en **técnicas de consolidación** de estas nanopartículas, debido a su metaestabilidad y a la fuerte tendencia al crecimiento de grano.
- La **necesidad de materiales de altas prestaciones mecánicas y térmicas**, junto a técnicas de protección de superficies, nos plantea la obtención de **recubrimientos** cerámicos **nanoestructurados** empleando técnicas de proyección térmica mediante plasma atmosférico (**APS**), como una interesante solución dada su versatilidad, sencillez y coste frente a otros procesos superficiales.
- Los espesores y sus características finales están fuertemente condicionados por la microestructura conseguida en los depósitos: tamaño de depósitos lenticulares, splats, pérdida o retención de la nanoestructura, porosidad, micro y macro grietas, partículas infundidas, que pueden llegar al 20-50% del mismo. Por lo que las **condiciones del proceso deben optimizarse** ya que suelen venir descritas para el uso de **polvos micrométricos comerciales**.

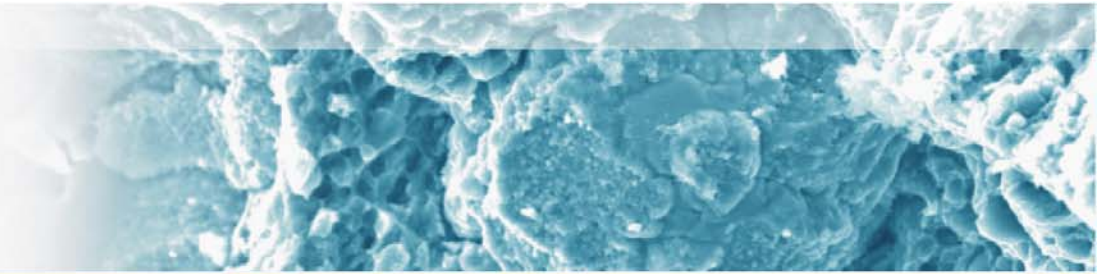




- Las **nanopartículas** no se puede proyectar directamente, con los sistemas de alimentación convencionales, dada su **baja masa y pobre fluidez**, por lo que tienen que ser **reconstituidas**, antes de su proyección, para obtener **polvos nanoestructurados aglomerados**. Este proceso consta de una etapa de aglomeración de las nanopartículas de partida seguida, generalmente, de un tratamiento térmico del polvo.
- En proyección por plasma es **imposible proyectar partículas inferiores a 5 μm** , por lo que se recurre a emplear **suspensiones**. Lo habitual es partir de polvos nanos o submicrométricos comerciales, preparar suspensiones no demasiado concentradas, hasta **10% vol**. Los recubrimientos obtenidos presentan pequeños splats, junto a granos orientados en su interior, con baja porosidad lo que mejora sus propiedades.
- La preparación de nanopolvos, secado de la suspensión y su impacto en el polvo como materia prima resultante y en el recubrimiento, parecen estar “olvidados” en la literatura/investigación de proyección térmica

INVESTIGACION ITM: Adecuación/Generación de materia prima, con carácter nanoestructurado, adecuada para su empleo en sistemas de Proyección Térmica. Optimización del proceso de proyección y evaluación de los recubrimientos obtenidos frente a los convencionales (micrométricos)

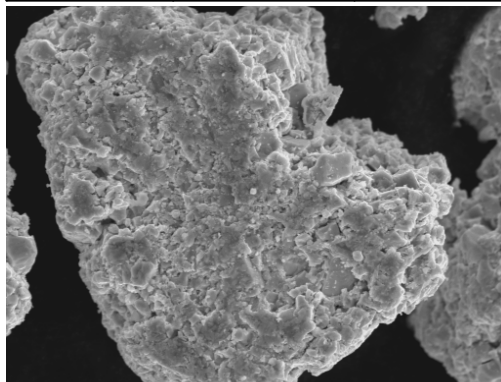




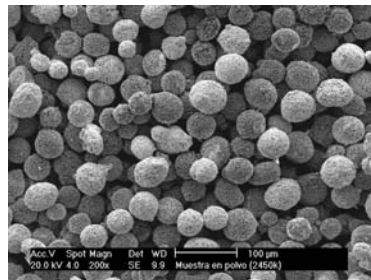
Sistema WC-12 Co

Powder	Supplier	Reference	Composition	Powder particle size
Conventional	Sulzer-Metco	72F-NS	WC-12Co	15 a 45 μm
Nanometric	Inframat AM	Infralloy S7412	WC-12Co	5 a 45 μm

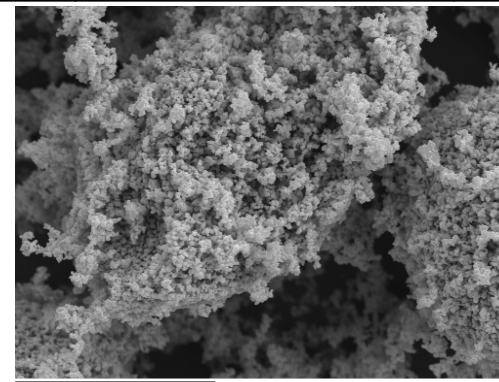
Ar (slpm)	H ₂ (slpm)	He (slpm)	Intensity (A)	Spraying distance (mm)	Spraying velocity (mm/s)	Mass flow (g/min)
65	3	-	750	130	1000	50
60	-	120	625	110	1000	30



20 μm

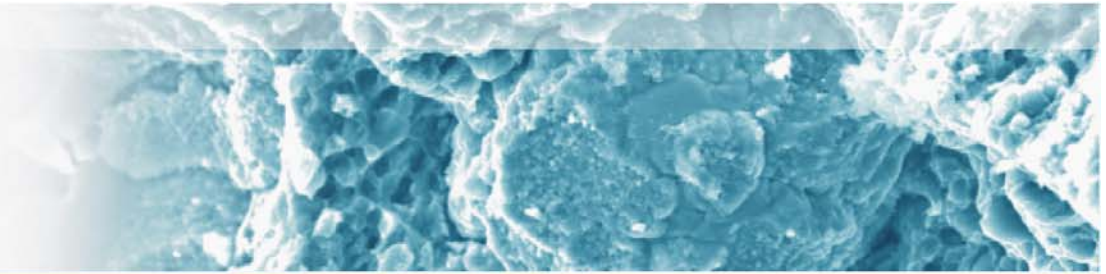


Micrométricos (Atomizados)

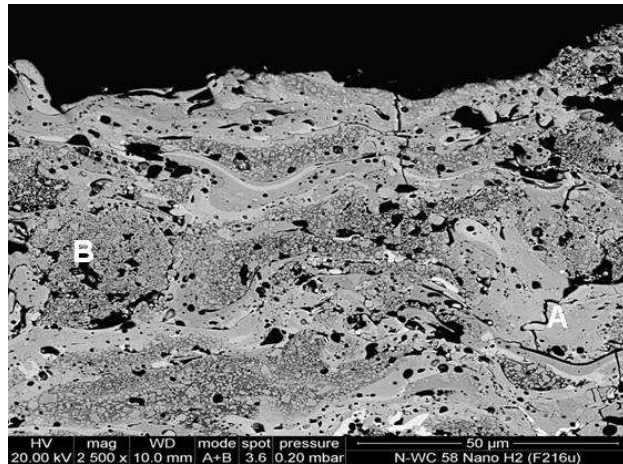
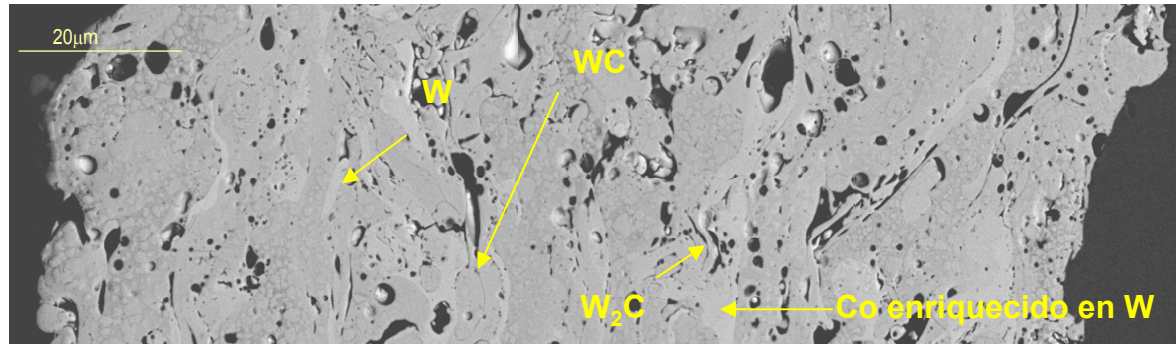


20 μm

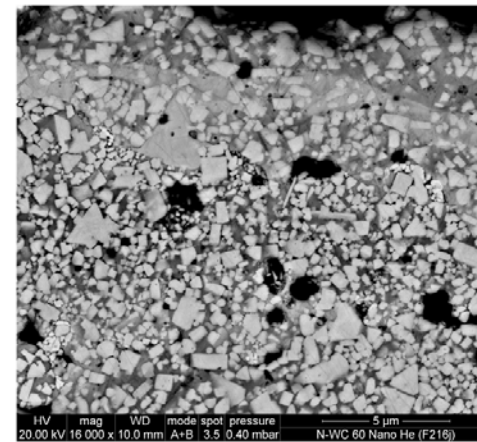
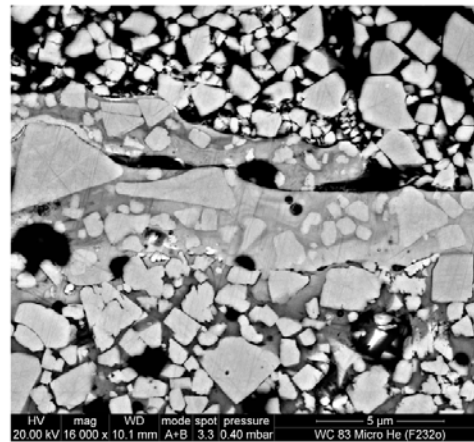
Nanométricos



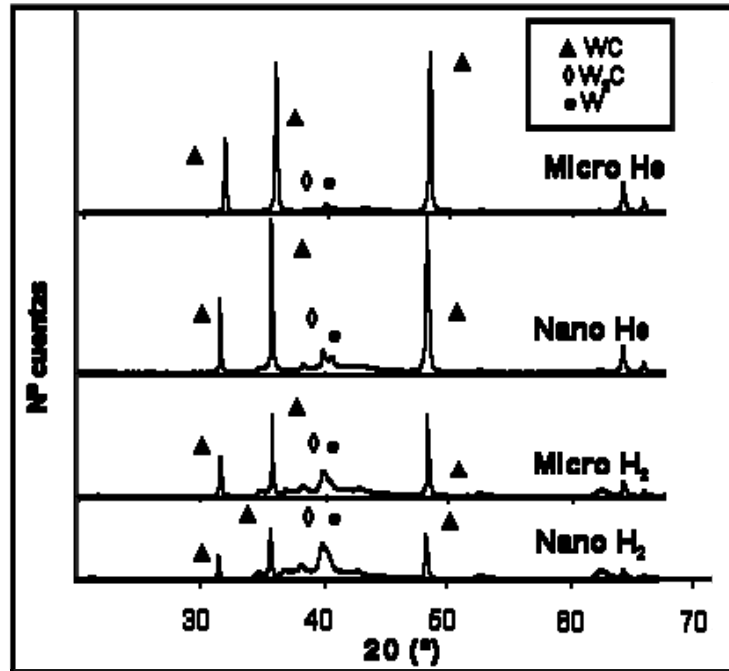
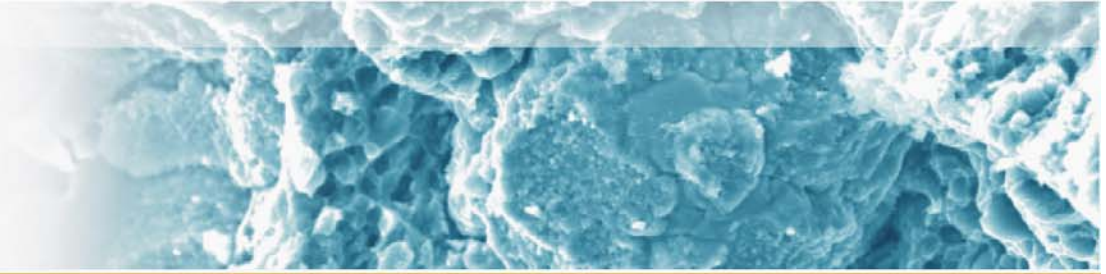
MICROESTRUCTURA
Recubrimiento WC-12Co sobre
AISI 304 2500x.



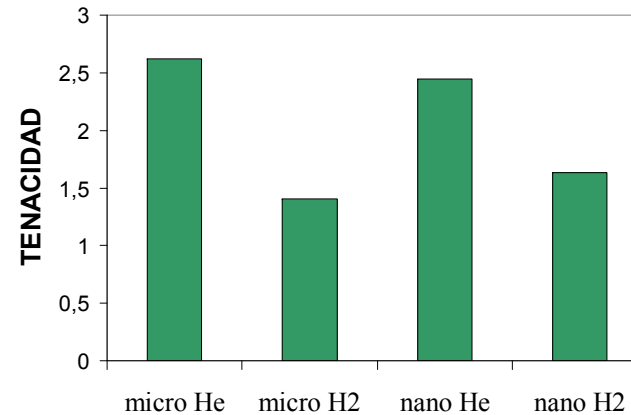
SEM-BSE.
Gas Ar/He



Detalle zona B
a) Recubrimientos convencionales
b) Recubrimiento nanoestructurados



Análisis DRX: Mayor proporción de fases secundarias con H₂, por efecto de la descarburización del WC, W₂C y W. El He minimiza este efecto.



Porosidad (%)

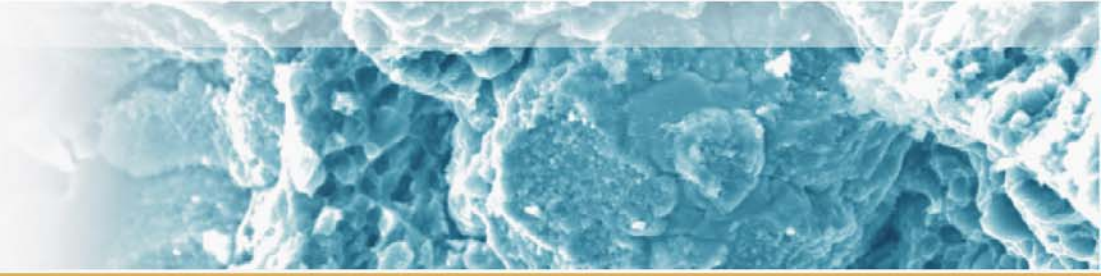
8.55	8.94	7.48	5.70
micro H ₂	micro He	nano H ₂	nano He

Dureza (HV)

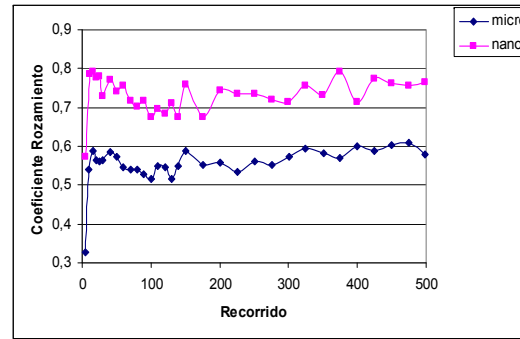
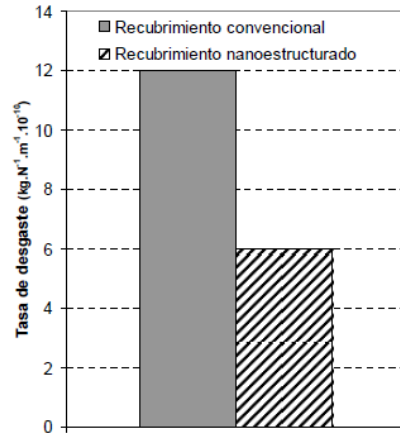
micro H2	micro He	nano H2	nano He
748	825	756	902

Características resistentes
Mejoradas con polvos nanometricos y con He

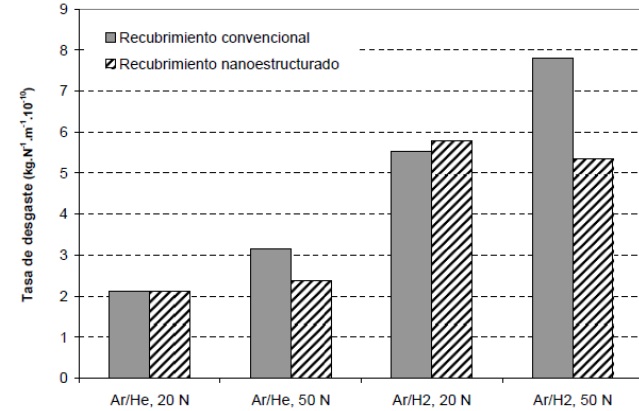




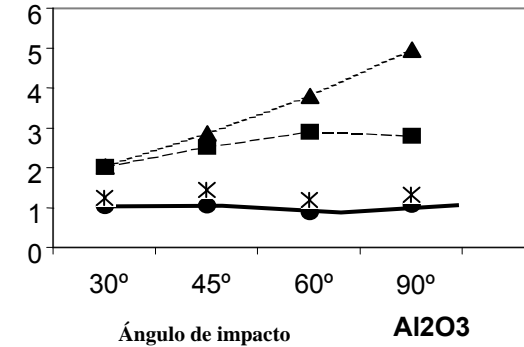
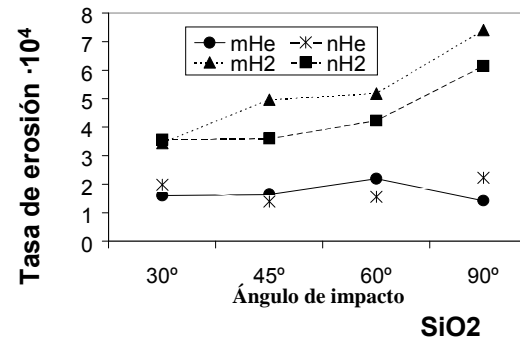
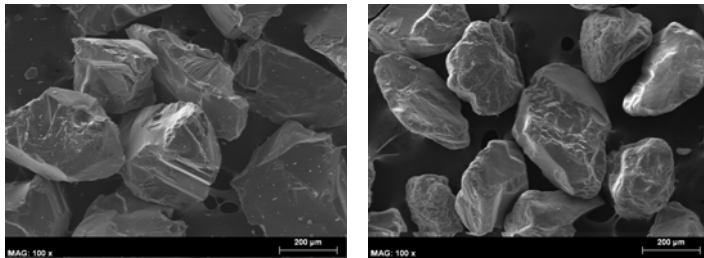
Tribología. Desgaste

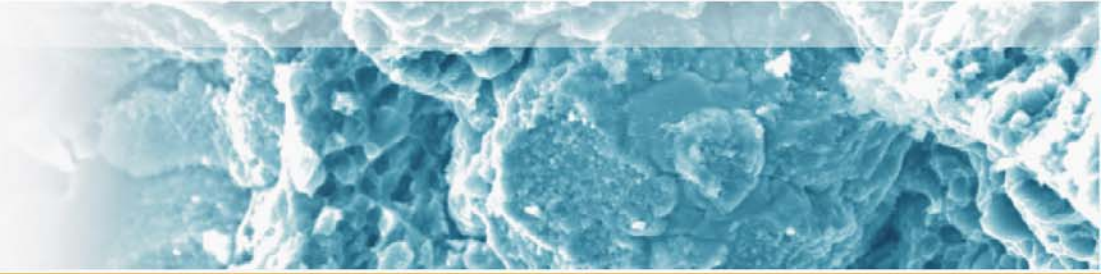


Ensayos tipo pin on dish.
Bola de Si₃N₄ y Al₂O₃



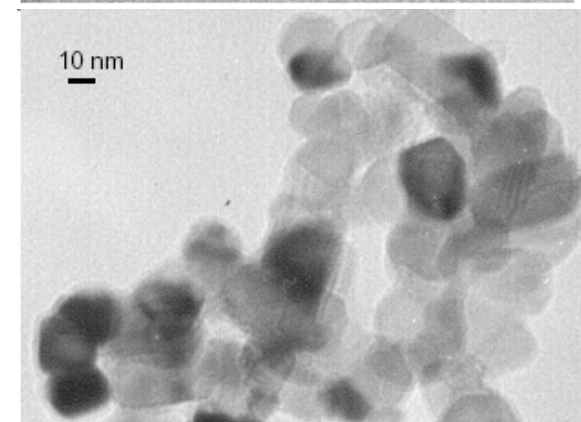
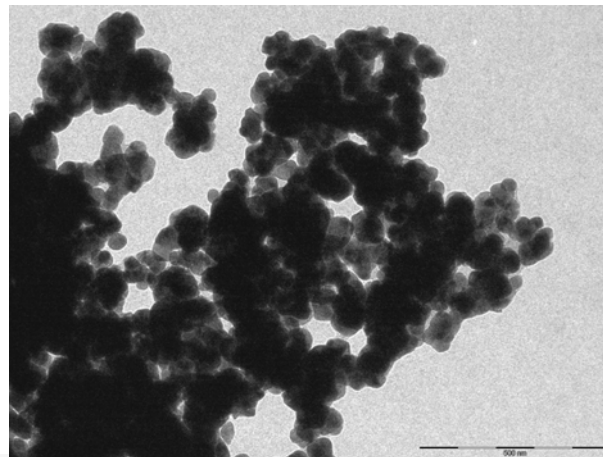
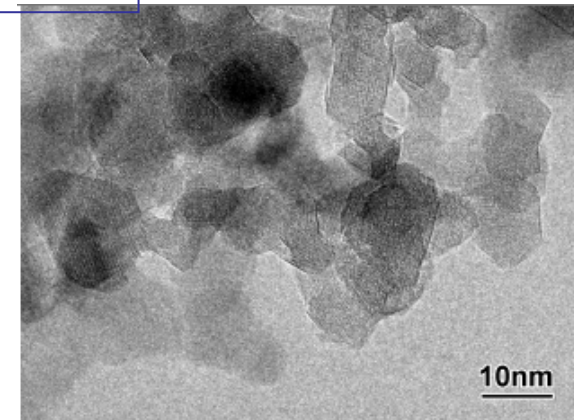
Ensayos Erosión. Abrasivos: Al₂O₃ y SiO₂ (250 μm)

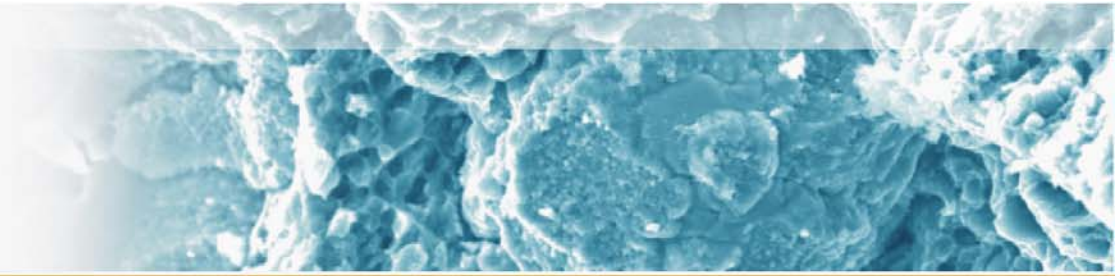




Materias Primas: Polvos nanométricos

- Al₂O₃ de AEROXIDE® Alu C, Degussa-Evonik, de 13 nm de tamaño, BET 100m²/g
- TiO₂ de AEROXIDE® P25, Degussa-Evonik, de 21 nm de tamaño, BET 50 m²/g
- ZrO₂, parcialmente estabilizada Y₂O₃, 3% molar, TZ-3Y-E, de TOSOH, de 40-50 nm de tamaño, BET 15 m²/g

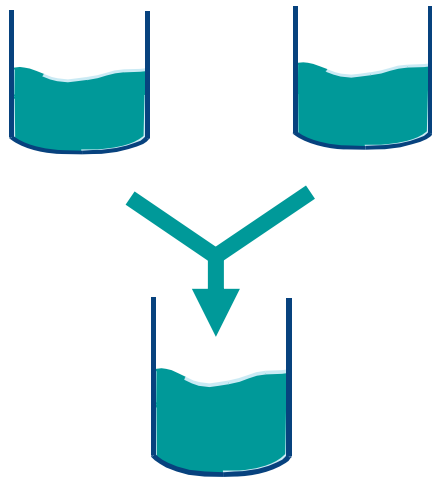




Preparación de Suspensiones

Suspensiones Diluidas

Comercial Al_2O_3 (10 vol%) Comercial TiO_2 (10 vol%)

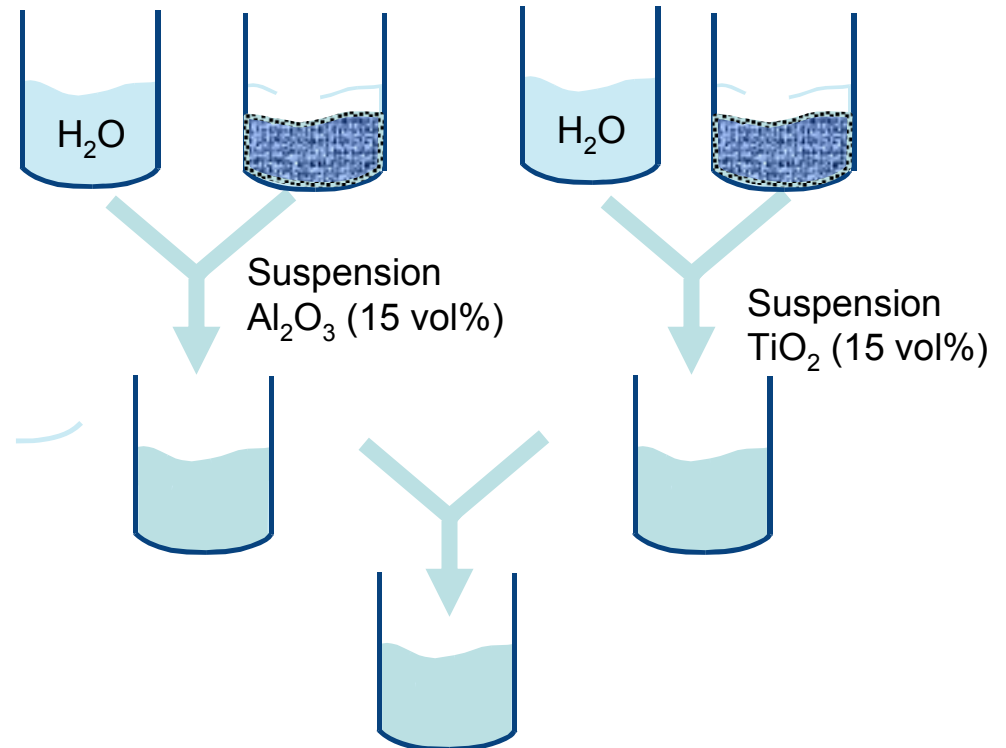


Suspension Diluida 87 wt% Al_2O_3 - 13 wt% TiO_2

Suspensiones Concentradas

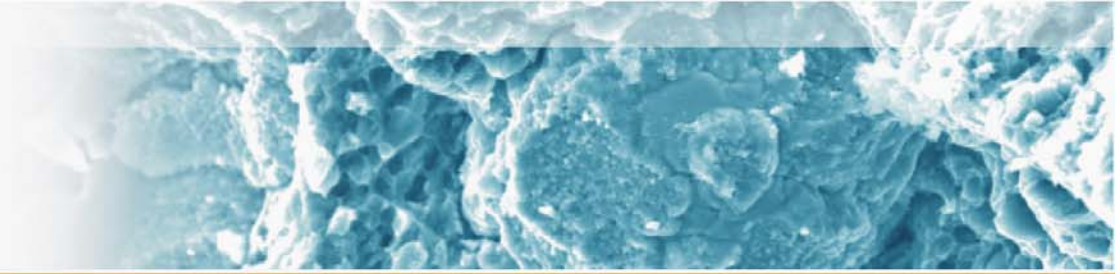
Nanopartículas Al_2O_3 comerciales

Nanopartículas TiO_2 comerciales



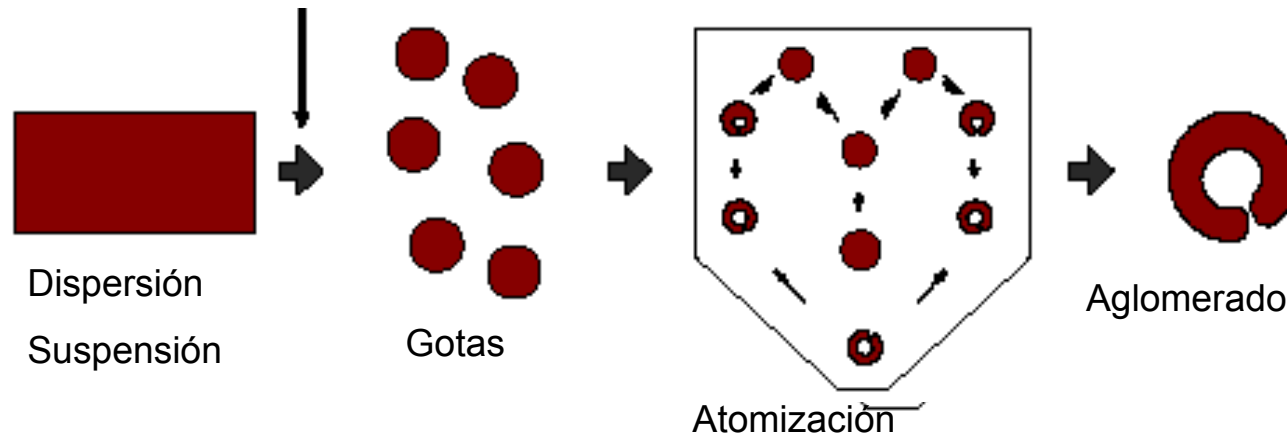
Suspension Concentrada 87 wt% Al_2O_3 - 13 wt% TiO_2





Atomización de Suspensiones (Spray Drying)

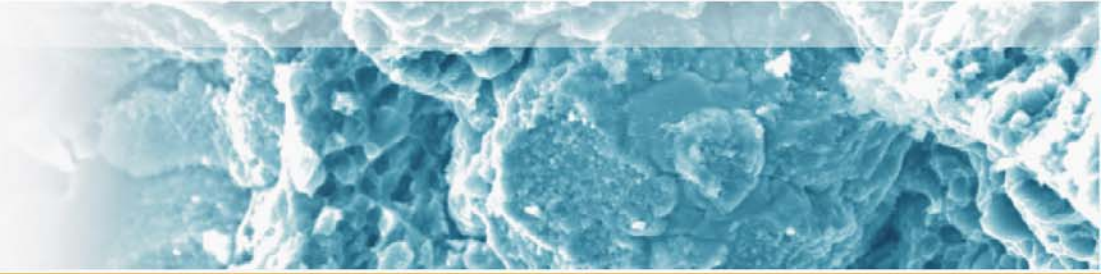
Atomizador Mobile Minor de NIRO, Capacidad de evaporación de agua de 7kg/h.



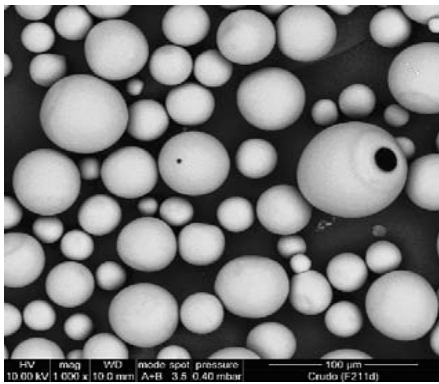
Suspensión pulverizada en finas gotas entra en contacto con una corriente de aire caliente, produce un gránulo sólido y esférico, con bajo contenido en agua, de superficie lisa, con alta probabilidad de tener un poro grande y uniforme en su interior.

Polvo de elevada **fluidez** con características para su proyección térmica por **APS**.

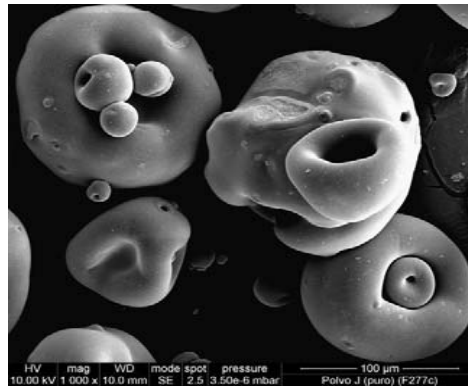




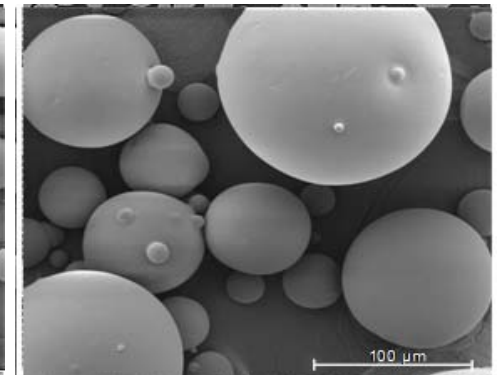
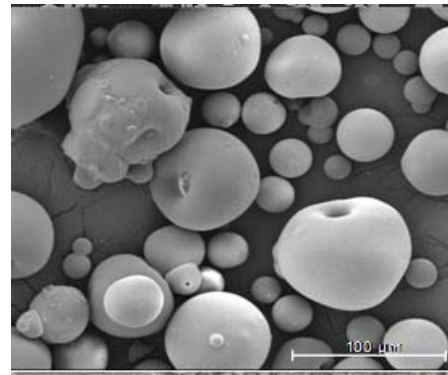
Polvos Atomizados



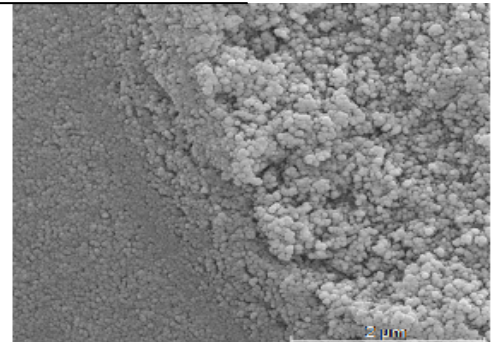
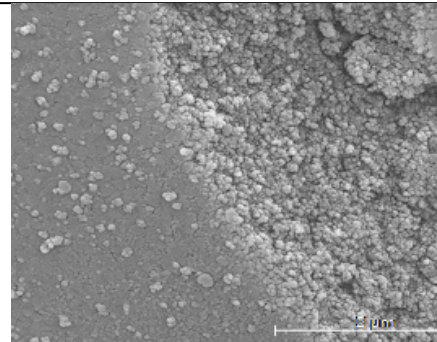
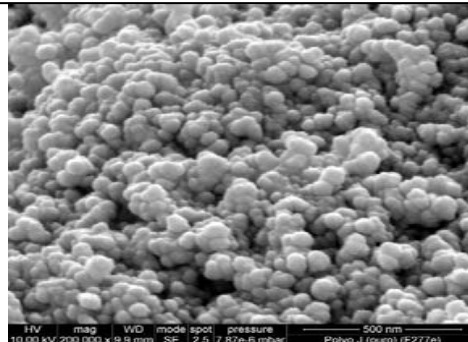
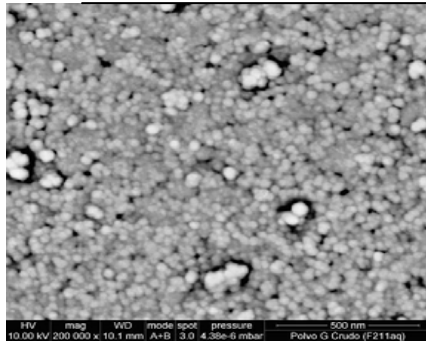
Al_2O_3

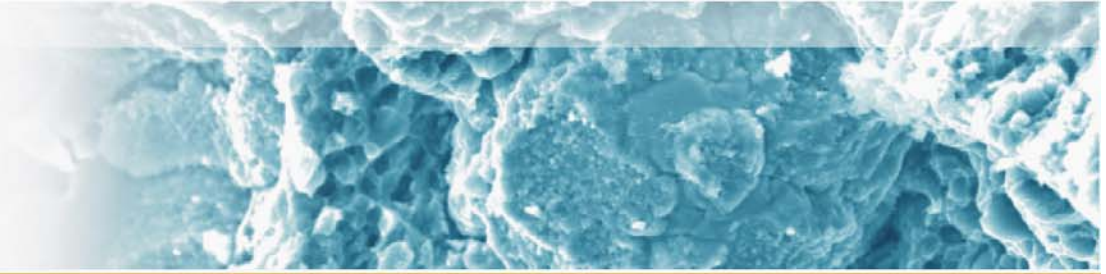


TiO_2

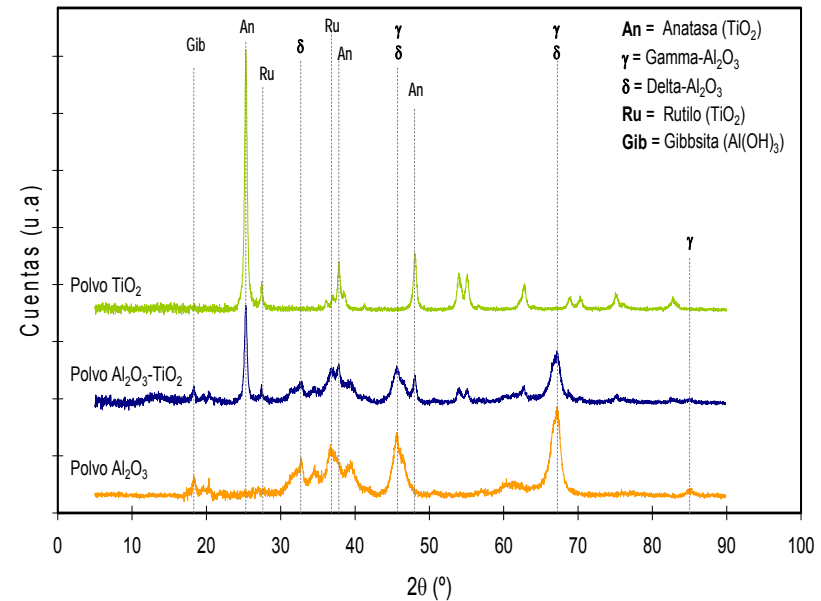
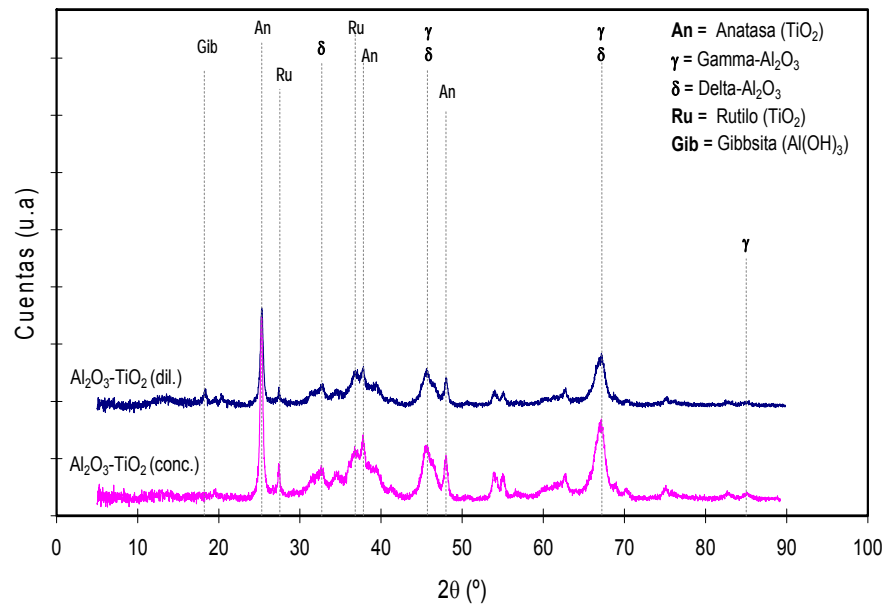


$Al_2O_3-TiO_2$ diluidas y concentradas

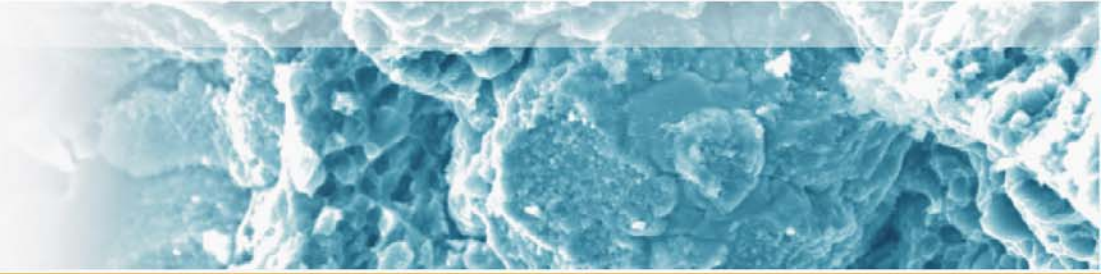




DRX Polvos Atomizados

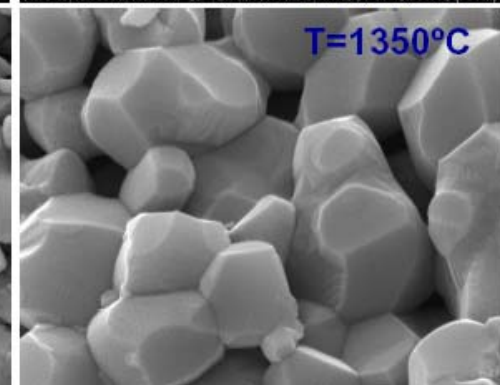
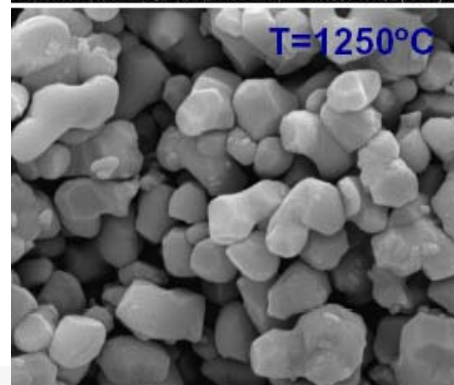
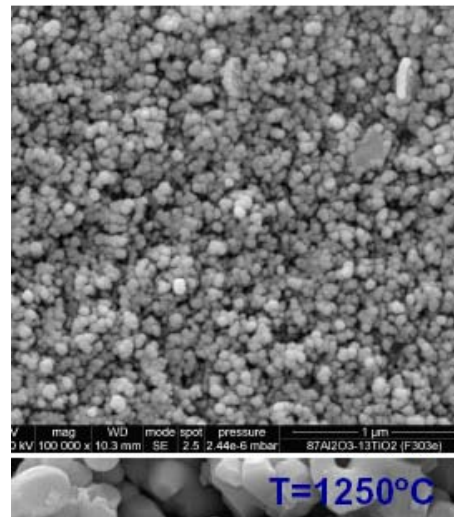
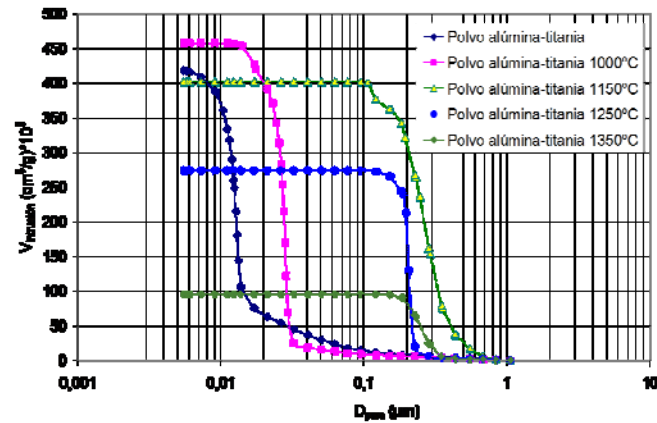


- Fases de alúmina, γ - Al_2O_3 y δ - Al_2O_3 , no aparece corindón (α - Al_2O_3)
- El TiO_2 está formado por rutilo y anatasa.
- Anchura de picos característica de materiales nanométricos



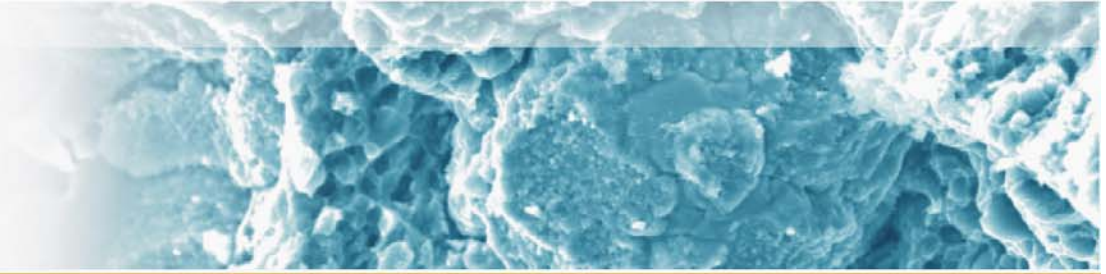
TT Polvos Atomizados ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)

Suspensiones Diluidas $1250^\circ\text{C}/1\text{ h}$ y Concentradas $1200^\circ\text{C}/1\text{h}$

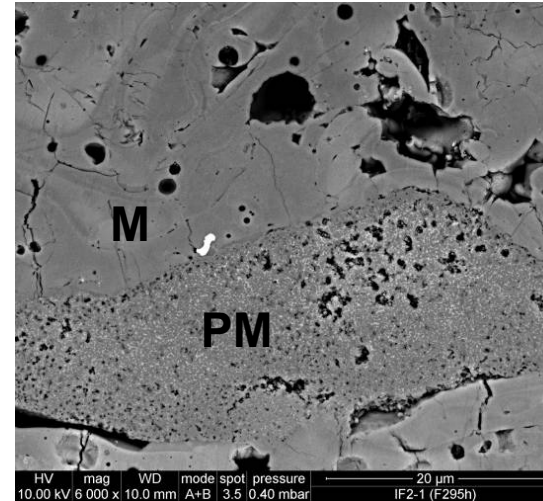
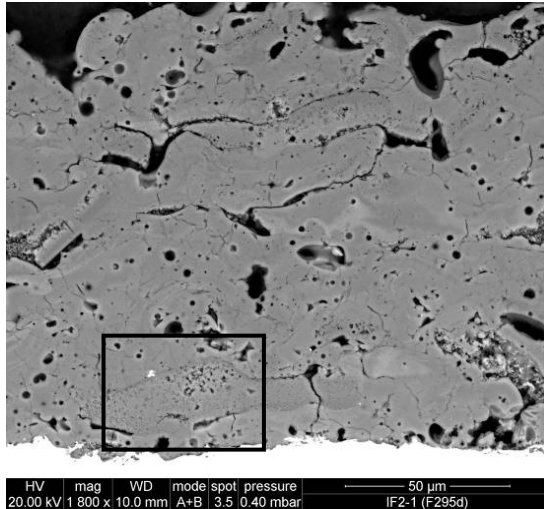


Ciclos: $1000^\circ\text{C} - 1350^\circ\text{C}/1\text{ hora}$

- Porosimetría: Umbral a 1150°C
- Estudio por FESEM

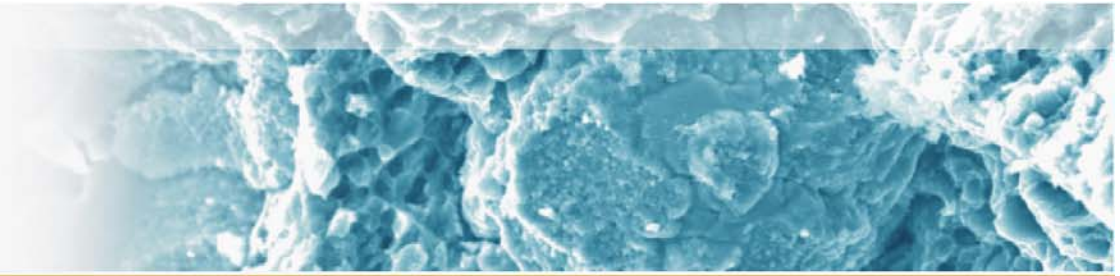


Microestructura



Recubrimiento
obtenido a partir
de polvo de
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
tratado a 1250°C

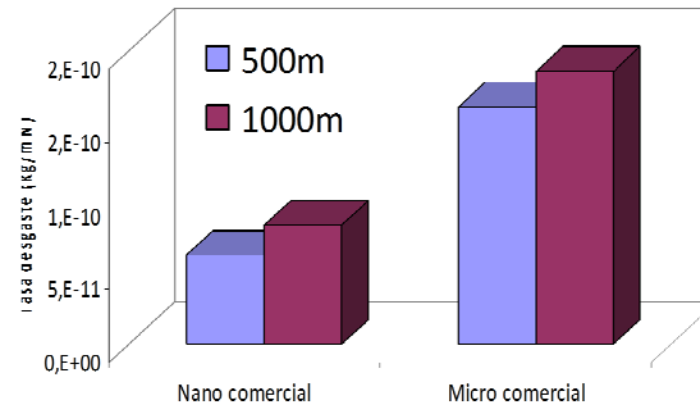
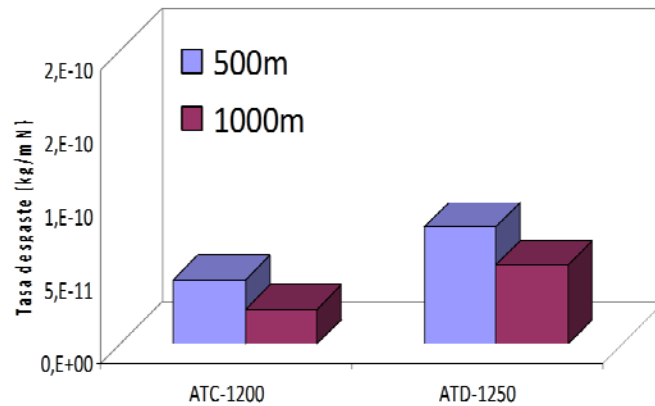
Recubrimientos	Porosidad (%)	Zonas parcialmente fundidas (%)
Suspensión Diluida	33 ± 12	8 ± 4
Suspensión Concentrada	30 ± 4	6 ± 3
Suspensión Diluida TT 1250°	14 ± 3	6 ± 3
Suspensión Concentrada TT 1200^a	10 ± 2	4 ± 1

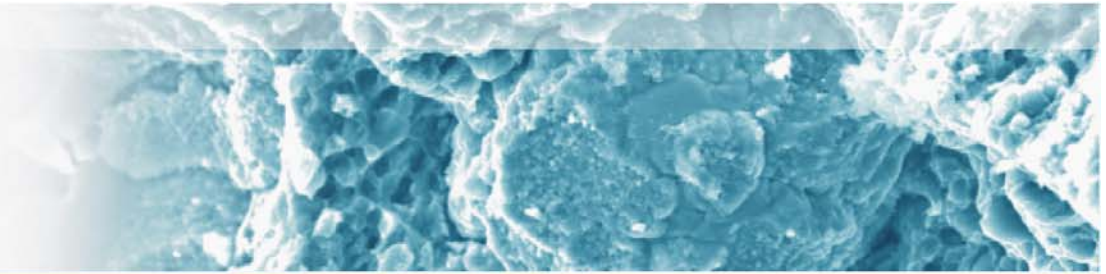


Características

Recubrimientos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Recubrimiento	HV	K_{IC} (MPa $\text{m}^{1/2}$)
Suspensión Diluida TT 1250°	527	1,46
Suspensión Concentrada TT 1200 ^a	686	1,55
Micrométrico comercial	539	0,81
Nanométrico comercial	880	1,38

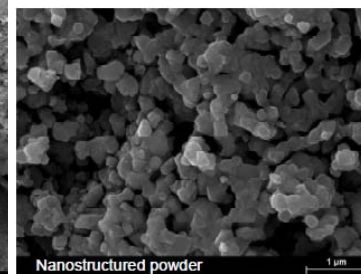
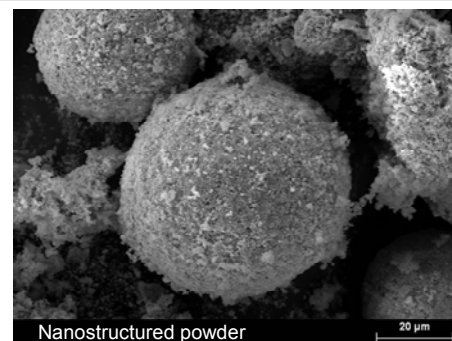
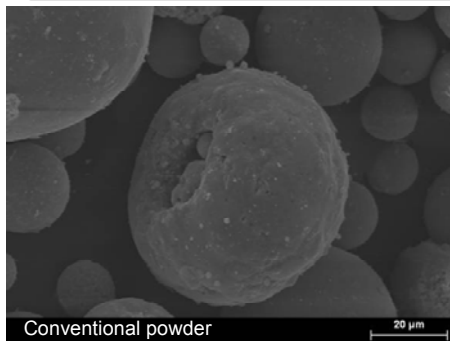
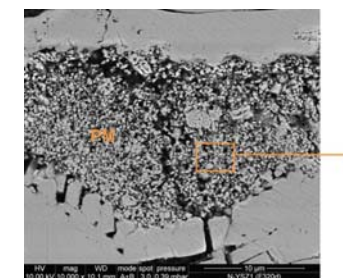
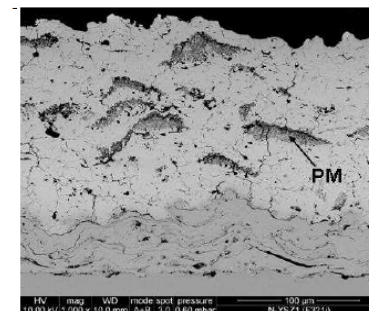
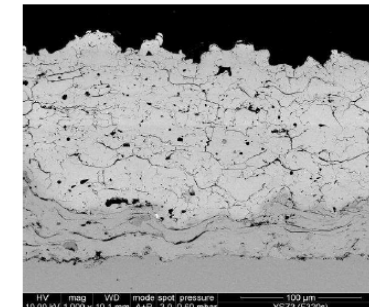


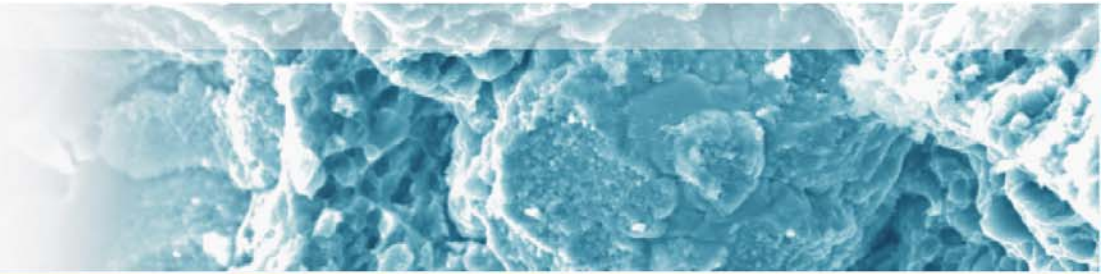


Sistema ZrO₂-Y₂O₃ (TPZ)

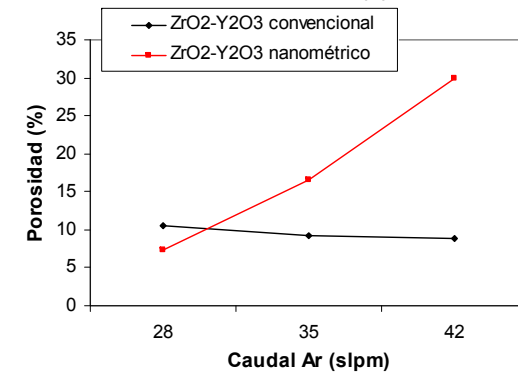
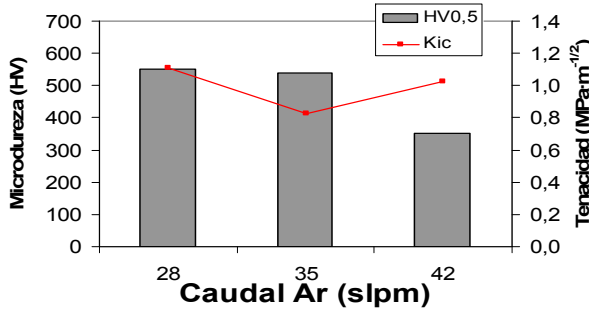
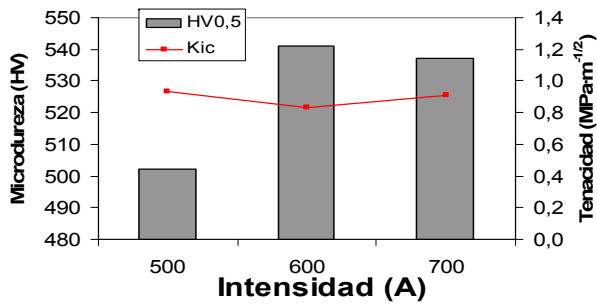
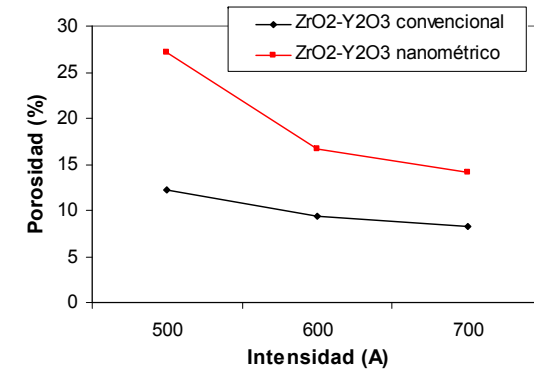
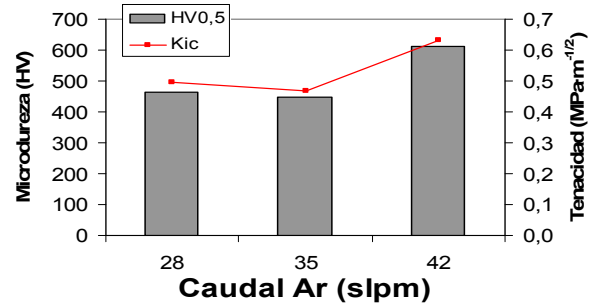
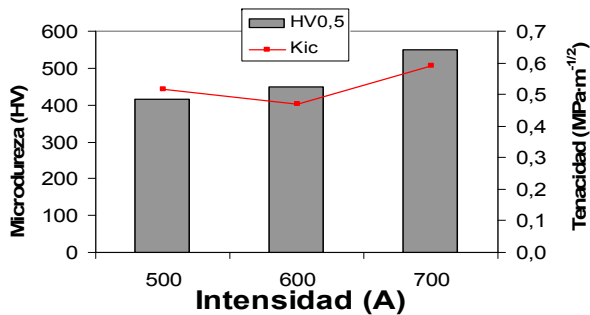
Material	Ar (slpm)	H ₂ (slpm)	Intensidad (A)	Distancia de proyección (mm)	Caudal (g·min ⁻¹)
YSZ	35	12	600	100	30
	28-42	9-15	500-700	80-120	-

	Polvo convencional	Polvo nanoestructurado
Fabricante	Sulzer Metco,	Inframat Advanced Materials
Referencia	METCO 204NS	Nanox™ S4007
Y ₂ O ₃ :ZrO ₂	8:92	7:93
Tamaño de partícula	-	50–500 nm
Tamaño de aglomerado	11–125 µm	15–150 µm





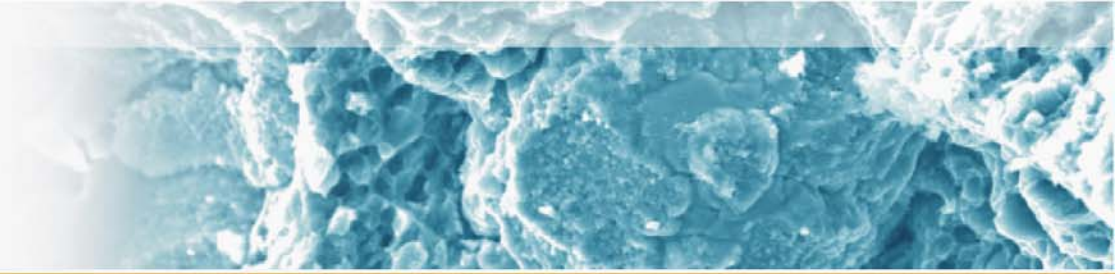
Microdureza/Tenacidad con variables de proyección



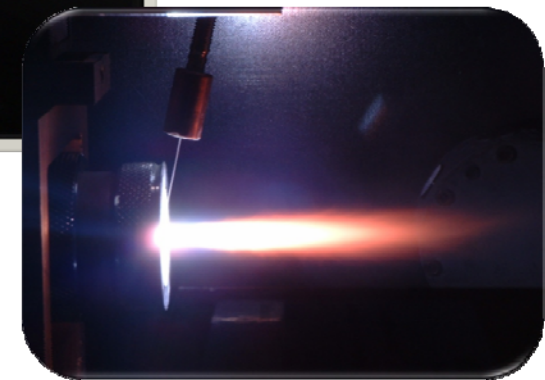
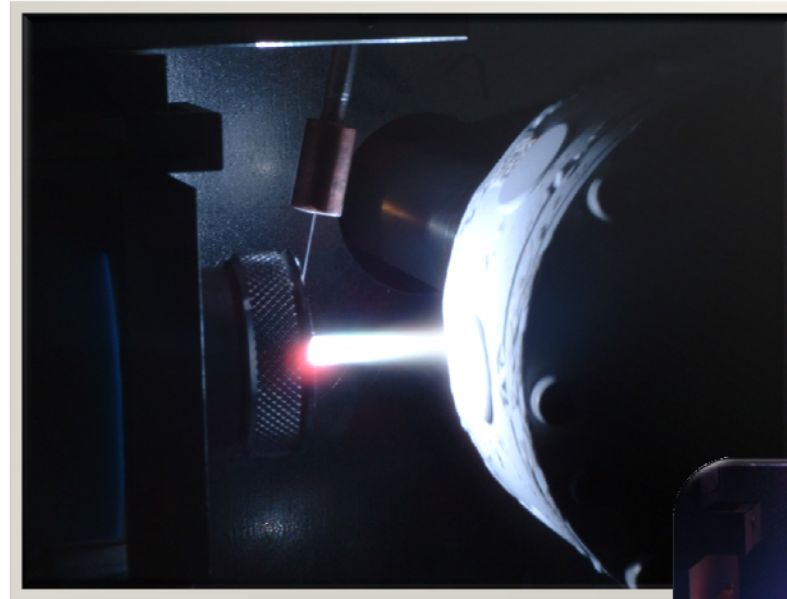
Convencional 758-872 HV
(9-14% poros)

Nanométrico 656-759 HV
(18-21% poros)



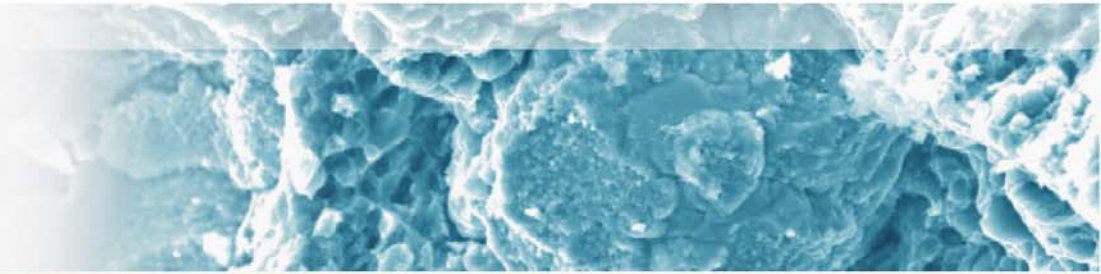


Proyección de suspensiones por plasma (SPS)

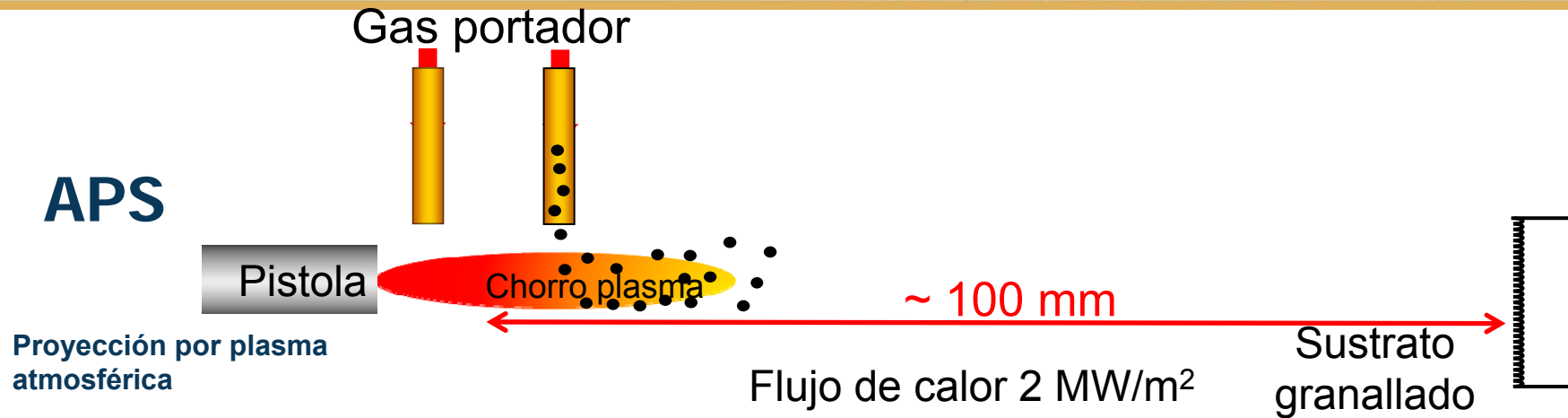


Limitaciones técnicas para proyectar partículas inferiores a $5\ \mu\text{m}$ dada su baja masa y pobre fluidez

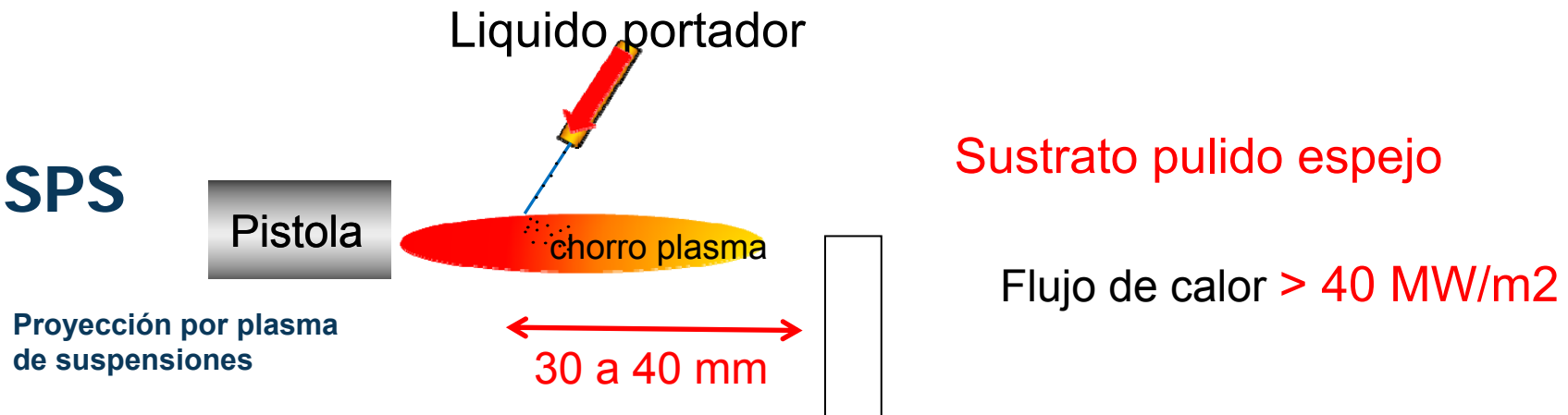


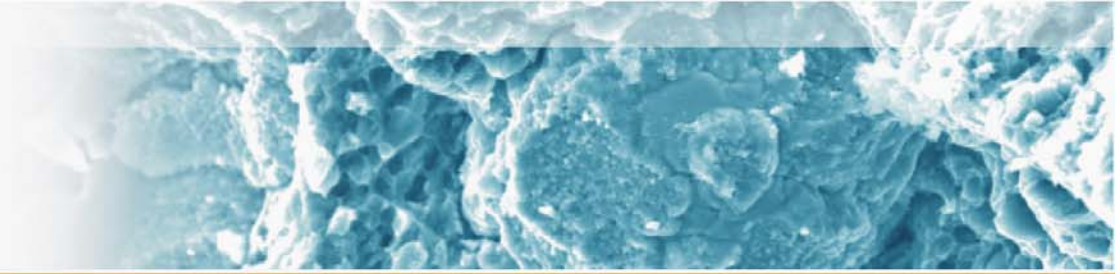


APS

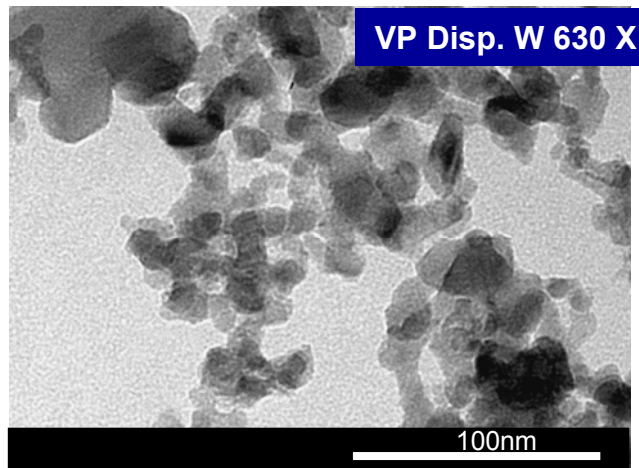


SPS

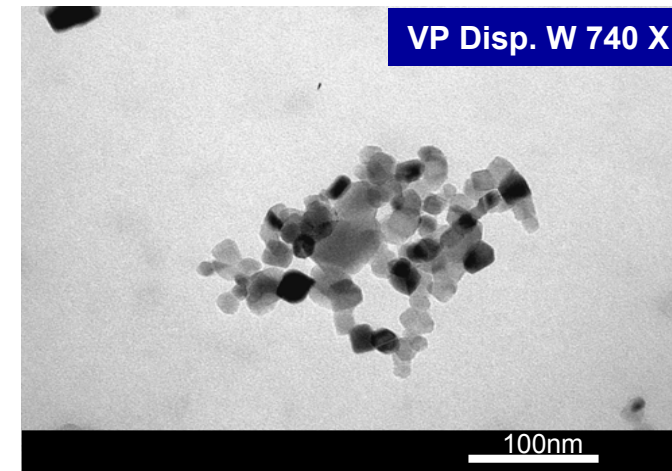




Alúmina

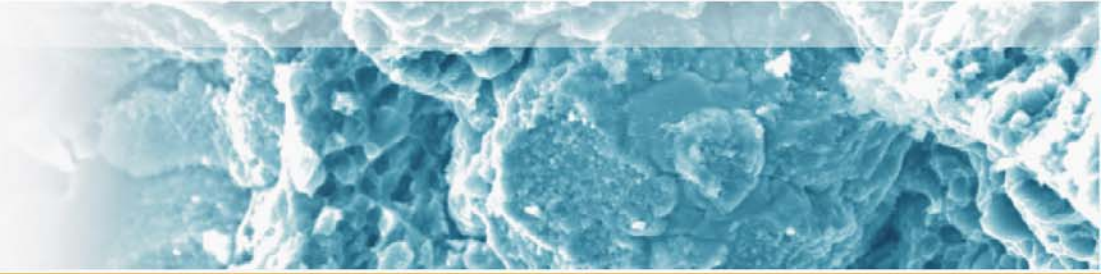


Titania

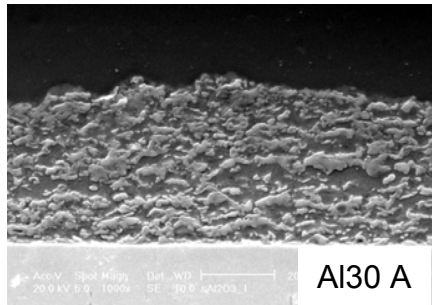


Composición	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Referencia	VP Disp. W 630 X	VP Disp. W 740 X
Fases cristalinas	γ y δ alúmina	Anatasa, trazas rutilo
Granulometría, nm	10	20
Carga en peso.%	30%	40%

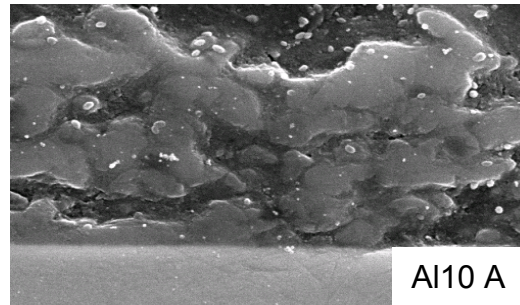




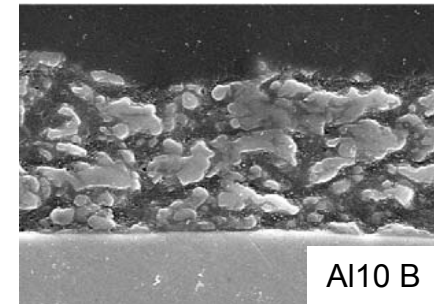
Recubrimientos	Al30A	Al10A	Al10B	AlTi10A	AlTli10B
Composición (% peso)	Al ₂ O ₃ (100)			Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (87-13)	
Carga polvo en suspensión (% peso)	30	10	10	10	10
Distancia de proyección (mm)	30	30	40	30	40



Ra 1,26±0,07mm
Espesor 53,0±3,7mm

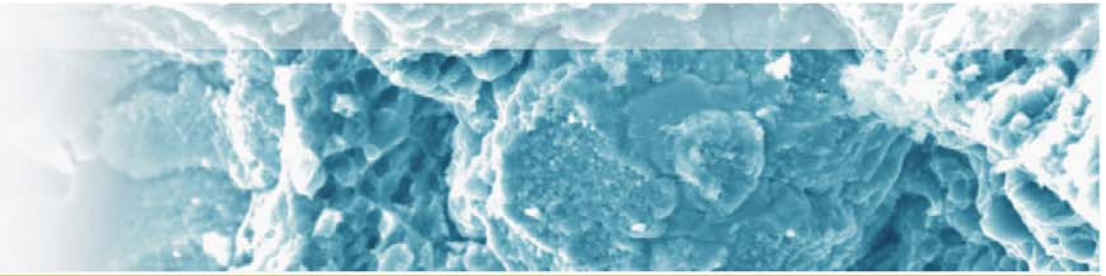


Ra 0,68±0,05 mm
Espesor 8,1±0,6 mm



Ra 0,70±0,06 mm
Espesor 11±1 mm

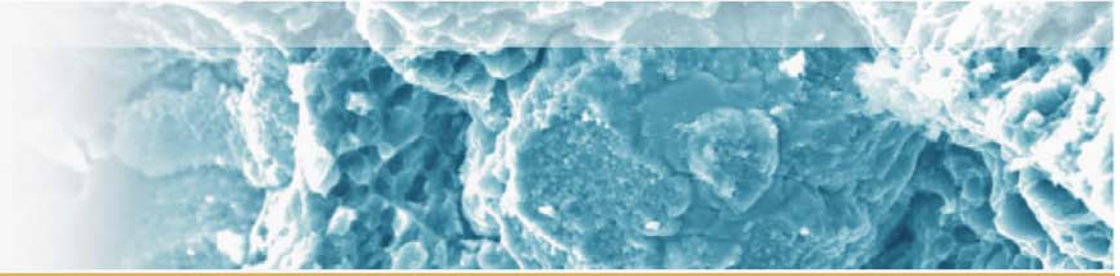
El espesor del recubrimiento depende de la carga de material en suspensión
La cohesión aumenta con la disminución de la carga de material y distancia de proyección



RESULTADOS

- Mediante la **optimización del proceso de APS** se obtienen recubrimientos que presentan microestructura con porcentajes apreciables de aglomerados parcialmente fundidos, que retienen la nanoestructura inicial, inmersos en una matriz totalmente fundida. Ello proporciona una mejora de la densidad de capas, reduce el tamaño de los splats y **mejora su comportamiento** frente al desgaste, o como barrera térmica, frente a los recubrimientos convencionales.
- Se ha desarrollado una **metodología** para la obtención de suspensiones concentradas estables en nanopartículas de Al_2O_3 , TiO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, que tras un proceso de atomización y tratamiento térmico, permite la obtención de **materia prima** con características adecuadas para su proyección térmica por **APS**.
- Puesta a punto la **técnica de SPS** que permite la proyección directa de la suspensión, o de precursores adecuados, para lograr recubrimientos de **excelentes prestaciones** o con **propiedades especiales** derivadas del carácter nanoestructurado de la materia prima





Gracias por su atención

