

Características de los recubrimientos Cr_3C_2 -NiCr en función del sistema de proyección térmica

V. HIGUERA¹, F.J. BELZUNCE², J.A. CARRILES¹

¹Universidad de Oviedo, Dpto. Construcción e Ingeniería de Fabricación.

²Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Campus Universitario, 33203 Gijón, Asturias, España

El material tipo cermet Cr_3C_2 -NiCr fue empleado como recubrimiento con una granulometría entre 5 y 106 μm ., siendo proyectado térmicamente por tres técnicas distintas: proyección por arco plasma no transferido (plasma), proyección mediante llama a elevada velocidad (HVOF) y la proyección por detonación a elevada frecuencia (HFPD). Este tipo de recubrimiento es empleado como elemento protector frente al desgaste en elementos de calderas de vapor como son los sobrecalentadores y recalentadores de vapor, en donde las condiciones de servicio tan severas (alta temperatura, erosión por cenizas volantes, etc.) acortan notablemente la vida útil de los materiales convencionales empleados. Se determinan las microestructuras, porosidades, contenidos en óxidos y microdurezas de los distintos recubrimientos obtenidos. También se llevaron a cabo ensayos de fatiga térmica similares a las condiciones imperantes en el interior de una caldera mediante el empleo de un combustor experimental. Finalmente fue determinada la adherencia de las capas a los sustratos receptores mediante ensayos de tracción. Los resultados obtenidos son discutidos en función de las características específicas de los diferentes sistemas de proyección utilizados.

Palabras clave: proyección térmica, cermets, alta temperatura, corrosión.

Influence of thermal-spray procedure on the properties of Cr_3C_2 -NiCr coating

A Cr_3C_2 -NiCr coating (5 y 106 μm .), was thermal-spray projected using different procedures (plasma, HVOF and HFPD) onto stainless steel specimens. This type of coating is normally used as protection against heat, corrosion and erosion actions encountered in superheater and reheater tubes in power plant boilers. The microstructures, porosities, oxide contents and microhardnesses of the coatings were determined. Thermal fatigue tests under simulative power plant service conditions were conducted in an experimental combustion chamber and, finally, the adhesion between the substrate and the coating layer was evaluated by means of tensile tests. The obtained results are discussed, and special attention was paid to the specific characteristics of the different spraying procedures.

Key words: Thermal-spray, cermets, high temperature, corrosion.

1. INTRODUCCION

El desarrollo de elementos protectores frente a los mecanismos de desgaste imperantes en sobrecalentadores y recalentadores en calderas quemando carbón pulverizado en unidades de potencia mediante el empleo de técnicas de deposición de materiales por la proyección térmica, requiere un profundo conocimiento de las características de estos productos y un amplio estudio del comportamiento de los mismos cuando son sometidos a condiciones de servicio severas (1).

La finalidad del presente trabajo es analizar la influencia que tiene sobre las características finales del recubrimiento el tipo de proyección térmica empleada, utilizando para ello las técnicas comerciales de arco Plasma, Llama Alta Velocidad- HVOF y Detonación a Elevada Frecuencia-HFPD.

2. PROYECCION TERMICA

La diferencia entre los distintos sistemas de proyección térmica se basa en la fuente energizante utilizada y el tipo de pistola empleado (2). Las características fundamentales de un proceso de proyección térmica por arco plasma es conseguir a través de un arco eléctrico de elevada energía, disociar e ionizar un gas, generalmente inerte, para formar el estado plasma caracterizado por velocidades de proyección del orden de 600 m/s y temperaturas de 10.000 K. Se incorpora a este chorro el material a proyectar, que es fundido y acelerado hasta su im-

pacto con la superficie que se desea recubrir (3). En lo que se refiere a un proceso de Llama a Elevada Velocidad (HVOF), la elevada energía es conseguida en una combustión controlada en donde se consigue un flujo de gases de post-combustión a una temperatura de 3.400 K y velocidades de las partículas del material a proyectar superiores a los a 650 m/s. (4). La proyección por Detonación a Elevada Frecuencia (HFPD), se basa en un cuidadoso diseño de un cañón que permite la detonación de una masa combustible-comburente de forma cíclica hasta más de 100 Hz y controlada, donde se incorpora el material a proyectar. Las partículas del material a proyectar son transportadas en el seno de la corriente de los gases procedentes de la combustión que se encuentran a unos 4.000K., y a velocidades superiores a los 800 m/s. (5)

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

En el presente trabajo se empleó como material de sustrato el acero inoxidable AISI 310 (1.4845 DIN) (25% Cr, 19% Ni). Todas las probetas empleadas fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM C633 (6), obtenidas a partir de perfiles calibrados.

La Tabla I muestra la composición y granulometría de las alea-

ciones micropulverizadas empleadas en cada uno de los procesos de proyección térmica llevados a cabo. En un principio se optó por la granulometría de 11-106 μm . para efectuar la proyección por plasma. Posteriormente los resultados obtenidos aconsejaron adoptar una granulometría más propia de los procesos de HVOF y HFPD, como es el caso de la elección de 5-45 μm . (fig.1)

TABLA I COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ [25 Cr_3C_2 .75 NiCr]

Composición Química Fase Cr_3C_2	%Cr	%C	%Fe	%Si	Otros
Proyección Plasma. Granulometría 11-106 μm	86.4	13.4	0.1	0.00	0.5
Proyección Plasma. Granulometría 5-45 μm	86.6	13	0.2	0.06	0.1
Proyección ^a HFPD/Proyección ^b HVOF Granulometría 5-45 μm	86.16	13.3	0.3	0.1	0.14

Composición Química Fase NiCr	%Ni	%Cr	%Si	%Mn	%Fe	%C	%S
Proyección Plasma Granulometría 11-106 μm	78.2	20.5	1.2	<0.01	0.1	0.00	$\leq 0,01$
Proyección Plasma Granulometría 5-45 μm	77.5	20.1	1.14	0.52	0.24	0.02	$\leq 0,01$
Proyección ^a HFPD/ ^b HVOF Proyección Granulometría 5-45 μm	78.0	20.4	1.4	0.00	0.2	0.00	$\leq 0,01$

^aHFPD-High frequency pulse detonation

^bHVOF-High velocity oxygen fuel

3.2 Proyección térmica

Antes de proceder a la proyección, los sustratos fueron granallados conforme a los procedimientos descritos en la Tabla II, donde se muestran también los valores de rugosidad media (R_a) obtenidos después del proceso de preparación superficial descrito. El material $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ fue proyectado térmicamente sobre los sustratos utilizando los parámetros que se exponen en la Tabla III.

TABLA II PREPARACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE GRANALLADO

Granallado	Plasma	HVOF	HFPD
Abrasivo	Acero angular	Alúmina	Alúmina
Presión aire (MPa)	1	0.5	0.7
Rugosidad, R_a (μm)	12.9	3.2	4.8

TABLA III PARÁMETROS MÁS SIGNIFICATIVOS DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA EFECTUADA

Recubrimiento:	U	X	W	V
Aleación micropulverizada	$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$
Granulometría, μm	11-106	5-45	5-45	5-45
Proyección térmica:	Plasma	Plasma	^a HFPD	^b HVOF
Espesor recubrimiento, μm	172,4	211	193	223
Frecuencia, Hz	-	-	55	-
Potencia arco	500A/74-80V	500A/70-80V	-	-
Gas de transporte	Nitrógeno	Nitrógeno	Nitrógeno	Nitrógeno
Distancia proyección, mm	100	64	200	300
Gas plasmógeno y presión, (MPa)	N_2/H_2 - 0.34	N_2/H_2 - 0.34	-	-
Combustible	-	-	Propileno/Metano	Propileno
Flujo combustible	-	-	55/10 lpm	420 lpm
Flujo oxígeno	-	-	170 lpm	60 lpm

3.3 Ensayos

El espesor del recubrimiento obtenido, la microestructura, porosidad y contenido de óxidos, fueron determinados empleando técnicas de microscopía óptica. La porosidad y la fracción volumétrica de óxidos fueron evaluados de acuerdo a la norma ASTM E562 (7). Para la determinación de la microdureza Vickers se empleó una carga de 200 g. (8).

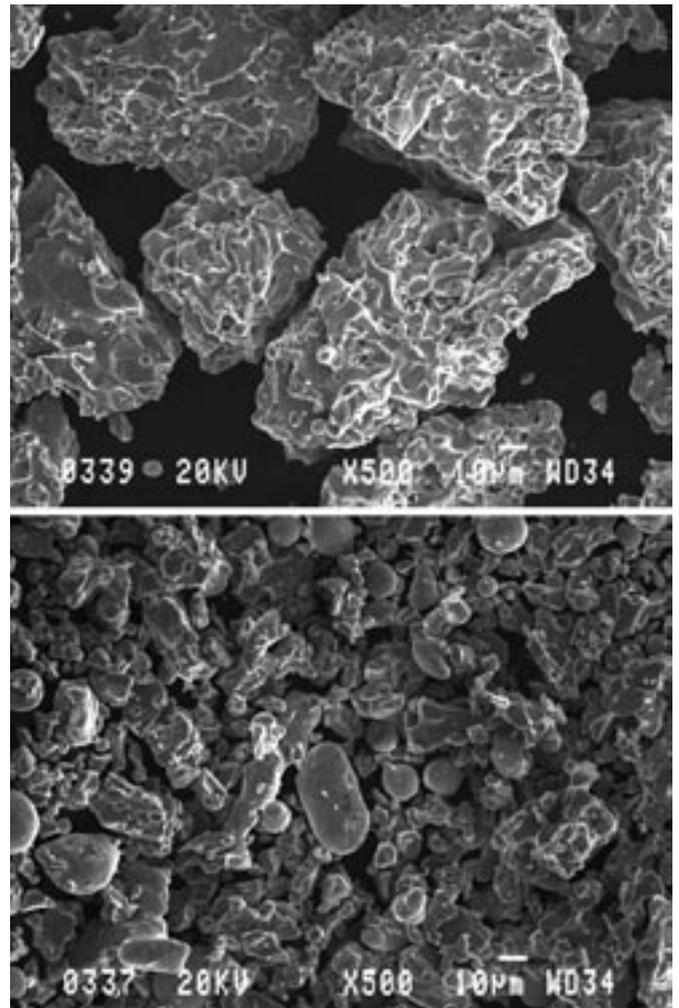


Figura 1 Morfología aleación $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ empleada en las proyecciones. a) Granulometría 11-106 μm . b) Granulometría 5-45 μm .

Los ensayos de fatiga térmica fueron realizados en un combustor experimental de 210 kW de potencia, empleando propano como combustible. La composición de los gases de combustión fue aproximadamente idéntica a la que existe en una caldera industrial, manteniéndose durante todo el ensayo un contenido de oxígeno libre entre el 3 y el 3,5%. Los ciclos de fatiga térmica realizados en el citado combustor consistieron en llevar a cabo cinco ciclos idénticos. Cada ciclo consiste en un primer periodo de calentamiento a 800°C (1073K), temperatura que se mantiene durante una hora, seguido de un periodo de enfriamiento, hasta alcanzar los 100 °C (373K) ($\Delta T_{\text{avg}} = 12\text{K}/\text{min}$), al cabo de otra hora.

Los ensayos de adherencia fueron realizados de acuerdo con la norma ASTM C633 (6) con el fin de conocer la influencia de los procesos de fatiga térmica en dicha adhesión.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Microestructura, microdureza y adherencia de los recubrimientos

La figura 2 muestra la morfología típica de las capas proyectadas. Se representan solo las microestructuras de las capas proyectadas por plasma y HFPD, siendo muy similares las obtenidas por HVOF a estas últimas.

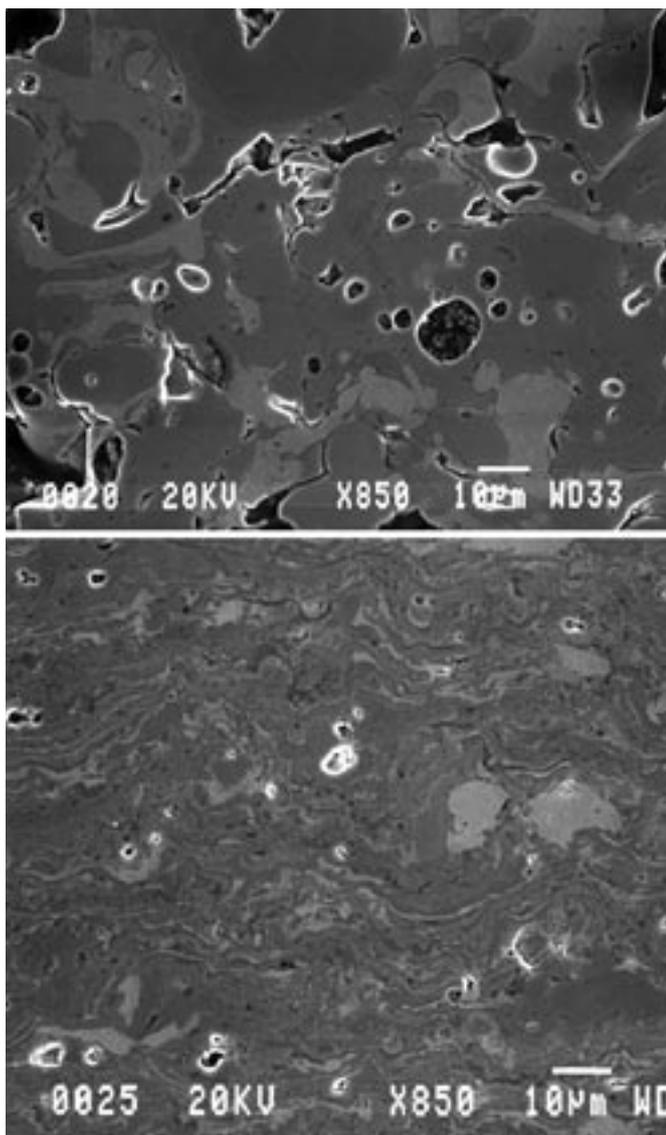


Figura 2 Microestructura del recubrimiento Cr₃C₂-NiCr . a) Proyección plasma (11-106 μm.); b) Proyección HFPD (5-45 μm.)

Los recubrimientos proyectados tanto por plasma, llama alta velocidad (HVOF) y detonación a elevada frecuencia (HFPD) afectan a la microdureza superficial del sustrato receptor (AISI 310), aumentándola de forma considerable especialmente en el caso de la proyección por plasma (426 HV) (figura 3), alcanzando dicho endurecimiento hasta una profundidad comprendida entre 75 μm (HVOF) y 275 μm (Plasma). La figura 4 muestra las líneas de deformación producidas a causa de la fuerte deformación plástica que tiene lugar en la región endurecida del sustrato justo debajo del recubrimiento.

En la Tabla IV se representan los valores medios de microdureza (HV) , porosidad y fracción volúmetrica de óxidos, así como las desviaciones típicas obtenidas. También se incluyen en la misma tabla los valores de adherencia de las capas tras su proyección y los valores de adherencia residual una vez que estos recubrimientos fueron sometidos a fatiga térmica (100-800°C/373-1073K). Se pone de manifiesto que la proyección por plasma de la granulometría más gruesa (U) proporciona valores de la porosidad de capa apreciablemente mayores que los otros procedimientos de proyección, por lo que se utilizó una granulometría más fina (X) con la intención de mejorar la integridad de la capa.

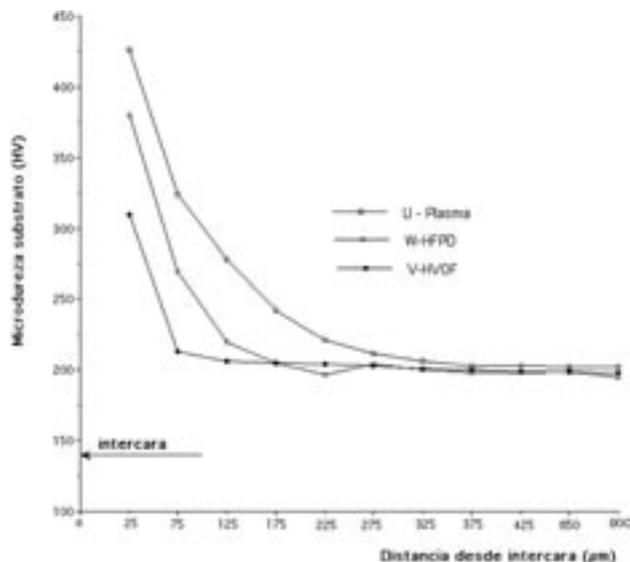


Figura 3 Variación de la microdureza media de un sustrato AISI 310 recubierto por Cr₃C₂-NiCr

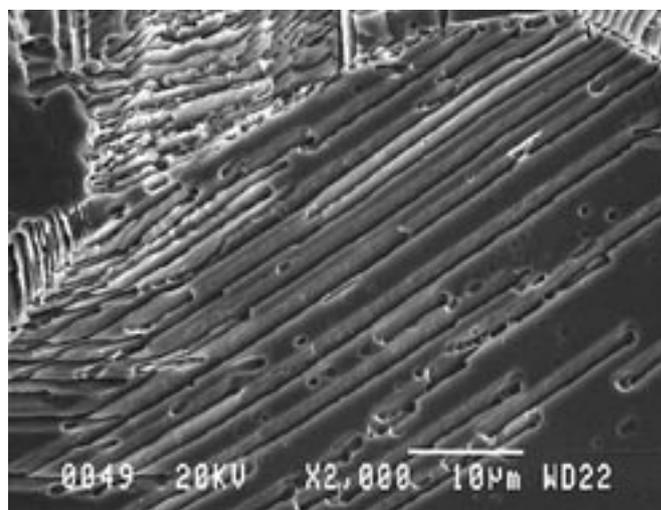


Figura 4 Líneas de deformación en el sustrato en la región cercana al recubrimiento

TABLA IV MICRODUREZA DE LAS CAPAS, POROSIDAD Y FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE ÓXIDOS Y ADHERENCIA DE LAS CAPAS

Recubrimiento	U	X	W	V
Microdureza HV en sección transversal	561±27	617±16	696±18	920±47
Microdureza HV en sección superficial	503±22	547±21	668±24	846±23
Porosidad Vv % en sección superficial	4.3±0.7	2.1±0.4	1.6±0.3	2.2±0.3
Porosidad Vv % en sección transversal	2.4±0.4	1.6±0.2	1.0±0.2	1.4±0.5
Oxidos Vv % en sección superficial	2.9±0.6	3.3±0.5	2.2±0.3	3.9±0.5
Oxidos Vv % en sección transversal	2.0±0.4	2.6±0.3	1.5±0.4	2.5±0.2
Adherencia (MPa) temperatura ambiente	60	63	66.5	64
Adherencia (MPa) tras fatiga térmica 100-800°C	49	38	65.7	65

El tipo de técnica de proyección empleada influye en la microdureza de las capas Cr₃C₂-NiCr, siendo el valor medio (transversal-superficial) para la proyección por plasma de 582HV, que es 300HV inferior al valor obtenido para la misma aleación proyectada por HVOF (882HV). Una mayor microdureza puede resultar beneficiosa dado el aumento de resistencia al desgaste erosivo que ofrece, si bien hay que tener en cuenta que estos valores vienen limitados por el riesgo de rotura frágil.

Por otro lado, el procedimiento de proyección no afecta al valor de la adherencia de los recubrimientos al sustrato, ya que se obtienen valores aproximados (60-64MPa), en todos los casos sin embargo, tras realizar los ensayos de fatiga térmica en un combustor experimental (100-800°C / 373-1073K), la aleación Cr₃C₂-NiCr proyectada por plasma no mantiene los valores de adherencia iniciales ya que ésta disminuye prácticamente a la mitad (38MPa), disminuyendo también, aunque en menor medida, cuando la proyección se hace con una granulometría mayor (U).

5.CONCLUSIONES

Los procesos de proyección térmica empleados para obtener recubrimientos protectores del desgaste producen un endurecimiento del acero inoxidable que se pone de manifiesto no sólo cuantitativamente, sino también cualitativamente con la aparición de líneas de deformación que afectan a una región superior a las 120 µm.

La microestructura del recubrimiento (porosidad y óxidos) no depende del tipo de proyección térmica empleado, si bien en el caso de la proyección por plasma la granulometría de polvo empleada influye en estos parámetros.

La fuerza de anclaje de las capas siempre es muy elevada y en el caso de las proyecciones por HVOF y HFPD no se ve afectada aquella por la fatiga térmica

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Principado de Asturias a través de la FICYT, proyecto número PC-MAT 98-01. Nuestro agradecimiento también al Centro de Proyección Térmica de la Universidad de Barcelona y a la empresa Aerostar Coatings, por su colaboración.

BIBLIOGRAFIA

- 1.V. Higuera Hidalgo, F.J. Belzunce Varela, A. Carriles Menéndez, S.Poveda Martínez. *J. Mater.Sci.*, 37 ,649-654 (2002).
2. S. Grainger and J. Blunt, , pp. 119 in "Engineering Coatings" , Abington Publishings (1998).
- 3.R.C. Tucker, pp.497 in *Surface Engineering*, Vol. 5, ASM Handbook .ASM Int., (1994).
- 4.J.M. Guillemany , J. Sánchez, *Tratamientos Térmicos* , pp. 36. (Sept., 1997)
- 5.I. Fagoaga, G. Barykin, J.de Juan, T. Soroa y C.Vaquero, pp. 282., in *Proceedings of the United Thermal Spray Conference*, Düsseldorf, Germany, edited by DVS-Verlag, (1999).
- 6.ASTM C 633, ASTM Standards (1979).
7. ASTM E 562, ASTM Standards (1976).
8. F.J.Belzunce , V. Higuera, S. Poveda "Oxidación a alta temperatura de recubrimientos de CoNiCrAlY" , *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 39, Vol. 3, pp. 333-336 (2000)

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03

