

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática
y de Telecomunicación

Desarrollo y evaluación de nuevos recubrimientos para la mejora de eficiencia en las plantas solares de concentración de potencia (CSP)



Máster Universitario en Ingeniería de Materiales y
Fabricación

Trabajo Fin de Máster

Autor: Rubén Hurtado Salvador

Director: Carlos Berlanga Labari

Pamplona, septiembre 2021

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Agradecimientos

Primeramente, quisiera agradecer a mi profesor y tutor Dr. Carlos Berlanga Labari de la Universidad Pública de Navarra, ya que gracias a él estoy trabajando dentro de un proyecto relevante dentro del sector de energías renovables y que, me ha permitido desarrollar el presente trabajo. Por otro lado, tengo que darle las gracias por todo el conocimiento que he adquirido y que estoy adquiriendo en la parte de materiales, degradación de materiales, ensayos de corrosión, recubrimientos...etc. Sin él nada de esto hubiera sido posible.

Por otro lado, quiero mencionar y dar las gracias a todas esas personas que se han implicado en el proyecto, que han trabajado junto a mí y me han ayudado. Jaume Nin y Sergi Font de la compañía TMCOMAS, implicados en el proyecto y trabajando conjuntamente en los recubrimientos por proyección térmica; gracias a ellos he podido adquirir más conocimientos sobre esta tecnología y en la caracterización de este tipo de recubrimientos. También agradecer a Gustavo Moreno de la UPNA por ayudarnos con la homogeneización de las sales y a Pablo Pujol (UPNA) por los análisis de estas. Quisiera agradecer, además, a Adrián Claver (UPNA) por haberme ayudado en la caracterización por microscopía confocal, a Inocencio Ibarrola (UPNA) del laboratorio de fabricación por todos los trabajos realizados y a José Javier Vesperinas (UPNA) por el corte de las muestras con los recubrimientos. Por último y no menos importante, a José Fernández Palacio de la Asociación de la Industria Navarra (AIN) por la caracterización de las muestras por microscopía electrónica de barrido SEM-EDX.

Para acabar, quiero agradecer a esas personas que han estado ahí y me han apoyado en todo momento y animado a lo largo del máster y del proyecto; ellos son mi familia, mis amigos y mi pareja. A todos ellos, gracias de corazón.

Resumen

Las plantas de concentración solar de potencia (CSP) es una tecnología en continuo desarrollo por mejorar la eficiencia de este tipo de energías renovables. Estas tecnologías utilizan como medio de almacenamiento de energía térmica solar (TES) sales fundidas. Las plantas CSP de primera generación utilizan sales fundidas de nitratos, de las cuales, la más empleada es la Solar Salt (60 wt% NaNO_3 y 40 wt% KNO_3). Sin embargo, las plantas CSP de segunda generación utilizan otro tipo de sales fundidas como pueden ser de cloruros o de carbonatos. La ventaja que tienen este tipo de sales es su estabilidad a altas temperaturas hasta al menos 750 °C. Uno de los problemas que aparecen con este tipo de sales es su alta corrosividad en los metales, por lo que actualmente se está poniendo foco en soluciones que mitiguen esta problemática. Se ha visto que el empleo de recubrimientos mediante diferentes técnicas de deposición y compuestos es la línea principal de estudio. Además, de estas soluciones se está estudiando el empleo de nanopartículas cerámicas dispersas dentro de las sales para que estas no afecten severamente al metal.

En el presente trabajo se estudiará el comportamiento de dos aceros inoxidables austeníticos AISI 321 y AISI 347 frente a sales fundidas de cloruros a una temperatura de 700 °C durante 200 horas bajo una atmósfera de aire atmosférico. En adición, se ensayaron en dos sales diferentes. Por un lado, se prepararon utilizando una mezcla binaria KCl-NaCl. Por otro lado, se mezcló utilizando una composición ternaria KCl-MgCl₂-NaCl.

Tras la revisión bibliográfica realizada, se han escogido dos recubrimientos por proyección térmica con el objetivo de mitigar la corrosión en estos materiales. Se depositará sobre los dos sustratos un recubrimiento MCrAlX (M: Ni, y/o Co; X: Y, Hf, Si, y/o Ta), Amdry 997, mediante proyección térmica a alta velocidad (HVOF) y un recubrimiento NiCrAl, Metco 443NS, mediante proyección térmica por plasma atmosférico (APS). Las condiciones de ensayo de estas muestras será igual que para las muestras sin recubrir.

Los resultados obtenidos tras los ensayos de corrosión por sales fundidas de cloruros a 700 °C durante 200 h muestran un ataque bastante severo en las muestras sin recubrimiento obteniendo reducciones de espesor hasta el 51%. Sin embargo, los resultados adquiridos tras el ensayo de corrosión de las muestras con los recubrimientos por proyección térmica mostraron mejor comportamiento frente a la corrosión por sales fundidas que las muestras AISI 321 y AISI 347 sin recubrir, obteniendo una reducción de hasta el 30,62% del espesor del sustrato original.

Tabla de contenidos

Agradecimientos.....	1
Resumen	2
Abreviaciones y acrónimos.....	5
CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE SOBRE PLANTAS DE CONCENTRACIÓN SOLAR DE POTENCIA	7
1.1. PLANTAS DE CONCENTRACIÓN SOLAR DE POTENCIA (CSP)	7
1.2. INTERACCIÓN DE CLORUROS FUNDIDOS CON ALEACIONES METÁLICAS	11
1.3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS EN RECUBRIMIENTOS.....	12
CAPÍTULO 2: TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA.....	32
2.1. INTRODUCCIÓN	32
2.2. ESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS, PROPIEDADES Y APLICACIONES [24].....	35
2.2.1. Estructura y características de los recubrimientos	35
2.2.2. Propiedades de los recubrimientos	39
2.2.3. Funciones de los recubrimientos.....	41
2.3. TÉCNICAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA [24]	46
2.3.1. Técnicas por combustión	47
2.3.2. Técnicas por descarga eléctrica.....	56
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	68
3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	68
3.1.1. Preparación de las muestras AISI 321 y AISI 347	68
3.1.2. Preparación de las muestras AISI 321 y AISI 347 con recubrimiento	71
3.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE SALES SOLARES	73
3.2.1. Sal binaria: KCl-NaCl	74
3.2.2. Sal ternaria: KCl-MgCl ₂ -NaCl	75
3.3. ENSAYO DE CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS EN SALES FUNDIDAS.....	77
3.3.1. Ensayo de las muestras AISI 321 y AISI 347	77
3.3.2. Ensayo de las muestras AISI 321 y AISI 347 con recubrimiento	78
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	79
3.4.1. Microscopia confocal.....	79
3.4.2. Preparación metalográfica de las muestras sin recubrimiento	80
3.4.3. Preparación metalográfica de las muestras con recubrimiento.....	82

3.4.4. Determinación de la dureza de los recubrimientos	83
3.4.5. Microscopía óptica	85
3.4.6. Microscopía electrónica de barrido: SEM-EDX	86
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
4.1. Evaluación de las muestras AISI 321 y AISI 347 tras ensayo de corrosión por sales fundidas	89
4.1.1. Observación visual y macroscópica	89
4.1.2. Microscopía óptica	90
4.1.3. SEM-EDX.....	93
4.2. Evaluación de los recubrimientos por proyección térmica antes del ensayo de corrosión por sales fundidas	95
4.2.1. Resultados de espesor	95
4.2.2. Resultados de dureza	96
4.2.3. Resultados de rugosidad	97
4.2.4. Microestructura de los recubrimientos antes del ensayo	98
4.3. Evaluación de los recubrimientos por proyección térmica tras el ensayo de corrosión por sales fundidas	100
4.3.1. Observación visual y macroscópica	100
4.3.2. Microscopía óptica	102
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	108
CAPÍTULO 6: REFERENCIAS	111
ANEXOS.....	115

Abreviaciones y acrónimos

APS	Atmospheric Plasma Spray
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Back-scattered electrons
CE	Counter Electrode
CSP	Concentrated Solar Power
CVD	Chemical Vapor Deposition
DE	Deposit efficiency
D-gun	Detonation gun
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDM	Electrical Discharge Machining
EDS, EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EMI	Electromagnetic Interference
HRC	Hardness Rockwell C
HT	High Temperature
HTF	Heat Transfer Fluid
HV	Hardness Vickers
HVAF	High Velocity Air-Fuel
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel
id.	Identificación
IFR	Linear Fresnel reflector
ISO	International Organization for Standardization
LCOE	Levelized Cost of Energy
LT	Low Temperature
MAPP	Methyl-acetylene-propadiene (stabilized gas)
MF-sputtering	Medium Frequency sputtering
MOD	Metal-Organic Decomposition
NCC	Non-Conductive Ceramic
NREL	National Renewable Energies Laboratory
Núm., nº	Número
OCP	Open Circuit Potential
OFHC	Oxygen-free high conductivity (copper)
PCM	Phase Change Materials
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
PVA	Polyvinyl alcohol
PVD	Physical Vapor Deposition

R_a	Rugosidad lineal media
RE	Reference Electrode
RF	Radio Frequency
RFI	Radio Frequency Interference
S.L.	Socienda Limitada
SE	Secondary electrons
SEGS-1	Solar Energy Generating Systems - 1
SEM	Scanning Electron Microscope
SS	Stainless Steel
TBC	Thermal Barrier Coating
TES	Thermal Energy Storage
TGA	Thermogravimetric análisis
Ud.	Unidad
VPS	Vacuum Plasma Spray
WE	Working Electrode
XRD	X-ray diffraction
YSZ	Yttria-Stabilized Zirconia
Z	Número atómico

CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE SOBRE PLANTAS DE CONCENTRACIÓN SOLAR DE POTENCIA

1.1. PLANTAS DE CONCENTRACIÓN SOLAR DE POTENCIA (CSP)

Las plantas de concentración solar de potencia (CSP) con sistema de almacenamiento de energía térmica (TES) están surgiendo como uno de los tipos de plantas de potencia más prometedoras en el futuro del sector de energías renovables, ya que pueden suministrar electricidad distribuible y a bajo costo en abundancia, pero con energía solar intermitente [1].

Desde el año 2008 hasta el 2018, la capacidad global de las plantas CSP instaladas aumentó significativamente de ~0,5 hasta ~5,5 GW de potencia. En este momento, la mayoría de las plantas CSP de ~5,8 GW en funcionamiento, están localizadas en España, Estados Unidos, Marruecos y el sur de África, mientras que en el norte y mitad del este de África y China están construyendo la mayoría de las nuevas plantas CSP de ~2,2 GW [1].

Dentro de la tecnología CSP existen varios tipos como el reflector lineal Fresnel (IFR), de receptor central (por ejemplo, torre de potencia), sistemas parabólicos de plato/motor, y sistemas cilindro-parabólicos como se puede observar en la **Figura 1** [1].

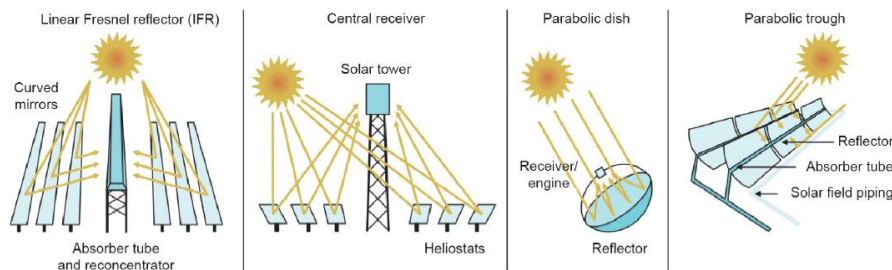


Figura 1. Tecnologías CSP.

Entre los cuales, los tipos reflector lineal Fresnel y los sistemas cilindro-parabólicos pertenecen a los sistemas CSP de enfoque lineal, mientras que los tipos de torre de potencia y los sistemas parabólicos de plato/motor son de enfoque puntual. En comparación con los sistemas CSP de enfoque lineal, los de enfoque puntual pueden producir calor solar a mayores temperaturas debido a una mayor proporción de concentración de luz solar. Por tanto, pueden tener mayores eficiencias energéticas y un menor costo nivelado de electricidad (LCOE). La mayoría de las plantas CSP actuales en funcionamiento usan la tecnología cilindro-parabólica debido a su simplicidad de construcción y mantenimiento, mientras que la mayoría de las plantas CSP en construcción son sistemas de torre de potencia [1].

Las plantas termosolares de primera generación como el sistema de generación eléctrica solar cilindro-parabólica I (SEGS-I) en Estados Unidos no tenían integrado un sistema de almacenamiento térmico y por ello, no pueden producir electricidad distribuible. Con el fin de incrementar la competitividad en comparación con las plantas de potencia convencionales y otras tecnologías de energías renovables, los sistemas

TES usan, por ejemplo, sales nitradas fundidas a bajas temperaturas (293-393 °C; por ejemplo, la planta CSP cilindro-parabólica Andasol 1 en España) y a altas temperaturas (290-565 °C, por ejemplo, las plantas CSP de torre de potencia Gemasolar en España mostrada en la **Figura 2**, y Crescent Dunes en Estados Unidos) están integradas en las plantas CSP de la segunda generación para generar electricidad distribuible y reducir el LCOE [1].



Figura 2. Gemasolar, planta CSP de torre de potencia en Sevilla, España.

Las tecnologías TES pueden clasificarse como TES sensibles usando materiales líquidos o sólidos, TES latentes usando materiales de cambio de fase y TES termoquímicos usando materiales reactivos químicos reversibles. En el caso de las tecnologías que usan sales nitradas fundidas sería una tecnología TES sensible [1].

En la **Figura 3** se ilustra una planta CSP típica de segunda generación de torre de potencia en donde se usa sales nitradas fundidas en el sistema de almacenamiento TES [1].

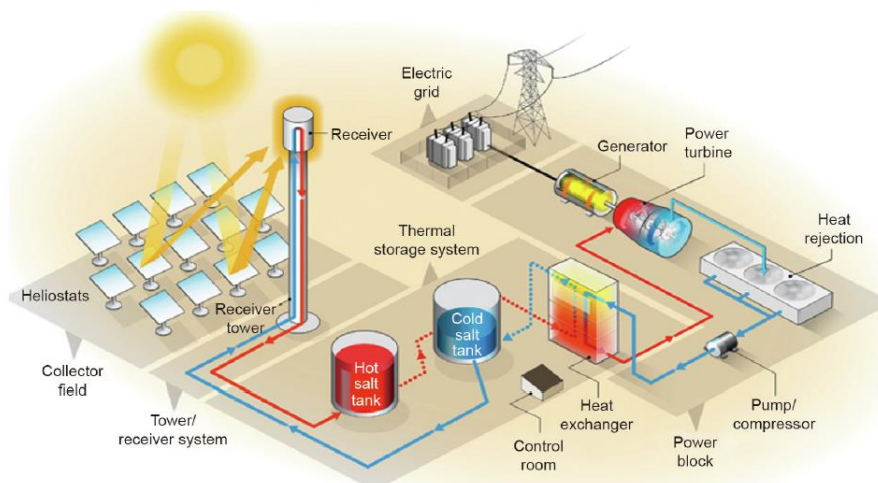


Figura 3. Esquema típico de planta CSP de segunda generación de torre de potencia con sales nitradas fundidas como materiales de almacenamiento térmico o fluidos de transferencia de calor.

Este tipo de plantas CSP están constituidas por cuatro partes principales- heliostatos, una torre receptora, un sistema TES de sales fundidas y un sistema de generación de

potencia. La luz solar es reflejada por los helióstatos hacia el receptor central situado en la parte superior de la torre, y transformada en calor por el absorbedor en el receptor. El calor absorbido es transferido y almacenado en un fluido de transferencia de calor (HTF) y material TES (por ejemplo, sales fundidas), y puede ser usado para generar electricidad mediante un ciclo de potencia convencional de Rankine por vapor de agua. El almacenamiento económico del calor solar en el material de almacenamiento térmico permite a las plantas CSP generar electricidad renovable de bajo costo disponible durante las noches, es decir, en ausencia de luz solar [1].

Las sales fundidas TES comerciales más comunes son una mezcla no eutéctica de $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ (60 wt%/40 wt%), comúnmente denominadas como Solar Salt [1]. En la **Figura 4** se muestra un tanque de almacenamiento de sales fundidas para una planta CSP, en concreto en la planta de potencia solar Crescent Dunes, el cual tiene un enorme tamaño con 12,2 m de alto y 42,7 m en diámetro, además de una capacidad de almacenamiento de 32.000 toneladas de sales fundidas [2].



Figura 4. Tanque de almacenamiento de sales fundidas para la planta de potencia solar Crescent Dunes.

La capacidad de almacenamiento de calor Q de un sistema TES de sal fundida puede definirse como la diferencia de temperatura del tanque caliente y el frío ΔT , así como la masa m y el calor específico c_p de la sal fundida:

$$Q = mc_p\Delta T$$

Sin embargo, las mezclas de sales fundidas de nitratos usadas en las plantas CSP de segunda generación tienen una temperatura máxima de operación limitada alrededor de 565 °C debido a la descomposición térmica [1].

En 2017, el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) en Estados Unidos propuso la demostración de una hoja de ruta de la siguiente generación de la tecnología CSP (Gen3 CSP) con temperaturas TES/HTF más altas de operación (temperatura máxima de operación por encima de los 700 °C) [1].

En comparación a la actual tecnología con sales fundidas de nitratos, se espera tener temperaturas de operación superiores con menores gastos de capital (CAPEXs). Las prometedoras tecnologías TES incluyen tecnologías mediante sales fundidas utilizando sales con una mayor estabilidad térmica como son las sales de cloruros y de carbonatos, tecnología de materiales de cambio de fase (PCM) basada en sales, y tecnología mediante partículas sólidas como, por ejemplo, el uso de partículas

sinterizadas de bauxita. Entre estas tecnologías de almacenamiento térmico, la tecnología por sales fundidas usando sales con mayor estabilidad térmica representa el mayor acercamiento, y se considera que será una de las más prometedoras tecnologías TES para la siguiente generación de tecnología CSP, ya que este acercamiento no significaría un cambio del estado del arte de las plantas CSP de torre de potencia (**Figura 3**) [1].

En la **Figura 5** se muestra el esquema de uno de los conceptos propuestos por el NREL de la siguiente generación de plantas CSP.

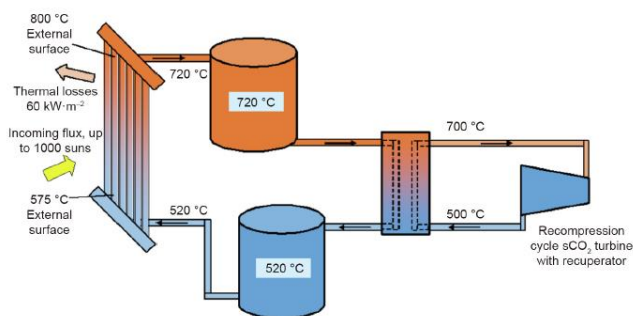


Figura 5. Concepto CSP de la siguiente generación esquemático propuesto por el NREL.

Se trata de un sistema TES/HTF de sales fundidas novedoso (rango de temperatura de operación de 520-720 °C) combinado con un ciclo de potencia Brayton de dióxido de carbono supercrítico (sCO₂) (rango de temperatura de operación de 500-700 °C). En comparación con el ciclo de potencia de vapor convencional con una eficiencia de energía térmica a eléctrica del ~40%, el ciclo de potencia de Brayton con sCO₂ puede tener una eficiencia de energía térmica a eléctrica superior al 50%. Por tanto, tiene un gran potencial de aplicación en la siguiente generación de plantas CSP y otras plantas de potencia como centrales nucleares [1].

Las sales fundidas cloradas como MgCl₂/NaCl/KCl son uno de los materiales TES/HTF más prometedores en la siguiente generación por sales fundidas debido a sus excelentes propiedades termo-físicas (por ejemplo, viscosidad, conductividad térmica...), alta estabilidad térmica (> 800 °C) y bajo coste (< 0,35 USD · kg⁻¹). Adicionalmente, la experiencia en el desarrollo en sales nitradas fundidas se puede usar para superar los retos en el desarrollo con estas nuevas sales fundidas. Sin embargo, en comparación con las sales fundidas nitradas, uno de los principales retos adicionales es la alta corrosividad de las sales fundidas cloradas en materiales metálicos de construcción a altas temperaturas. Por lo tanto, efectividad, eficiencia y tecnología de control de la corrosión son esenciales para el avance de esta tecnología [1].

1.2. INTERACCIÓN DE CLORUROS FUNDIDOS CON ALEACIONES METÁLICAS

Los mecanismos de corrosión de las aleaciones metálicas en las sales de cloruros fundidos son complejos con diferentes interacciones entre la atmósfera, las sales fundidas, la capa de corrosión exterior, la capa de corrosión interior y la matriz de las aleaciones metálicas [2].

Se han realizado esfuerzos de investigación para comprender el mecanismo de corrosión de las aleaciones metálicas en las sales de cloruro fundidas bajo atmósfera oxidante o inerte y, se puede concluir, que la interacción entre cloruros fundidos con impurezas corrosivas (O_2 , Cl_2 , HCl , OH^-), y aleaciones metálicas tiene dos etapas:

- Etapa 1: oxidación de elementos en aleaciones.
- Etapa 2: disolución, precipitación y/o vaporización de elementos metálicos oxidados.

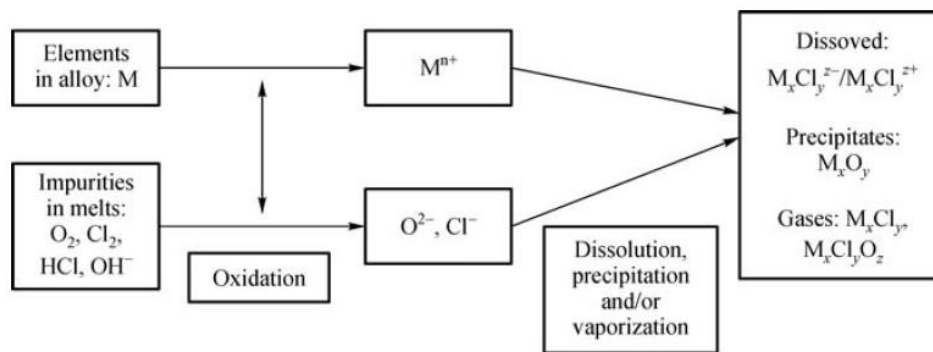


Figura 6. Interacción entre los cloruros fundidos con las impurezas corrosivas y aleaciones metálicas.

El elemento de aleación M, como por ejemplo el Cr que tiene una mayor fuerza electromotriz, reacciona más rápidamente con las impurezas oxidantes. Así, en teoría, los elementos de aleación (Al, Mn, Cr, Fe, Ni) oxidados por oxidación de impurezas en cloruros fundidos a iones metálicos tienden a agotarse de las aleaciones de acuerdo con la secuencia de $Al > Mn > Cr > Fe > Ni$. Este fenómeno ha sido observado y reportado en diferentes estudios. Los iones metálicos disueltos en los cloruros fundidos interactúan con los iones en la masa fundida para formar, por ejemplo, iones cloruro estables $M_xCl_y^{z-}/M_xCl_y^{z+}$, precipitados de óxido M_xO_y , gases $M_xCl_y/M_xCl_yO_z$, que pueden aumentar las reacciones de oxidación de los aleantes con las impurezas en los cloruros fundidos [2].

1.3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS EN RECUBRIMIENTOS

En el presente subapartado, se mostrará la revisión bibliográfica realizada en donde se resume los distintos artículos científicos que estudian el comportamiento frente a la corrosión de sales fundidas para distintos materiales con distintos recubrimientos depositados mediante técnicas diferentes. En el apartado **ANEXOS** se adjunta una tabla resumen de la revisión bibliográfica.

Revisión de artículos en sales fundidas de nitratos

Corrosion resistance of protective coatings against molten nitrate salts for thermal energy storage and their environmental impact in CSP technology, V. Encinas-Sánchez, E. Batuecas, A. Macías-García, C. Mayo, R. Díaz, F.J. Pérez. Solar Energy, 2018 [3].

En este estudio se investigó el comportamiento frente a la corrosión del acero P91 con un recubrimiento mediante sol-gel de itrio-dopada con zirconia (ZrO_2 - Y_2O_3) y un acero inoxidable AISI 304 sin recubrir. El medio fue sales fundidas de nitratos ($NaNO_3$ - KNO_3) a una temperatura de 500 °C durante 1000 horas de ensayo.

Para ello se prepararon las probetas, la mezcla de sales y el recubrimiento sol-gel, así como su deposición sobre el metal base. Por un lado, las probetas se cortaron a las dimensiones de 20 x 10 x 2 mm³, seguido de un rectificado y pulido, además de la limpieza ultrasónica con alcohol y agua desionizada. Por otro lado, las sales se prepararon según la composición comercial Solar Salt®, es decir, 60 wt% $NaNO_3$ y 40 wt% KNO_3 . La preparación del recubrimiento se llevó a cabo en aire mediante la técnica dip-coating (por inmersión) utilizando los parámetros de deposición de acuerdo con un estudio previo. Los recubrimientos se obtuvieron a una tasa de retiro de 25 mm/min y sinterizado a 500 °C durante dos horas aplicando tasas de calentamiento/enfriamiento de 3 °C/min. Antes de ello se secaron a 100 °C durante 60 minutos en un horno.

La prueba de corrosión consistió en introducir las muestras en crisoles de alúmina, completamente sumergidas en la mezcla de sal. Después se introdujeron los crisoles en un horno y se aumentó la temperatura hasta llegar a los 500 °C de temperatura. Durante la prueba de corrosión, las muestras se analizaron mediante un método gravimétrico a 0, 24, 72, 168, 250, 500, 750 y 1000 horas. Tres muestras se utilizaron para cada momento. Después las muestras se secaron, se pesaron y mediante diferencia de pesos se analizó la resistencia a la corrosión.

La **Figura 7** muestra la curva gravimétrica obtenida para cada probeta, donde, se ve claramente que el recubrimiento ofrece una gran mejora a este acero (P91) frente a la corrosión en la sal binaria ya que después de 1000 h de ensayo el acero P91 con el recubrimiento sufrió una pérdida de peso de 0,05007 mg/cm², mientras que el AISI 304 sufrió una pérdida de 0,04373 mg/cm² tras 1000 h.

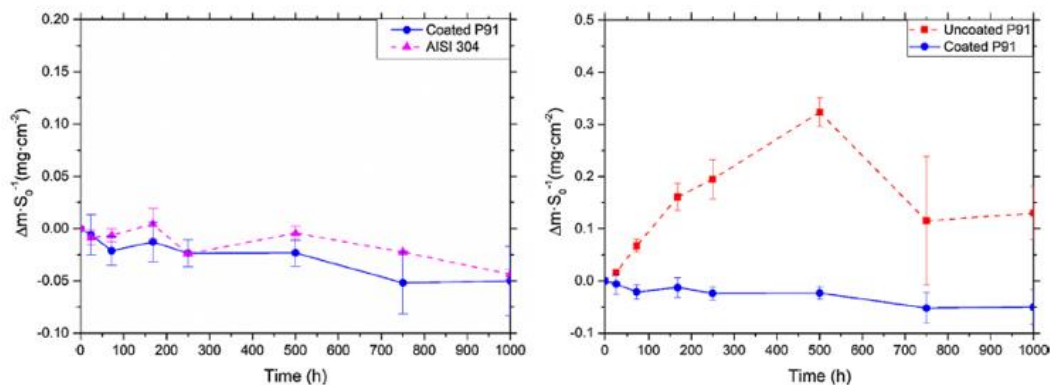


Figura 7. Análisis gravimétrico de las muestras en contacto con la Solar Salt fundida a 500 °C.

La compactación de la capa de revestimiento entre 1 – 1,4 μm (1,68% de Zr y 1,01% de Y) durante la prueba de corrosión está relacionada con la temperatura de trabajo y las especies de difusión, que pueden conducir a la formación de compuestos compactos de Fe-Zr.

Slurry aluminizing: A solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants, A. Soleimani Dorcheh, M.C. Galetz. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016 [4].

En este artículo, el equipo investigó el comportamiento frente a la corrosión del acero P91 sin recubrir y con un recubrimiento aluminizado. Además de este acero, se estudió el acero inoxidable AISI 304 sin recubrir y con el recubrimiento aluminizado. Por otro lado, se utilizaron dos medios distintos de sales fundidas de nitratos (NaNO_3 y KNO_3), una sal con mayor pureza (Sal 1) y otra sal con menor pureza (Sal 2) a 600 °C de temperatura durante 2500 horas de ensayo.

Para ello se prepararon los sustratos, el aluminizado por slurry y la composición de sales. Por un lado, las muestras se cortaron mediante EDM con las dimensiones 25 x 10 x 4 mm^3 . Después se pulieron, se desengrasaron con acetona en un baño ultrasónico y finalmente se secaron al aire libre. Por otro lado, para preparar el recubrimiento se utilizó aluminio en polvo mezclándolo con polivinilo de alcohol y agua destilada. El slurry se aplicó mediante un aerógrafo en la superficie de la muestra. Las muestras se trataron a 300 °C durante 4 horas para curar el aglutinante y después se trató térmicamente a 700 °C durante 10 horas bajo una atmósfera de argón. Tras el tratamiento se lavaron y pesaron.

El ensayo de corrosión se realizó de acuerdo con la ISO 17245. La prueba se realizó con 5 probetas de cada aleación inmersas en sales fundidas a 600 °C bajo un flujo de aire hasta 2500 horas. Una probeta de cada se retiró tras los siguientes intervalos de tiempo: 100, 500, 1000, 1700 y 2500 horas.

Como puede verse en la **Figura 8**, en el caso del acero P91, el comportamiento protector del recubrimiento es mucho más pronunciado hasta un punto comparable con el comportamiento protector del acero inoxidable con alto contenido de cromo 304. El acero 304 aluminizado muestra unas 2,5 veces menos de masa ganada comparado a un acero 304 sin recubrimiento en la sal B.

La observación detallada de las curvas de peso de ambas aleaciones aluminizadas revela que, hasta las 100 horas, una ganancia inicial de masa ocurre seguido de una pérdida de masa lentamente tras las 500 horas.

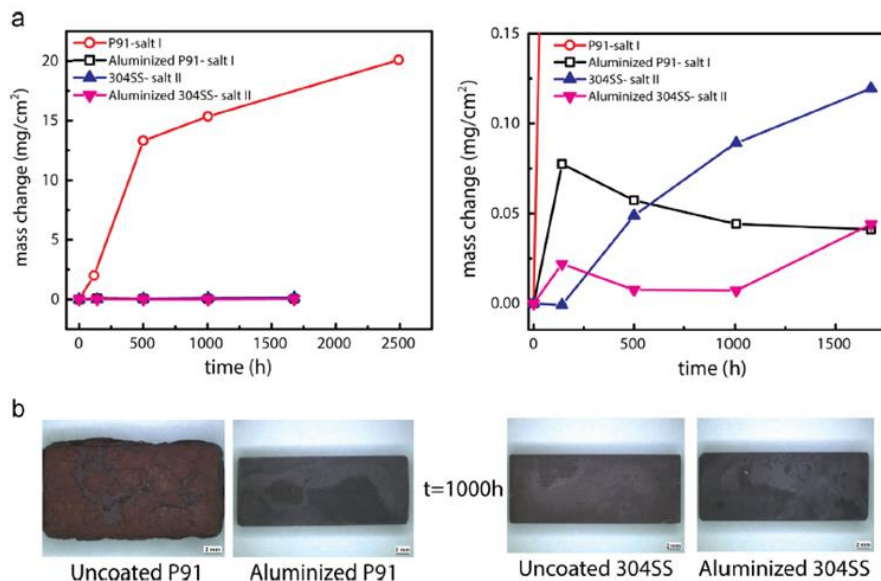


Figura 8. Resultados gravimétricos para los aceros P91 y AISI 304 sin recubrir y aluminizados inmersos en sales fundidas de nitratos a 600 °C y sus correspondientes macrografías de los sustratos sin recubrir y aluminizados a las 1000 horas de ensayo.

Los sustratos aluminizados lograron una mayor protección debido a que el aluminuro Fe_2Al_5 estuvo únicamente en contacto con la sal fundida mientras que el acero del sustrato no se vio afectado.

Protective Coatings for High Temperature Molten Salt Heat Storage Systems in Solar Concentration Power Plants, A. Agüero, P. Audigié, S. Rodríguez, V. Encinas-Sánchez, M.T. de Miguel, F.J. Pérez. AIP Conference Proceedings, 2018 [5].

En este artículo, el equipo investigó el comportamiento frente a la corrosión de los aceros P91, A516, MarBN, VM12 sin recubrir y con un recubrimiento aluminizado utilizando dos medios distintos de sales fundidas. Por un lado, sales de nitratos (60 wt.% $NaNO_3$ y 40 wt.% KNO_3) para todos los aceros mencionados anteriormente a 580 °C durante 1500 horas. Por otro lado, los aceros P91, MarBn sin recubrir y P91 con recubrimiento se ensayaron en sales ternarias de carbonatos (Na_2CO_3 - K_2CO_3 - Li_2CO_3) a 650 °C durante 500 horas.

Para ello se prepararon los sustratos, el aluminizado por slurry y la composición de sales. Por un lado, las muestras se mecanizaron a partir de secciones tubulares y se pulieron con papeles P180 de SiC. Para las muestras con recubrimientos además se desengrasaron en etanol en un baño ultrasónico. Por otro lado, para preparar el recubrimiento se mezcló aluminio en polvo con agua y un aglutinante adecuado hecho de compuestos inorgánicos. El slurry se aplicó mediante una pistola de proyección en la superficie de las muestras. Tras la aplicación del recubrimiento se dejaron secar en aire en el laboratorio durante 3 h. Después, se trataron térmicamente a 700 °C durante 10 horas en una atmósfera de argón para producir el recubrimiento.

Como puede verse en la **Figura 9**, hay una ganancia de masa más o menos en todos los sustratos, siendo el sustrato MarBN sin recubrir con mayor ganancia de masa y con un comportamiento lineal, mientras que el sustrato VM12 sin recubrir dio mejores resultados. Hay que remarcar que el A516 mostró buenos resultados a pesar de que no tiene contenido en Cr. Todos los sustratos con el recubrimiento de aluminio dieron buen comportamiento frente a las sales fundidas.

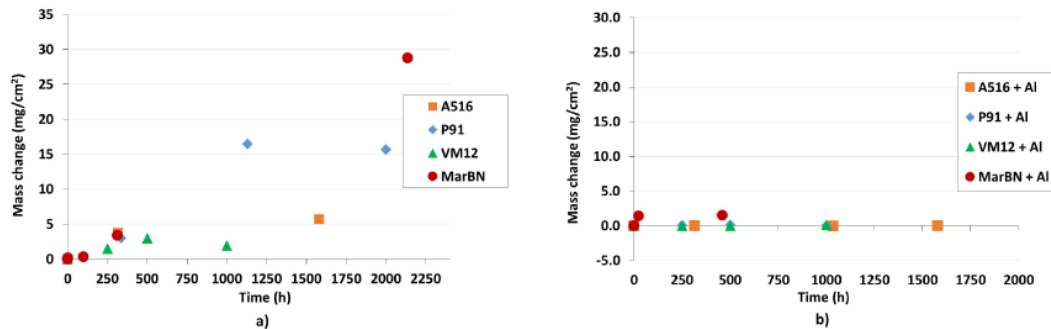


Figura 9. Cambios de masa en las muestras tras el ensayo de corrosión en Solar Salt a 580 °C para: a) sustratos sin recubrir y b) sustratos aluminizados.

En cuanto al otro ensayo, como puede verse en la **Figura 10**, hay importantes diferencias en el comportamiento de los sustratos. Se observa que el P91 obtuvo una ganancia al principio y después no, debido a la rotura de los productos de corrosión. En cuando al MarBN se observa nuevamente una tendencia lineal de ganancia de peso. El acero P91 recubierto mejoró el comportamiento frente a la corrosión de sales fundidas de carbonatos.

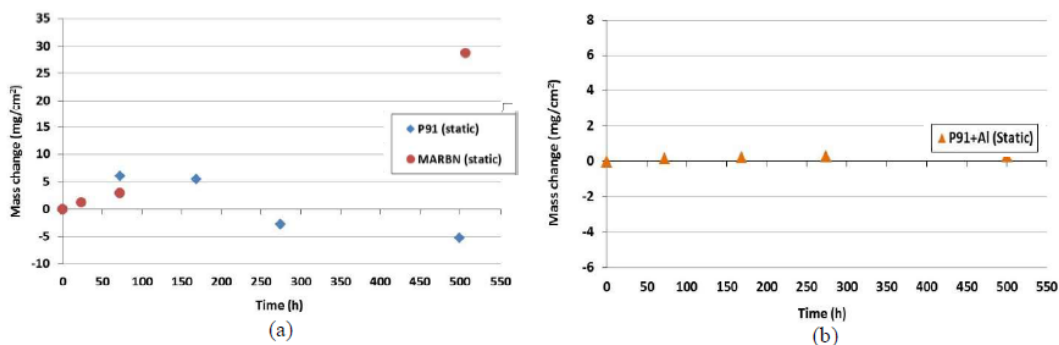


Figura 10. Cambios de masa en las muestras tras el ensayo de corrosión en sales de carbonatos a 650 °C para: a) sustratos sin recubrir y b) sustratos aluminizados.

High temperature molten salt corrosion behavior of aluminide and nickel-aluminide coatings for heat storage in concentrated solar power plants, P. Audigié, V. Encinas-Sánchez, M. Juez-Lorenzo, S. Rodríguez, M. Gutiérrez, F.J. Pérez, A. Agüero. Surface and Coatings Technology, 2018 [6].

El equipo de este artículo investigó el comportamiento frente a la corrosión del acero P91 con dos recubrimientos distintos, de aluminizado slurry y NiAl mediante electrodeposición. El medio fue sales fundidas de nitratos ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$) a una temperatura de 580 °C durante 1000 horas de ensayo.

En primer lugar, se mecanizaron las muestras en secciones circulares de $20 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$, después se pulieron y se desengrasaron en etanol en un baño ultrasónico. Por un lado, el recubrimiento de aluminizado se aplicó mediante spraying. El slurry se realizó mezclando aluminio en polvo con agua y un aglutinante de mezclas de compuestos inorgánicos. Tras el spraying, se secaron en el laboratorio al aire durante 3 h. Después, se trató térmicamente a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 35 min bajo argón. Por otro lado, el recubrimiento de níquel-aluminio se produjo en dos pasos con una electrodeposición de 15 micras de capa níquel seguido del mismo proceso anterior.

Todas las muestras se sumergieron en crisoles de alúmina cuyo contenido había Solar Salt® (60 wt.% NaNO_3 y 40 wt.% KNO_3) a $580 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1000 horas. En la **Figura 11** se muestran los resultados del análisis gravimétrico, que, como se puede ver, todas las muestras se han comportado bien en comparación con el P91 sin recubrir.

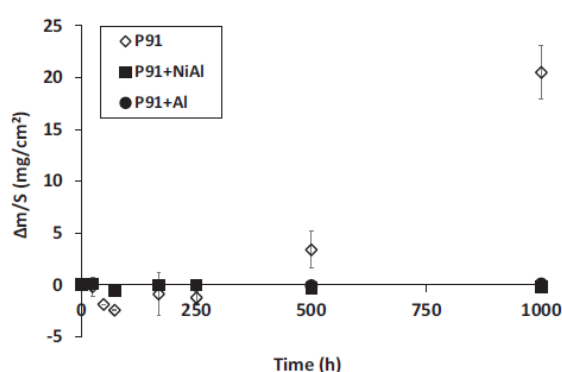


Figura 11. Variación de peso en los materiales recubiertos y sin recubrir en Solar Salt a $580 \text{ }^\circ\text{C}$.

Particularmente, el recubrimiento níquel aluminio evidenciaron una excelente resistencia a la corrosión mostrando cambios de masas en negativo ($\sim -0,3 \text{ mg/cm}^2$) que se atribuyeron al desprendimiento de residuos del slurry no difundidos. Los recubrimientos de aluminio también se comportaron bien en nitratos fundidos hasta al menos 1000 h ($0,06 \text{ mg/cm}^2$), pero mostraron variaciones de peso más altas que el recubrimiento de níquel-aluminio. Por contra, el P91 sin recubrimiento exhibió un alto grado de corrosión demostrado por la gran variación de masa en los nitratos fundidos. Por ejemplo, el cambio de masa de la muestra de P91 después de 1000 h a $580 \text{ }^\circ\text{C}$ fue igual a $23,2 \text{ mg/cm}^2$

Gracias a la técnica SEM-EDS se ha visto que en los recubrimientos níquel-aluminio se forma un óxido rico en Ni y Al sobre el recubrimiento y que parece ser NiAl_2O_4 según las medidas por XRD. La difusión interna entre el recubrimiento y el sustrato también se produjo en el recubrimiento de níquel-aluminio a medida que el Ni_2Al_3 se reducía mientras que el NiAl aumentaba.

Graphitization as efficient inhibitor of the carbon steel corrosion by molten binary nitrate salt for thermal energy storage at concentrated solar power, Mikel Gonzalez, Udayashankar Nithiyantham, Enrique Carbó-Argibay, Oleksandr Bondarchuk, Yaroslav Grosu, Abdessamad Faik. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019 [7].

En este artículo se investigó el comportamiento frente a la corrosión del acero A516 Gr.70 cubierto de grafito frente al mismo acero sin recubrir. Se ensayó en un medio

de sales fundidas de nitratos (NaNO_3 y KNO_3) a una temperatura de 390 °C durante 1500 horas de ensayo.

Para ello se prepararon los sustratos, el recubrimiento y la composición de sales. La sal binaria de nitratos se preparó mezclando en este caso 51 wt% NaNO_3 y 49 wt% KNO_3 . Además, se realizó otro experimento donde se añadió un 2 wt% de grafito a las sales. Por otro lado, las muestras de 10 mm x 10 mm x 3 mm se pulieron sucesivamente con un papel abrasivo 240 y 2500 de SiC. Por último, las muestras grafitizadas se prepararon con Graphite 33 y se depositó mediante sprayado.

Todas las muestras se sumergieron en 5 g de sal en crisoles de alúmina que posteriormente se introdujeron en el horno en una atmósfera de aire. Los ensayos isotérmicos se dieron para 500 h, 1000 h y 1500 h. Como se dijo anteriormente, se realizaron dos ensayos, un ensayo por cada tipo de sal.

En la **Tabla 1** se puede observar el espesor de la capa de corrosión, la tasa de corrosión, entre otros. Los datos revelaron velocidades de corrosión reducidas en el caso del acero al carbono grafitizado y una disminución adicional (aproximadamente 6 veces menos) de la velocidad de corrosión del acero al carbono grafitizado cuando se añadió 2% en peso de grafito a la sal.

Sample	Max L (μm)	Average L (μm)	Standard deviation (μm)	Corrosion rate (mm/year)
CS + nitrate salt	21.99	18.71	2.93	0.109
Graphitized CS + nitrate salt	15.17	11.36	1.97	0.066
Graphitized CS + nitrate salt + 2 wt% Graphite	4.74	3.12	0.59	0.018

Tabla 1. Espesor de la capa de corrosión (L) del acero al carbono (CS) tras 1500 horas de ensayo a 390 °C.

Las tasas de corrosión reducidas se deben a la formación de una fase de carburo de hierro que estabiliza la capa de corrosión y evita su separación durante la prueba de corrosión.

Corrosion testing of diffusion-coated steel in molten salt for concentrated solar power tower systems, D. Fähsing, C. Oskay, T.M. Meißner, M.C. Galetz. Surface and Coatings Technology, 2018 [8].

El objetivo de este estudio es investigar el comportamiento frente a la corrosión de sales fundidas de nitratos de dos aceros ferrítico-martensíticos, T91 y VM12.

Para ello se mecanizaron las muestras a las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm³, se pulieron para eliminar los óxidos y contaminaciones, y se bañaron ultrasónicamente en etanol. Además, el acero T91 se utilizó como sustrato de dos recubrimientos termoquímicos, cementación de cromo y deposición slurry de Al-Si. Por un lado, el proceso de cementación de Cr se realizó a 1050 °C durante 2 h bajo una atmósfera de flujo de Ar + 5 vol% H₂ (4 l/h). Por otro lado, el recubrimiento de slurry se basó en la suspensión de la aleación Al-Si eutéctica, agua destilada y polivinilo de alcohol, que se proyectó mediante un aerógrafo sobre las muestras. El recubrimiento de difusión se formó durante el tratamiento térmico a 700 °C durante 4 h bajo una atmósfera de flujo de Ar + 5 vol% H₂ (4 l/h).

Los ensayos de corrosión se realizaron de acuerdo con la ISO/DIS 17245 donde se depositaron las muestras en crisoles de alúminas llenos de mezclas de sales a

temperatura ambiente. En este estudio se utilizaron dos tipos de sales, una estándar y otra con menor pureza. El ensayo de corrosión se realizó en un horno de tubo horizontal a 560 °C bajo un flujo de aire sintético durante 1000 horas.

En la **Figura 12** puede verse el cambio de peso durante la exposición de ambas sales. El peso de los aceros sin recubrir T91 y VM12 incrementaron con el tiempo. El acero VM12 (12% Cr) mostró una mayor resistencia a la oxidación caracterizada por su menor incremento de masa sobre el tiempo en comparación con el acero T91 (9% Cr). La muestra de T91 recubierta con cromo mostró una pérdida de masa inicial dentro de las primeras 24 h, lo que sugiere la disolución de los componentes del revestimiento en la sal. A partir de entonces, la masa aumentó de forma parabólica, lo que indicó un comportamiento protector. La suspensión de Al-Si recubierta mostró un aumento de masa de 0,05 mg/cm² tras 1000 h de exposición, que es despreciable.

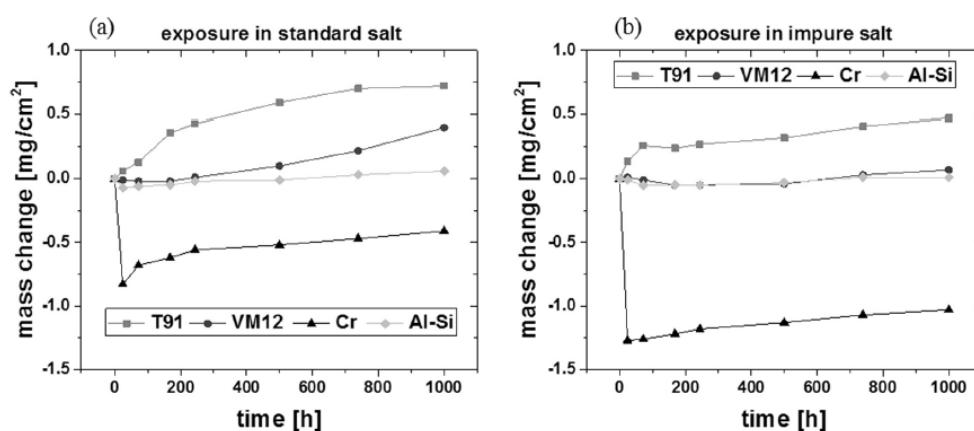


Figura 12. Cambio neto de masa durante la exposición en (a) solar salt con un nivel de impureza estándar y (b) sal con un contenido mayor de impurezas.

En cuanto al ensayo con sales de menor pureza tanto los materiales sin recubrir como los de Al-Si slurry el incremento de masa fue menor, las impurezas tuvieron un efecto positivo en el comportamiento corrosivo. Por el contrario, las muestras de recubrimiento de cromo mostraron considerablemente una mayor pérdida de masa en las sales impuras.

Spray-graphitization as a protection method against corrosion by molten nitrate salts and molten salts based nanofluids for thermal energy storage applications, Julien Piquot, Udayashankar Nithyanantham, Yaroslav Grosu, Abdessamad Faik. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019 [9].

En este estudio se investiga el comportamiento frente a la corrosión en muestras de acero al carbono A516.Gr70 sin recubrir y con un recubrimiento de grafito en un medio de sales fundidas de nitratos (HitecXL) a una temperatura de 500 °C durante 500 horas de ensayo.

Para ello se prepararon la composición de sales, los sustratos y el recubrimiento. La sal HitecXL se preparó mezclando 15%NaNO₃, 43%KNO₃ y 42%Ca(NO₃)₂. A parte, la sal HitecXL dopada con nanopartículas se preparó utilizando un método seco que consistía en mezclar 2 g de sal HitecXL (99 wt%) y las nanopartículas de SiO₂ (1 wt%) en un bote de aluminio y después agitarlo. Por otro lado, las muestras del acero sin

recubrir se lavaron en acetona, etanol y agua usando un baño ultrasónico antes del ensayo. Las muestras grafitizadas se prepararon proyectando grafito sobre la superficie del acero.

Las sales se depositaron en crisoles de alúmina y las muestras grafitizadas cuyas dimensiones era de 3 mm x 10 mm x 20 mm se sumergieron dentro de la sal. Posteriormente, los crisoles se colocaron en el horno bajo una temperatura cíclica de 300 a 500 °C con una rampa de calentamiento/enfriamiento de 2 °C/min. Los experimentos se realizaron a diferentes tiempos, a 24 h, 100 h y 500 h bajo una atmósfera de aire.

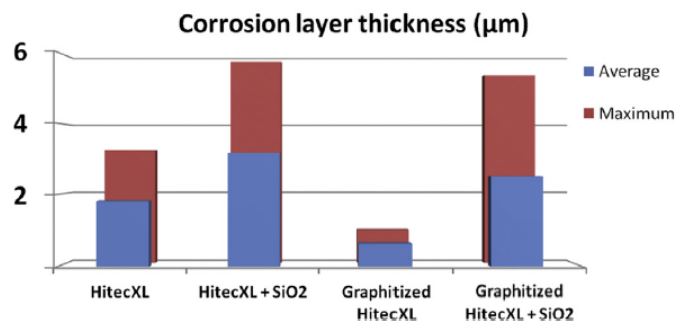


Figura 13. Valores medios y máximos de la capa de corrosión de los aceros al carbono grafitizados y no grafitizados tras los ensayos de corrosión con sales HitecXL y HitecXL + SiO₂ tras 500 horas de ensayos de corrosión.

En la **Figura 13** se puede observar el espesor de la capa de corrosión para los diferentes casos estudiados. Tras el estudio se llega a la conclusión que la presencia de nanopartículas en las sales tiene un efecto importante en el acero al carbono bajo condiciones cíclicas, incrementando la tasa de corrosión más de 3 veces. Por otra parte, la proyección de grafito sobre la superficie del acero al carbono aporta una protección efectiva anticorrosiva contra la sal HitecXL dopada con nanopartículas. Por último, el hecho de dopar con nanopartícula tiene un efecto fuerte en el método de proyección de grafito, reduciendo su eficiencia.

Aluminide slurry coatings for protection of ferritic steel in molten nitrate corrosion for concentrated solar power technology, Pauline Audigié, Nicolas Bizien, Ignacio Baráibar, Sergio Rodriguez, Ana Pastor, Marta Hernández, Alina Agüero. AIP Conference Proceedings, 2017 [10].

En este artículo se investigó el comportamiento frente a la corrosión del acero P92 sin recubrir y utilizando recubrimientos de aluminio slurry con diferentes preoxidaciones. El medio utilizado fue sales fundidas de nitratos (Solar Salt grado industrial) a temperaturas de 550 °C y 580 °C durante 2000 horas de ensayo.

Para ello se prepararon los sustratos, el aluminizado por slurry y la composición de sales. Por un lado, las muestras se mecanizaron en secciones tubulares con las dimensiones 20 x 10 x 3 mm, se pulieron y se desengrasaron en etanol en un baño ultrasónico. Por otro lado, para preparar el recubrimiento se utilizó aluminio en polvo mezclándolo y homogeneizándolo con agua y un aglutinante adecuado compuesto de una mezcla de compuestos inorgánicos. El slurry se aplicó mediante una pistola de sprayado Sagola. Tras el depósito del recubrimiento se dejaron secar durante 3 horas

en aire. Por último, se realizó un tratamiento térmico de difusión a baja temperatura a 700 °C durante 10 horas y otro a alta temperatura a 1050 °C durante 35 min.

Las muestras se sumergieron en crisoles de alúmina en cuyo interior estaba la composición Solar Salt (mezcla eutéctica de 60 % NaNO_3 – 40 % KNO_3) y se ensayaron a diferentes temperaturas de 550 °C y 580 °C durante 2000 horas de ensayo. En la **Figura 14** se muestra los resultados del análisis gravimétrico de los ensayos. El P92 sin recubrir muestra una tendencia lineal de pérdida de masa desde que empieza el ensayo para ambas temperaturas. Por el contrario, los recubrimientos aluminizados exhiben menores variaciones de peso en comparación con las muestras sin recubrir. La caída de peso observada al comienzo de la prueba en el caso de los recubrimientos de aluminio LT a 580°C, se atribuyó al desprendimiento de residuos de slurry no difundidos.

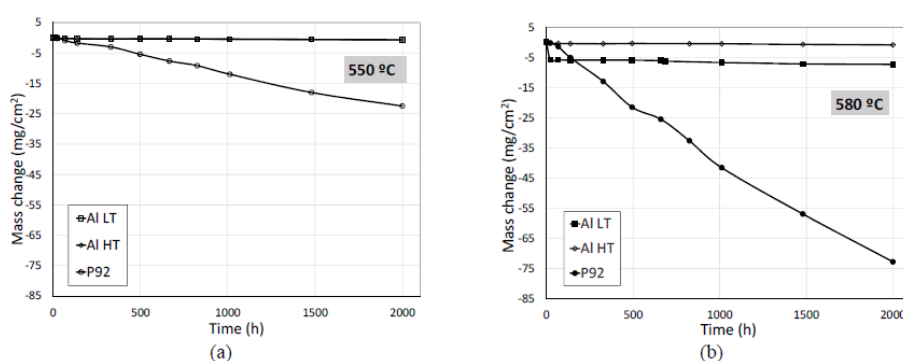


Figura 14. Cambios de masa de las muestras del acero P92 sin recubrir y aluminizado inmersas en Solar Salt® a (a) 550 °C y (b) 580 °C.

Gracias al análisis XRD se observó que, para ambos recubrimientos, algo de enriquecimiento de sodio en la superficie sugirió la formación de NaAlO_2 y/o NaFeO_2 . Además, se pudo haber formado Al_2O_3 en el aluminio HT. La muy baja pérdida de peso observada en ambos recubrimientos en función del tiempo puede atribuirse a una ligera rotura de los productos de corrosión.

Investigation of the corrosion behavior of NiVAl multilayer coatings in hot salt melts, Matthias Gurr, Sandra Bau, Frank Burmeister, Marco Wirth, Elsa Piedra-Gonzalez, Klaus Krebsler, Johannes Preußner, Wulf Pfeiffer. Surface and Coatings Technology, 2015 [11].

En este artículo, se investiga el comportamiento frente a la corrosión del acero P91 sin recubrir y con un recubrimiento multicapa NiV-Al mediante PVD. Por otro lado, se utilizaron dos medios distintos de sales fundidas de nitratos (NaNO_3 y KNO_3), una sal con mayor pureza (refine grade) a 500 °C y otra sal con menor pureza (industrial grade) a 500 °C y 565 °C de temperatura durante 2000 horas de ensayo. A pesar de que también se estudiaron condiciones cíclicas de ensayo, aquí no se discutirán, únicamente se comentarán las pruebas estáticas debido a que el resto de los estudios no revisaron condiciones cíclicas.

Las muestras se prepararon a partir de un material a granel mediante técnicas de mecanizado convencional con las dimensiones de 30 x 15 x 3 mm³ con un agujero de 5 mm y una rugosidad Ra entre 400 nm y 500 nm. Las mezclas de sales Solar Salt®

que se compraron fueron de dos calidades distintas, una refinada con mayor pureza y otra industrial con menor pureza (véase en la Tabla). El recubrimiento multicapa NiVAl únicamente se depositó por una cara del sustrato de acero debido a limitaciones de manejo y tiempo disponible de máquina en la cámara de deposición. La deposición se realizó mediante MF-sputtering equipado con dos blancos: un blanco NiV en la posición de blanco1, y un blanco de Al en la posición de blanco 2. La deposición se llevó a cabo en una atmósfera de argón y 8×10^{-3} mbar de presión total.

Posteriormente, las muestras sin recubrir y con recubrimiento se introdujeron en un crisol de alúmina a 500 °C y 565 °C desde 50 h hasta 2000 h. Tras la exposición las muestras se extrajeron, se limpiaron con agua purificada, se secaron y caracterizaron. En la **Figura 15**, se muestra una comparativa del crecimiento del espesor de la capa de óxido entre el P91 sin recubrir (línea continua negra) y con recubrimiento (línea de puntos verde) a 500 °C en la sal de grado industrial.

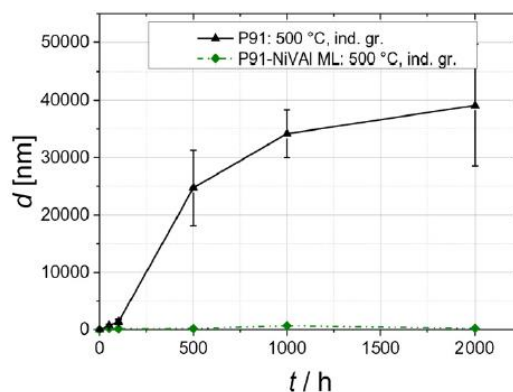


Figura 15. Comparación del crecimiento de espesor del óxido en las muestras del acero durante los ensayos estáticos de corrosión en solar salt de grado industrial a 500 °C.

Tras los resultados se saca en conclusión que: 1. Un incremento en la temperatura de inmersión de 500 °C a 565 °C provoca un incremento catastrófico de la tasa de corrosión en el P91 en la solar salt industrial. 2. El mayor contenido de cloruro presente en la solar salt industrial dificulta la formación de una capa de óxido pasivante, lo que aumenta la velocidad de corrosión en comparación con las muestras sumergidas en una formulación de sal de grado refinado de mayor pureza. 3. Los recubrimientos NiVAl ML reducen significativamente la tasa de corrosión media para todas las condiciones ensayadas en varios órdenes de magnitud. De acuerdo con los espesores de capa de óxido medidos, las tasas de corrosión de las muestras recubiertas se reducen al 0,03% (565 °C, sal de grado industrial), a 0,55% (500 °C, sal de grado industrial), y al 3% (500 °C, sal de grado refinado, mayor pureza) de los respectivos valores de referencia obtenidos para el P91 sin recubrimiento.

De acuerdo con los análisis SEM y EDX de las muestras, el efecto protector del recubrimiento ML se basa en la formación de una película pasivante delgada de óxido de Al y Ni que previene la formación de la capa porosa no protectora de óxido rico en hierro que se observa en superficies del acero P91 sin recubrimiento.

Study of corrosion resistance of stainless steel AISI430 coated by slurry aluminizing in molten nitrate salt, Paweena Treewiriyakitja, Sutep Joy-A-Ka, Piyorose Promdirek. Materials Today: Proceedings, 2018 [12].

En este artículo, el equipo investigó el comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable ferrítico AISI 430 sin recubrir y con recubrimientos de aluminio y Al-Si. El medio utilizado fue sales fundidas de nitratos ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$) a una temperatura de 600 °C durante 25 horas de ensayo.

Las planchas del acero se cortaron a las dimensiones de 20 x 20 x 4 mm³, se pulieron con papel abrasivo de SiC y se limpiaron con acetona en un baño ultrasónico y después se secaron en aire. El recubrimiento se preparó con aluminio puro en polvo y aluminio con 12% de sílice en polvo mezclado con polivinilo de alcohol y depositando la mezcla pintando las caras de las muestras. Se recoció las muestras a 400 °C durante una hora para eliminar el aglutinante y después se trató térmicamente en una atmósfera de argón a 800 °C durante 4 horas.

Por otro lado, la composición de la sal fue de 60 wt% NaNO_3 y 40 wt% KNO_3 y el ensayo se realizó sumergiendo las muestras en la sal fundida a 600 °C durante 25 h. En la **Figura 16** se observa que las muestras sin recubrir muestran una mayor ganancia de peso durante la exposición. Mientras que las ganancias de masa de las muestras con recubrimientos muestran menor ganancia, y entre ellas, las muestras con el recubrimiento Al-Si presenta menor ganancia de masa que las muestras con el recubrimiento de aluminio.

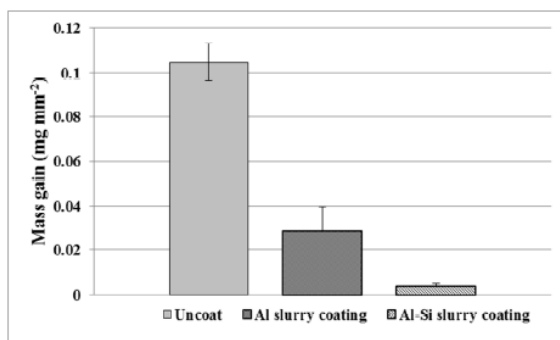


Figura 16. Ganancia de masa de las diferentes muestras con los recubrimientos y sin recubrir en sales fundidas a 600 °C durante 25 horas.

Las muestras con los recubrimientos Al-Si exhibieron mejores capas protectoras que las muestras con los recubrimientos de aluminio. Además, gracias al proceso de oxidación previo (800 °C/4h), se formó una capa de alúmina protectora que reducía la cinética de corrosión entre los aceros y las sales fundidas, dando como resultado la menor ganancia de masa.

Revisión de artículos en sales fundidas de cloruros

Corrosion performance of slurry aluminate coatings in molten NaCl–KCl, B. Grégoire, C. Oskay, T. M. Meißner, M.C. Galetz. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021 [13].

El equipo investiga en este artículo el comportamiento corrosivo en sales fundidas de cloruros para varios metales utilizando recubrimientos de aluminio slurry a una temperatura de 700 °C durante 100 horas.

Los metales ensayados fueron el acero ferrítico-martensítico P91, acero inoxidable 316L, Inconel 600 y níquel de alta pureza. Las muestras se mecanizaron a las dimensiones deseadas para cada material, se pulieron con papel P180 de SiC y se limpiaron con agua destilada en baño ultrasónico. Tras la mezcla de polivinilo de alcohol (PVA), agua desionizada, aglutinante orgánico y polvo de Al, ésta se depositó mediante un aerógrafo sobre la superficie de las muestras generando una doble capa para asegurar una cobertura adecuada. Por último, se realizó un tratamiento térmico de difusión con el objetivo de conseguir el recubrimiento deseado a 650 °C durante 3 h.

Por otro lado, se mezcló y se homogeneizó la composición de sales de cloruros, que para este ensayo se utilizó 44,5 NaCl – 55,5 KCl en wt.%. El ensayo isotérmico se llevó a cabo a 700 °C durante 100 horas de ensayo bajo un flujo de argón de 1.8 L/h. Al final del ensayo, las muestras se dejaron en el horno para enfriar a temperatura ambiente.

Conditions	As-coated	Outer region				Immersed region			
		Protection		Corrosion		Protection		Corrosion	
		Coating thickness	Probability	Coating thickness	Probability	Coating thickness	Probability	Coating thickness	Probability
Substrate	(µm)	(%)	(µm)	(%)	(µm)	(%)	(µm)	(%)	
P91	117 ± 6	>99	n/a	<1	120 ± 9	≈41	95 ± 18	≈59	
316L	101 ± 3	≈16	79 ± 16	≈84	103 ± 4	≈74	87 ± 26	≈26	
Inconel 600	69 ± 20	<1	34±12	>99	n/a	<1	20±15	>99	
Ni	60 ± 2	<1	28±11	>99	n/a	<1	45±2	>99	

Tabla 2. Datos de corrosión extraídos de las gráficas de probabilidad para materiales recubiertos por Al-slurry.

Como puede verse en la **Tabla 2** se pueden ordenar las muestras en función del rendimiento corrosivo de los materiales recubiertos por Al-slurry: Inconel 600 < Níquel de alta pureza < Acero inoxidable austenítico 316L < acero ferrítico-martensítico P91. La razón de este orden es porque los aluminuros ricos en hierro ofrecen mejor protección que los aluminuros ricos en níquel en sales fundidas NaCl-KCl. Esto se le atribuye por la gran solubilidad del Cr en aluminuros de hierro.

Corrosion resistance of MCrAlX coatings in a molten chloride for thermal storage in concentrating solar power applications, Judith C. Gomez-Vidal. npj Materials Degradation, 2017 [14].

En este artículo se investiga el comportamiento frente a la corrosión de sales fundidas de cloruros en el acero inoxidable austenítico 310 y la aleación In800H sin recubrimiento y con recubrimiento por proyección térmica.

Para ello se prepararon la composición de sales, los sustratos y los recubrimientos. La mezcla de sales se preparó según la composición eutéctica 44,53 wt% NaCl –

55,47 wt% KCl cuyo punto de fusión está a 657 °C y después se colocó en crisoles de alúmina. Por otro lado, las aleaciones In800H y 310SS se mecanizaron a 8 mm de diámetro con una altura de 12 mm. La deposición del recubrimiento se realizó para obtener un espesor de 1 mm aproximadamente. Con el fin de ver el efecto de las capas de alúmina frente a las sales fundidas se preoxidaron algunas de las muestras con una tasa de calentamiento de 0,5 °C/min.

Las evaluaciones de corrosión se realizaron a 700 °C en una atmósfera de nitrógeno utilizando un potencióstato. Se usó un termopar tipo K en un pozo de alúmina cerca de los electrodos para registrar la prueba de temperatura. La configuración de la celda electroquímica se selló y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 24 h antes de la prueba de corrosión. Después de alcanzar el equilibrio térmico a 700 °C, el pseudo-PtRE y el PtCE se sumergieron en la sal de cloruro fundido y se dejaron estabilizar durante aproximadamente 45-60 min.

En la **Tabla 3** se muestra los resultados del ensayo de los dos sustratos con los diferentes recubrimientos por proyección térmica testeados. De todo ello, hay que destacar que las muestras de SS310 con el recubrimiento Amdry 997 preoxidado (Aire, 900 °C, 24 h) fue el que mejor comportamiento tuvo frente a la corrosión con una tasa de corrosión de 190±10 µm/yr. Por otro lado, con una tasa de corrosión de 450±10 µm, la muestra de SS310 con el recubrimiento Amdry 510 preoxidado (Aire, 900 °C, 24 h) fue la segunda mejor en comportarse frente a la corrosión de sales fundidas de cloruros.

Substrate/coating	Condition	OCP vs. Pseudo-PtRE, (mV)	Corrosion current density, (µA/cm ²)	Corrosion rate, (µm/yr)	
SS310	Bare, no coating	-415 ± 116	433 ± 12	4520 ± 130	
SS310 / HVOF – Amdry 997 – NiCoCrAlYTa	As deposited	-583 ± 24	63 ± 1	570 ± 10	
	Ox: air, 900 °C, 24 h	-698 ± 35	21 ± 1	190 ± 10	
	Ox: air, 1000 °C, 4 h	-652 ± 59	239 ± 3	2150 ± 20	
SS310 / HVOF – Diamalloy 4700 – NiCoCrAlY	As deposited	-467 ± 48	136 ± 2	1230 ± 20	
	Ox: air, 800 °C, 20 h	-430 ± 24	114 ± 2	1030 ± 20	
SS310 / HVOF – Amdry 510 – NiCrAl	As deposited	1st polarization	-731 ± 45	380 ± 6	3340 ± 50
		2nd polarization	-710 ± 69	67 ± 2	590 ± 10
	Ox: air, 800 °C, 20 h	-425 ± 23	79 ± 1	700 ± 10	
	Ox: air, 900 °C, 24 h	-772 ± 91	52 ± 1	450 ± 10	
SS310 / HVOF – Diamalloy 4008 NS – NiAl	As deposited	-716 ± 17	124 ± 4	1240 ± 40	
	Ox: air, 800 °C, 20 h	-603 ± 13	70 ± 1	700 ± 10	
In800H	Bare, no coating	-548 ± 129	241 ± 3	2500 ± 30	
In800H / APS – SPM4-2667 – NiCoCrAlYHfSi	As deposited	-647 ± 19	110 ± 5	980 ± 50	
	Ox: air, 800 °C, 24 h	-526 ± 21	99 ± 4	880 ± 40	
	Ox: air, 900 °C, 24 h	-482 ± 25	77 ± 3	690 ± 30	

Tabla 3. Circuito potencial abierto (OCP), densidad de corriente de corrosión y tasas de corrosión de aleaciones sin recubrir y con recubrimiento en sal de 44,53 wt% NaCl – 55,47 wt% KCl a 700 °C en atmósfera gaseosa de N₂.

Tras la preoxidación, se vio que las muestras desarrollaron una capa densa y uniforme de cromo y aluminio. Esta capa de óxido pudo haber ayudado a incrementar la resistencia a la corrosión en los recubrimientos.

Castable cements to prevent corrosion of metals in molten salts, Judith C. Gomez-Vidal, E. Morton. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016 [15].

Este artículo se centra en estudiar el comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable AISI 347 sin recubrir y con diferentes encapsulados de cemento en un medio de sales fundidas de cloruros. Para ello se prepararon la composición de sales, los sustratos y los recubrimientos.

Las sales se seleccionaron de una pureza superior al 99%, se pesaron y se mezclaron de acuerdo con la composición 34,42 wt% NaCl – 65,58 wt% LiCl. Después se pusieron en un crisol de alúmina y se guardaron en un horno de vacío a 120 °C durante 24 h para después trasladarlo a un horno de mufla, donde se calentó a 300 °C durante 3 h. Se utilizó un procedimiento de prefusión en el que la mezcla de sal se expuso durante 1 hora a una temperatura de 100 °C por encima del punto de fusión más alto de los componentes individuales. Para evitar la absorción de humedad después del enfriamiento, la mezcla de sal previamente fundida y solidificada se almacenó a 120 °C en el horno de vacío hasta que se necesitó para la prueba. Para realizar los cementos se empleó agua o silicato líquido como aglutinante líquido y se moldearon en un tubo de alúmina. El proceso de curado se realizó a temperatura ambiente durante 20 h. El cemento curado y la mezcla de sal pre-fundida se colocaron en un horno de atmósfera bajo nitrógeno de ultra alta pureza.

El ensayo de corrosión se realizó en una celda electroquímica a una temperatura de 650 °C y para medir la tasa de corrosión se empleó las técnicas de potencial de circuito abierto y barrido de polarización potenciodinámica.

Como se puede ver en la **Tabla 4**, el encapsulado de cemento que mejoró la resistencia a la corrosión del SS347 sin recubrir (tasa de corrosión de $7,72 \pm 0,32$ mm/year) fue el D, el cual esta compuesto de Aremco 645-N con una capa top de BN para cubrir los poros producidos por el encapsulado completo. Este encapsulado declaró una tasa de corrosión de $9E-04$ mm/year.

Encapsulation	Exposed metallic area, cm ²	I_{corr} , mA/cm ²	CR_{Alloy} , mm/year
0 – None/bare	1.80	0.73 ± 0.03	7.72 ± 0.32
A – Aremco 645-N	0.51	8.54	21.35
B – BN on top of Aremco 645-N	0.51	0.69 ± 0.06	7.26 ± 0.60
C – BN films on metallic surface	0.51	0.93	9.82
D – Full encapsulation using approach B	0	8.94E-05	9E-04

Tabla 4. Tasas de corrosión del SS347 normal y encapsulado en la sal eutéctica 34,42 wt% NaCl – 65,58 wt% LiCl a 650 °C.

Amorphous and partially-amorphous metal coatings for corrosion resistance in molten chloride salt, Stephen S. Raiman, Richard T. Mayes, J. Matt Kurley, Riley Parrish, Evelina Vogli. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019 [16].

En este estudio se determina el comportamiento corrosivo de sales fundidas de cloruros en la aleación 230 sin recubrir y con recubrimientos amorfos y parcialmente amorfos.

Para ello se prepararán las muestras con los recubrimientos y la mezcla de sales. Las muestras se cortaron a la medida de 20 x 10 x 1,5 mm con un agujero de 2 mm. Por otra parte, se depositaron los recubrimientos (N3, N4 y F1) utilizando un sistema Diamond Jet spray con un espesor de aproximadamente 250 µm. Dos muestras se utilizaron por cada recubrimiento, junto con dos muestras sin recubrir. Por otro lado, la composición de sales KCl-MgCl₂ se mezclaron según la composición eutéctica deseada 68/32 respectivamente.

A continuación, se calentaron las cápsulas en un horno de caja durante 300 h a 750 °C. Tras el enfriamiento, las muestras se retiraron de las capsulas y se bañaron en agua desionizada a 40 °C durante varias horas para eliminar la sal residual.

Las medidas de profundidad del ataque se realizaron midiendo el ataque de manera perpendicular a la superficie de la muestra en micrografías ópticas. Se realizaron 40 medidas por cada muestra. En la **Figura 17** se puede ver las micrografías de cada muestra en donde se puede apreciar que las muestras sin recubrir sufrieron una profundidad de ataque medio de 33 µm. Por otro lado, Las muestras recubiertas no experimentaron ningún ataque observable sobre el sustrato metálico subyacente o el agotamiento de Cr en los recubrimientos.

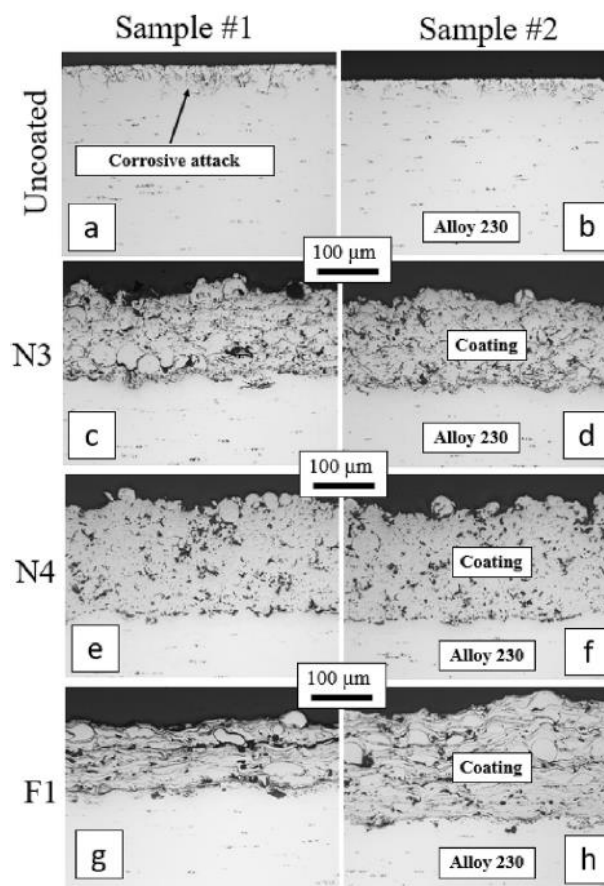


Figura 17. Micrografías ópticas de la sección transversal de las muestras de la aleación 230 (a,b) sin recubrir, y con (c,d) recubrimiento base Ni N3, (e,f) recubrimiento base Ni N4 y (g,h) recubrimiento base Fe F1.

Influence of Al₂O₃ overlay on corrosion resistance of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coating in NaCl-KCl molten salt, Xiaofang Luo, Zhien Ning, Lei Zhang, Ruchan Lin, Hui He, Jijun Yang, Yuanyou Yang, Jiali Liao, Ning Liu. Surface and Coatings Technology, 2019 [17].

Este estudio se centra en investigar el comportamiento corrosivo de sustratos de grafito recubiertos por proyección térmica y el mismo recubrimiento con un sellado de alúmina en un medio de sales fundidas de cloruros.

Los recubrimientos YSZ se prepararon mediante proyección térmica por plasma. Se seleccionó grafito como sustrato con un tamaño de 10 x 10 x 5 mm. Las muestras se granallaron y se depositó una capa bond de NiCrAlY de 50 μm de espesor mediante proyección térmica por plasma. Después, se depositó un recubrimiento de YSZ de 300 μm de espesor. La capa de Al_2O_3 se depositó encima de la superficie de YSZ utilizando un método de descomposición metal-orgánico (MOD).

Las muestras fueron inmersas en sales NaCl-KCl a temperatura ambiente antes de calentar a 750 °C. Los intervalos de inmersión fueron de 2h, 4h, 8h y 12h. Las muestras corroídas se sacaron y se limpiaron empleando agua destilada y baño ultrasónico para eliminar las sales remanentes de la superficie del recubrimiento.

A continuación, en la **Figura 18**, se muestra la pérdida de peso de ambos recubrimientos en función del tiempo:

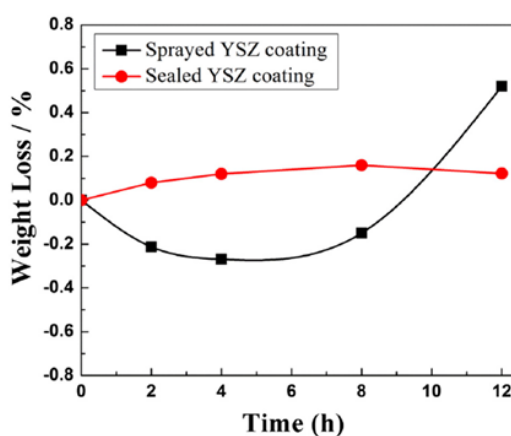


Figura 18. Porcentaje de pérdida de peso del recubrimiento YSZ proyectado y el YSZ sellado expuestos a sales fundidas NaCl-KCl a 750 °C.

El recubrimiento YSZ mostró un incremento de peso para la muestra expuesta durante 4 h; a partir de entonces, se observó una pérdida de peso con el aumento del tiempo de exposición. El porcentaje de pérdida en peso para el recubrimiento YSZ sellado apenas cambió, lo que sugiere que la tasa de corrosión fue mucho menor que el recubrimiento YSZ. Esto significa, que la capa densa de Al_2O_3 actúa como una barrera efectiva de aislamiento contra medios ambientes severos.

Corrosion behavior of boronized nickel-based alloys in the molten chloride Salt, Brendan D'Souza, Amanda Leong, Qiufeng Yang, Jinsuo Zhang. Corrosion Science, 2021 [18].

Este artículo se centra en estudiar el comportamiento frente a la corrosión de dos aleaciones base níquel, IN718 y C276, sin recubrir y boronizadas en un medio de sales fundidas de cloruros.

En primer lugar, se prepararán las muestras sin recubrir y las muestras con el tratamiento termoquímico, además de la mezcla de sales. Las muestras se cortaron a la dimensión de 25,6 mm de longitud x 12,8 mm de ancho x 1,6 mm de espesor utilizando corte por agua para el IN718 y EDM para el C276. La superficie de las muestras se pulió utilizando papel de SiC 600-800, seguido de una limpieza

ultrasonica en agua desionizada, enjuagando en etanol y secando en aire. Por otro lado, las muestras se cubrieron en polvo boronizante y se trató térmicamente a 898 °C durante 14 h. La mezcla de sales se preparó a la composición requerida de 50,5 mol% KCl – 46,6 mol% MgCl₂ – 2,9 mol% NaCl y se purificaron para reducir la humedad e impurezas de base oxígeno.

Los ensayos estáticos de corrosión se realizaron para dos muestras en la sal fundida purificada KCl-MgCl₂-NaCl a 800 °C durante 100 horas de ensayo. Los ensayos se hicieron en una atmósfera de argón utilizando un horno de mufla. Después de la prueba de corrosión, las muestras se recuperaron cuidadosamente y se limpiaron con ultrasonidos en agua desionizada seguido de enjuague en etanol y secado al aire.

En la **Figura 19** se muestra la pérdida de masa de cada una de las muestras. Se puede ver que las muestras boronizadas exhibieron mejor resistencia frente a la corrosión, donde la pérdida de peso/área fue en orden creciente el siguiente: C276 boronizado < IN718 boronizado < C276 < IN718.

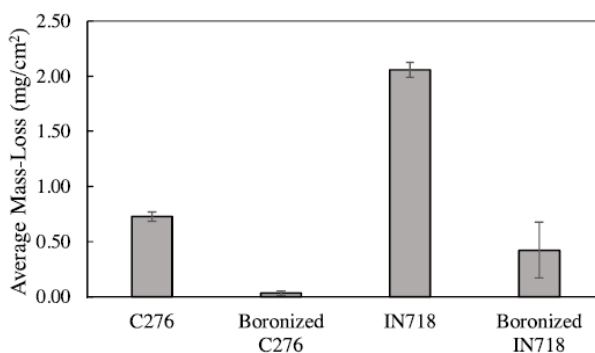


Figura 19. Media de pérdida de masa (mg/cm²) en las aleaciones boronizadas y no boronizadas tras la exposición en sal fundida KCl-MgCl₂-NaCl a 800 °C durante 100 h.

El equipo llegó a la conclusión que el ataque de corrosión en las muestras no boronizadas se localizó con picaduras extensas y un agotamiento severo de Cr en la región cercana a la interfaz, mientras que para las muestras boronizadas, la capa de boruro aún estaba intacta y fuertemente adherida a la superficie protegiendo así la aleación. Esto muestra la compatibilidad de la capa de boruro en la sal fundida, pero también su estabilidad a altas temperaturas.

Evaluating effects of immersion tests in molten copper chloride salts on corrosion resistant coatings, Kaveh Azarbayjani, Ghaus Rizvi, Forough Foroutan. International Journal of Hydrogen Energy, 2016 [19].

En este artículo el equipo de investigación estudia el comportamiento frente a la corrosión de un acero al carbono 1045 sin recubrir y con recubrimientos metálicos y cerámicos en un medio de sales fundidas de cloruros.

En primer lugar, se ensayó sin recubrir el acero al carbono 1045. Después se preparó mediante proyección térmica un recubrimiento cerámico de itria estabilizada con zirconia, YSZ. El segundo recubrimiento se preparó con la misma técnica poniendo una capa bond metálica Diamalloy 4006 para mejorar la adherencia con el sustrato y una capa top cerámica de YSZ.

El ensayo de inmersión en sales fundidas de cloruros, CuCl, cuya composición se desconoce, duró para el primer recubrimiento (YSZ) 5 horas de ensayo a una temperatura de 500 °C. Para el segundo recubrimiento (Diamalloy 4006 + YSZ) duró 48 horas ensayo (primer intento) y 100 horas (segundo intento).

Tras los ensayos y gracias a los análisis mediante las técnicas SEM y EDX, el equipo llegó a la conclusión de que el primer recubrimiento (YSZ) no sobrevivió a las 5 horas de exposición a las sales fundidas CuCl. Sin embargo, el recubrimiento cerámico aplicado al metal base con un recubrimiento metálico, sobrevivió a los ensayos por inmersión, aunque este mostró corrosión y erosión dentro sus capas.

Revisión de artículos en sales fundidas de carbonatos

Inhibiting hot corrosion of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ salt through graphitization of construction materials for concentrated solar power, Inhibiting hot corrosion of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ salt through graphitization of construction materials for concentrated solar power. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020 [20].

El equipo investiga en este artículo el comportamiento corrosivo frente a sales ternarias de carbonatos en aceros inoxidable austeníticos AISI 310 y AISI 347 sin recubrir como referencia y recubiertos de grafito.

Para este estudio se preparó una sal eutéctica ternaria de carbonatos mezclando 34,5% K_2CO_3 – 33,4% Na_2CO_3 – 32,1% Li_2CO_3 (concentraciones en peso). Además, se hizo un secado de 12 horas en el horno a 120 °C antes de pesar. Por otro lado, las muestras de 20 mm x 20 mm x 3 mm se pulieron sucesivamente con papel de SiC de 240, 400, 800, 1200 y 2500. Después se limpiaron en un baño ultrasónico durante 10 min. Las muestras grafitizadas se prepararon recubriendo con spray Graphite 33 sobre la superficie de las mismas.

Para todos los ensayos de corrosión, cada muestra se sumergió en 5 g de sal en un crisol de alúmina. Todos los crisoles se pusieron en el horno y se calentaron a 600 °C en una atmósfera de aire utilizando una tasa de calentamiento de 2 °C/min. Los ensayos isotérmicos se llevaron a cabo para 600 h seguido de un enfriamiento a 2 °C/min hasta temperatura ambiente. Cuatro tipos de muestras se usaron, AISI 310 y 347 no grafitizado, así como AISI 310 y 347 grafitizados.

Tras los ensayos y gracias a los análisis SEM-EDX y XRD el equipo sacó que, para ambos aceros inoxidable, se logró una mejora considerable de la compatibilidad cuando se aplicó la grafitización. Las mejoras obtenidas se lograron debido a la formación de capas de carbonato ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta\text{CO}_3$) y carburo ($\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{1.4}\text{C}_{0.6}$) en las superficies de SS347 y SS310, respectivamente. Además, vieron que la capa de carbonato proporciona una mejor protección en comparación con la capa de carburo.

High temperature corrosion beneath carbonate melts of aluminide coatings for CSP application, P. Audigié, V. Encinas-Sánchez, S. Rodríguez, F.J. Pérez, A. Agüero. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020 [21].

En este artículo, el equipo investiga el comportamiento del acero P91 y el mismo acero con un recubrimiento slurry Al frente la corrosión de sales de carbonatos a una temperatura de 650 °C.

Por un lado, se mecanizaron las muestras en sección tubular, se pulieron con papel P180 de SiC y se desengrasaron en etanol en un baño ultrasónico antes del recubrimiento o ensayo. Se aplicaron revestimientos de aluminuro de hierro en todos los lados de cada muestra mediante proyección con la preparada suspensión acuosa de Al (slurry Al). Tras la proyección, todas las muestras recubiertas se dejaron secar en aire de laboratorio durante 3 h. Después, se realizó un tratamiento térmico a 1050 °C durante 35 min bajo argón para producir el recubrimiento de aluminuro.

Todas las muestras recubiertas y sin recubrir se ensayaron por inmersión en una mezcla de sales de carbonatos con la composición 33 wt% Na₂CO₃ – 35 wt% K₂CO₃ – 32 wt% Li₂CO₃. Antes de empezar el ensayo, las sales se guardaron en un horno a 250 °C durante 2 h de cara a eliminar la humedad y después se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Cada muestra se sumergió completamente en un crisol de alúmina de 30 ml con una cantidad adecuada de sal y se colocó en un horno de mufla a la temperatura correspondiente bajo aire de laboratorio. Las muestras se retiraron del horno en diferentes intervalos de tiempo para ser pesadas y se fue rellenando los crisoles a medida que estos se quedaba sin sal.

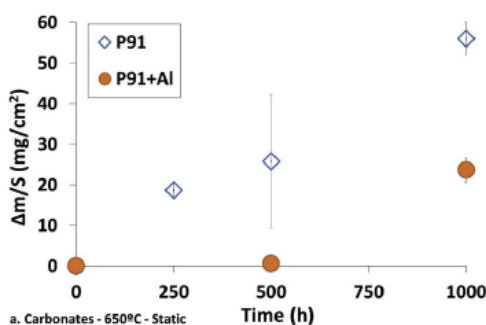


Figura 20. Cambios de masa de los aceros P91 estudiados sin recubrir y con recubrimiento en mezcla de carbonatos a 650 °C bajo condiciones estáticas.

Los resultados gravimétricos en la **Figura 20** muestran que tras 1000 h el recubrimiento de aluminuro mejoró el comportamiento a la corrosión con una reducción de peso de dos veces respecto al acero P91 si recubrir.

Corrosion evaluation of alloys and MCrAlX coatings in molten carbonates for thermal solar applications, Judith C. Gomez-Vidal, John Noel, Jacob Weber. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016 [22].

En este estudio, los aceros inoxidables 310, 321, 347, Incoloy 800H, alumina austenítica (AFA-OC6), superaleación de Ni Inconel 625, y recubrimientos MCrAlX (M: Ni, y/o Co; X: Y, Hf, Si, y/o Ta) fueron corroídos en sales fundidas de carbonatos a 700 °C para estudiar el comportamiento corrosivo de estos.

Las aleaciones se mecanizaron a 8 mm en diámetro y 12 mm en altura. Además, las aleaciones normales y recubiertas se pulieron progresivamente usando papel abrasivo de SiC hasta 1200 grit, se limpiaron con agua desionizada y acetona en baños ultrasónicos, y se secaron con aire comprimido. Algunos recubrimientos se pre-oxidaron en aire atmosférico, antes de la exposición a la corrosión, para determinar el

efecto de las capas de alúmina contra el ataque de las sales fundidas de carbonatos. Se utilizaron dos tecnologías de proyección térmica para realizar los recubrimientos MCrAIX: HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) y APS (Atmospheric Plasma Spray). Por otro lado, la composición de sales fundidas de carbonatos fue la siguiente: Na₂CO₃-34,55 wt% K₂CO₃-32,14 wt% Li₂CO₃

En cuanto a las pruebas electroquímicas de corrosión, la celda electroquímica AISI316L se mantuvo en un horno de crisol de resistencia eléctrica. Los tres electrodos usados son: (i) probeta como electrodo de trabajo (WE), (ii) hilo Pt de 0,5 de diámetro como pseudo electrodo de referencia (RE) y (iii) Calibre-Pt soldado por puntos a un hilo Pt de 0,5 mm de diámetro para el contraelectrodo (CE). Un termopar de tipo K en un pozo de alúmina cerca de los electrodos registraba la temperatura del ensayo. El setup de la celda electroquímica se selló y purgó con el gas portador durante dos horas. Tras alcanzar el equilibrio térmico a la temperatura de prueba, los electrodos de referencia y contraelectrodo se sumergieron dentro las sales fundidas, permitiendo estabilizarse durante 60 min. Después, la probeta (WE) se sumergió y su potencial se registró en función del tiempo para determinar el OCP. Las evaluaciones de corrosión se realizaron usando un potencióstato.

Substrate/Deposition/Coating	Condition	CR _{alloys} μm/year	Alloy	E _{corr} mV	I _{corr} μA/cm ²	CR _{Alloys} μm/year
In800H	N ₂ (g), 600 °C	451 ± 156	SS310	-334 ± 91	149 ± 7	1530 ± 80
	Bone dry-CO ₂ (g), 650 °C	990 ± 82	SS321	-129 ± 30	440 ± 36	4640 ± 380
	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C	2577 ± 273	SS347	-451 ± 98	224 ± 37	2360 ± 390
SS310	N ₂ (g), 600 °C	632 ± 20	In800H	-449 ± 70	105 ± 3	1080 ± 40
	Bone dry-CO ₂ (g), 650 °C	589 ± 29	AFA-OC6	-656 ± 196	173 ± 49	1750 ± 490
	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C	2456	IN625	-330 ± 80	272 ± 62	2600 ± 590
SS310/HVOF/A9: NiCoCrAlTaY	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C	687 ± 152	b)			
	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C, Ox: air, 800 °C, 24 h, 0,5 °C/min	512				
	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C	344 ± 124				
SS310/HVOF/AS: NiCrAl	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C	228 ± 9	a)			
	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C, Ox: air, 800 °C, 24 h, 0,5 °C/min	46				
	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C	1150 ± 42				
SS310/HVOF/D4: CoNiCrAlY	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C, Ox: air, 800 °C, 24 h, 0,5 °C/min	34				
	Bone dry-CO ₂ (g), 700 °C, Ox: air, 900 °C, 24 h, 0,5 °C/min	34				

Figura 21. Tasas de corrosión de las aleaciones estudiadas normales b) y a) con los recubrimientos MCrAIX testeados en sales fundidas de carbonatos a 700 °C.

De la **Figura 21** puede verse que dos recubrimientos tras el tratamiento de pre-oxidación tuvieron tasas de corrosión muy bajas. El recubrimiento Diamalloy 4700 depositado mediante HVOF y pre-oxidado (aire, 800 °C, 24 h, 0,5 °C/min) se corroyó 46 μm/year. El recubrimiento SPM4-2667 depositado mediante APS y pre-oxidado (aire, 900 °C, 24 h, 0,5 °C/min) tuvo la menor tasa de corrosión con 34 μm/year. Este descenso en la tasa de corrosión esta probablemente asociado a la formación de una capa de óxido protectora que actúa como una barrera, separando el sustrato del ambiente corrosivo.

CAPÍTULO 2: TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA

2.1. INTRODUCCIÓN

2.1.1. Concepto y clasificación de procesos

La proyección térmica incluye un conjunto de técnicas en las que se generan y proyectan pequeñas partículas, fundidas o parcialmente fundidas, de un material sobre la superficie de un sustrato, donde solidifican y se adhieren formando un recubrimiento [23].



Figura 22. Concepto general del proceso de proyección térmica [24].

Aunque esta tecnología tiene su origen en el primer cuarto del siglo XX, ha sido durante las tres últimas décadas cuando se ha producido un claro ascenso industrial, dada su capacidad para generar recubrimientos de alta calidad, con un amplio rango de materiales sobre sustratos muy diferentes. Este crecimiento se ha debido fundamentalmente al desarrollo de nuevas técnicas de proyección, al aprovechamiento de los nuevos métodos de producción de polvos de materiales y al uso de modernas técnicas de control de calidad [23].

La proyección térmica permite la obtención de recubrimientos con espesores típicos de 50 μm a 500 μm , muy superiores a otros métodos industriales como el PVD, CVD y electrodeposición. Se utilizan principalmente como protección frente al desgaste y la corrosión y como barrera térmica. Sus campos de aplicación son muy variados e incluyen turbinas para la industria aeronáutica, industria química y condensadores en la industria electrónica, entre otros [23].

La proyección térmica se divide primero de acuerdo con la forma en que se proporciona la energía o calor para fundir el material o darle suficiente plasticidad para formar el recubrimiento. Esta energía o calor se proporciona por combustión, por disipación de energía eléctrica creando un plasma, o en el caso de la proyección en frío por gases a alta presión [25].

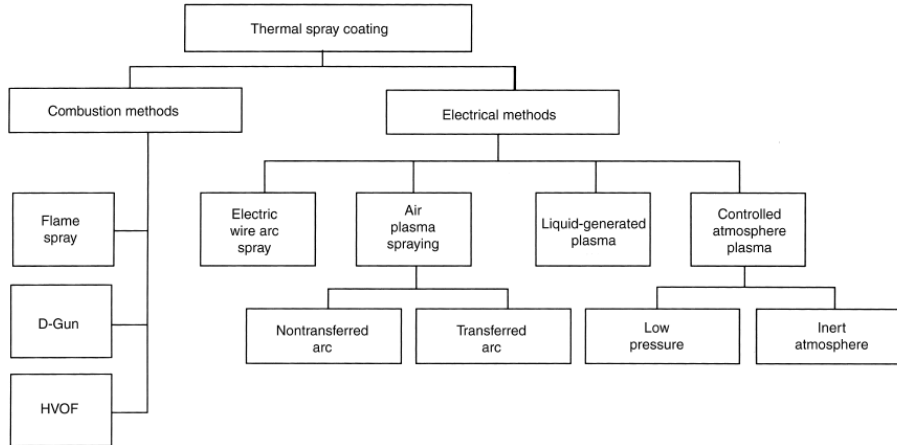


Figura 23. Clasificación de los procesos de proyección térmica de acuerdo con el tipo de energía utilizado para fundir el material de aportación [24].

2.1.2. Historia

La invención de la proyección térmica se le atribuye a M.U. Schoop, quien recibió con varios colaboradores una serie de patentes sobre diversos aspectos de la proyección térmica y que fue capaz de comercializar el proceso. Su impacto en esta tecnología está bien descrito por Berndt y Knight, y se analizan varias de sus importantes patentes. En sus primeras patentes describe la atomización de metales líquidos mediante una corriente de aire a alta presión o gas inerte, el uso de polvos metálicos o cerámicos calentados por una llama, el uso de hilos o varillas de diversos materiales en una patente de Morf, o una descripción del proceso de proyección térmica por arco eléctrico. También debe mencionarse que reconoció la importancia de la velocidad y la temperatura de las gotas en el recubrimiento. Si bien la tecnología de proyección térmica se aplicó ampliamente, la necesidad de recubrimientos estuvo limitada. A mediados de la década de 1950, Thermal Dynamics Corporation desarrolló la primera pistola de proyección por plasma, que formarían la base de muchas de las pistolas que se utilizan en la actualidad. La **Figura 24** muestra la historia de la proyección térmica y la mejora de rendimiento a través de nuevos desarrollos [25].

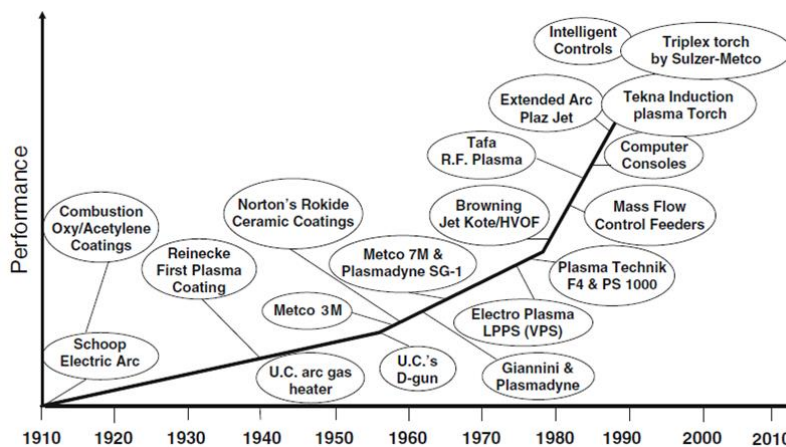


Figura 24. Hitos históricos en el desarrollo de la industria de proyección térmica.

Los requisitos de nuevos materiales en las industrias aeronáutica y espacial llevaron a un rápido desarrollo de la tecnología de proyección térmica en la década de 1960. Desde entonces, ha habido un ritmo acelerado de desarrollo de dispositivos y procesos de recubrimiento por proyección, materiales, diagnósticos y controles de procesos y nuevas aplicaciones. La década de 1970 vio el desarrollo de la proyección por plasma a baja presión y de la proyección por plasma por inducción, de HVOF y de muchas mejoras en los procesos. Se siguió una tendencia por extender las condiciones del proceso a velocidades de partículas más altas y temperaturas de partículas más bajas, mediante la introducción de HVAF y, finalmente, la de proyección en frío. El uso de recubrimientos se extendió a más y más industrias, y el aumento de los requisitos para mejorar la confiabilidad del proceso condujo a un aumento de las actividades de investigación y desarrollo. Al mismo tiempo, se desarrollaron sistemas robóticos para el recubrimiento de formas complejas. La tecnología de proyección térmica se convirtió en un campo verdaderamente interdisciplinario, con investigación en el diagnóstico de plasma, modelado en dinámica de fluidos, nuevos desarrollos en la descripción de la transferencia de calor del plasma, conciencia de fenómenos transitorios (inestabilidades), diagnósticos para describir las propiedades en vuelo de partículas individuales y, por último, la descripción de la formación del recubrimiento. Esta investigación estimuló el desarrollo de pistolas o antorchas más robustas, así como sensores, que son capaces de caracterizar las propiedades de las partículas y del sustrato. Estos sensores no solo permitieron una recopilación de información sin precedentes sobre la influencia de los parámetros del proceso en los estados de las partículas, sino que también prepararon el escenario para el desarrollo de sistemas de control en línea efectivos. Entre los nuevos desarrollos de pistolas, cabe mencionar las pistolas con múltiples cátodos o múltiples ánodos, así como la pistola de inyección central. Al mismo tiempo, continúan las tecnologías de proyección en frío y los desarrollos de esta tecnología [25].

2.1.3. Mercados

Una descripción general de las aplicaciones en Europa en 2002 se muestra en la **Figura 25**, cómo el dominio anterior del sector aeroespacial se ha reducido por un uso cada vez mayor en las industrias automotriz y química.

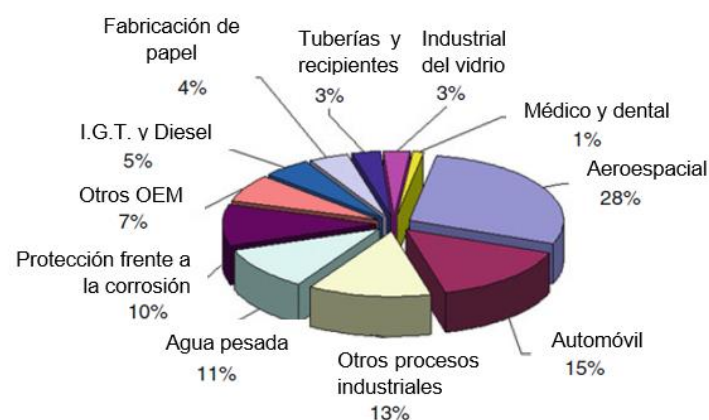


Figura 25. Aplicaciones industriales de la tecnología de proyección térmica en Europa en 2001 [25].

Si bien es probable que aumente la diversidad de aplicaciones, los pilares principales de usuarios siguen siendo las industrias aeroespacial, automotriz, energética y química. La tecnología de proyección térmica hace que, en muchas aplicaciones, la sustitución del acero por materiales de menor peso como aluminio o magnesio sea económicamente sensible. El uso de bloques de motor de aluminio en automóviles para reducir el peso es un ejemplo de cómo esta tecnología puede responder a una necesidad industrial/social [25].

En la **Tabla 5** se muestra una estimación del tamaño del mercado de proyección térmica en 2003 según lo presentado por J. Read. En general, el mercado es significativo y el servicio de proporcionar el recubrimiento constituye la mayor parte de este. Debe tenerse en cuenta que, en varias aplicaciones, el recubrimiento es la tecnología habilitadora para componentes con un valor de mercado mucho mayor [25].

OEM/end users	1,400 M\$ US
Large coating service companies	800 M\$ US
Small coating companies	600 M\$ US
Powder/equipment sales	700 M\$ US
Estimated total market	3,500 M\$ US

Tabla 5. Tamaño estimado del mercado de proyección térmica en 2003.

2.2. ESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS, PROPIEDADES Y APLICACIONES [24]

2.2.1. Estructura y características de los recubrimientos

Las características más importantes del recubrimiento por proyección térmica, que se combinan para determinar las propiedades de un recubrimiento, incluyen la estructura de salpicaduras laminar o en capas, partículas atrapadas sin fundir, poros, inclusiones de óxido, granos, fases, grietas e intercaras de unión.

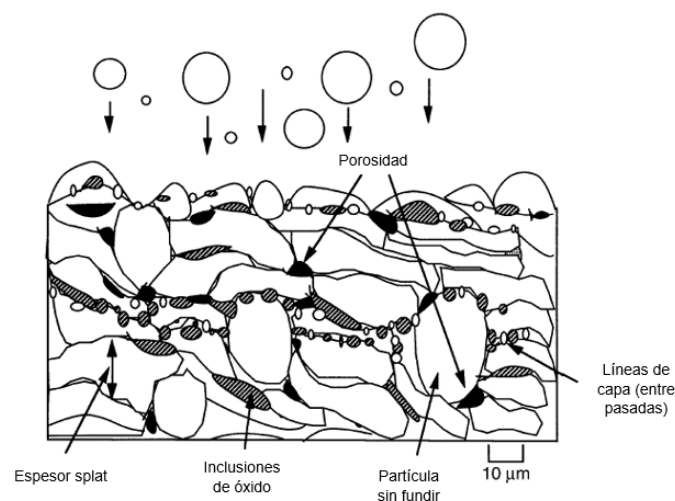


Figura 26. Microestructura típica de proyección térmica mostrando características típicas.

La **Figura 26** ilustra esquemáticamente las características típicas y una microestructura representativas del recubrimiento.

Estructura lamelar o Splat

Splat es el término dado a una sola gota impactada en la superficie del sustrato, como se ilustra en la **Figura 27**. Partícula fundida tras el impacto o splat [26].. Muchas splats superpuestas se solidifican y se adhieren entre sí para formar una capa de recubrimiento. Las gotas fundidas que llegan son generalmente esféricas y, al impactar contra la superficie, se extienden y llenan espacios ocultos, donde se convierten en estructuras aplanadas.

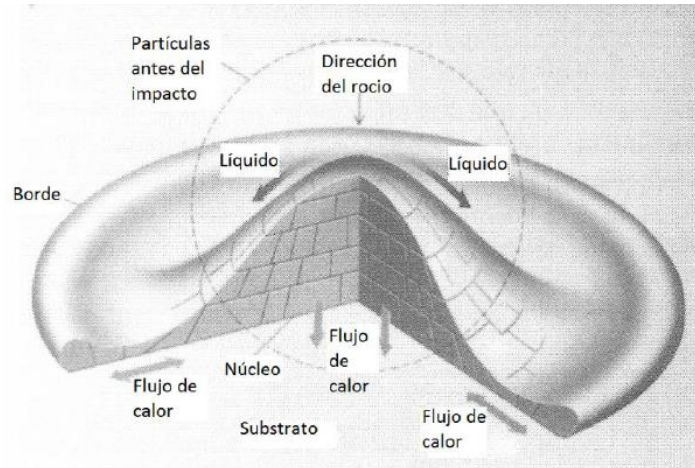


Figura 27. Partícula fundida tras el impacto o splat [26].

La estructura de splat indica el grado de fusión de la partícula logrado en vuelo, lo que determina en gran medida la cohesión, la porosidad y las propiedades posteriores del recubrimiento.

Los procesos de proyección térmica también se caracterizan por una rápida solidificación. A medida que cada partícula impacta sobre el sustrato, su calor se libera rápidamente dando tasas de solidificación para metales entre 10^5 y 10^8 °C/s. Esto produce una amplia gama de estados en el material, desde amorfo hasta metaestable. En general, existen dos estructuras dentro de un recubrimiento: estructuras de splat y estructuras intrasplats.

Dentro de la splat, la rápida solidificación crea tamaños de grano de menos de $5\ \mu\text{m}$ y evita que muchos materiales alcancen sus fases de equilibrio, lo que da como resultado propiedades anisotrópicas en el recubrimiento. En la mayoría de los recubrimientos por proyección térmica, las propiedades en los planos paralelos a la superficie son las mismas. Sin embargo, en el plano perpendicular a la superficie, las propiedades varían significativamente. A pesar de la posibilidad de inclusiones de óxido en el recubrimiento, el rápido procesamiento térmico y la solidificación conducen a una homogeneidad composicional que es representativa de las composiciones de la materia prima de partida.

Oxidación

Las inclusiones de óxido en los recubrimientos metálicos se ven generalmente como fases oscuras y alargadas que aparecen como cordones en la sección transversal del

recubrimiento, paralelas al sustrato (ver **Figura 26**). Las películas de óxidos y/o nitruros en la superficie de la partículas se producen por interacción partícula/atmósfera y/o calentamiento de la superficie del recubrimiento durante la deposición. Los tiempos de permanencia prolongados y las temperaturas altas de partícula aumentan el espesor de las capas de óxido o nitruro, produciendo concentraciones más altas de inclusiones de óxido dentro del recubrimiento. A medida que las partículas se esparcen al impactar, las películas superficiales se fracturan con el metal que fluye y se depositan en el recubrimiento a medida que las partículas fundidas se solidifican en splats.

Se ha visto que estas inclusiones de óxidos aumentan la dureza del recubrimiento, ya que los óxidos tienen durezas superiores a 1000 HV. Por tanto, la mezcla compuesta de metal y óxidos metálicos se vuelve más dura que el propio recubrimiento metálico. Este aumento de dureza puede dar lugar a recubrimientos frágiles ya que los óxidos se fracturan fácilmente. Si están demasiado concentrados, los óxidos pueden interferir con la cohesión entre splats, lo que conduce a una disminución de la fuerza cohesiva del recubrimiento. Las inclusiones de óxido o nitruro a menudo se consideran perjudiciales para las propiedades del recubrimiento. Sin embargo, en algunas aplicaciones se desean inclusiones de óxido porque pueden aumentar la resistencia al desgaste o disminuir la conductividad térmica.

Minimizar las inclusiones. Por lo general las inclusiones deben minimizarse. Las formas de minimizar las inclusiones son:

- Eliminar el entorno reactivo mediante el uso de cámaras o proteger con gases inertes.
- Reducir la temperatura media de las partículas reduciendo la capacidad de calentamiento de los chorros de proyección.
- Reducir el tiempo de permanencia de las partículas minimizando las distancias de proyección o aumentando las velocidades.
- Reducir la temperatura de la superficie del sustrato/recubrimiento usando lanzas de aire para refrigerar o aumentando la velocidad de deposición a través de la superficie de la pieza (velocidad de la superficie), minimizando así la oxidación en la superficie del recubrimiento.
- Utilizando un tamaño adecuado de partícula de polvo. Las partículas más grandes tienen una relación de área superficial a volumen más baja, lo que minimiza el contenido general de óxido.

Porosidad

La porosidad es otra característica importante del recubrimiento que influye mucho en las propiedades de este. Como ocurre con las inclusiones de óxidos, la porosidad puede ser una característica deseable. La porosidad crea una cohesión de recubrimiento deficiente dando lugar a tasas de desgaste y corrosión mayores. Generalmente, la porosidad se asocia con una gran cantidad de partículas sin fundir que quedan atrapadas en el recubrimiento. La mala cohesión de las partículas conduce al agrietamiento, delaminación o desconchado prematuro del recubrimiento. La porosidad abierta puede interconectarse con la intercara del recubrimiento, lo que permite que los elementos corrosivos u oxidantes ataquen el material base.

Para recubrimientos duros resistentes al desgaste, la porosidad reduce la dureza del recubrimiento y contribuye a acabados superficiales deficientes, disminuyendo así dicha propiedad. Además, puede conducir a la generación de fragmentos que se desprenden y se convierten en agentes de corte abrasivos, aumentando las tasas de desgaste del recubrimiento.

En muchas aplicaciones, el acabado superficial rugoso debe mecanizarse antes de que el recubrimiento se ponga en servicio. El pulido a menudo produce acabados por debajo de 1 μm . En algunas superficies de cojinetes, los recubrimientos deben pulirse por debajo de 0,1 μm , produciendo acabados espejo. La alta porosidad del recubrimiento evita que se logren estos acabados y da como resultado picaduras en la superficie y acabados no uniformes y mal mecanizados.

A pesar de reducir la cohesión del recubrimiento y/o la protección contra la corrosión, la porosidad no siempre puede ser perjudicial. Los cojinetes impregnados con aceite/grasa o con lubricante sólido se pueden producir creando una porosidad de revestimiento del 10 al 30% en la que pueden infiltrarse los lubricantes.

La porosidad también suele ser deseable en los recubrimientos cerámicos de barrera térmica o TBC. Éstos se componen generalmente de cerámicas de óxido, que por sí mismas son buenos aislantes térmicos; la inclusión del 8 a 15% de porosidad aumenta aún más sus propiedades aislantes. La porosidad también aumenta la resistencia al choque térmico y al ciclo térmico. Las prótesis de implantes médicos son otra aplicación útil de los recubrimientos porosos, donde se aplica intencionalmente hasta un 40% de porosidad. El objetivo de ello es permitir que la materia ósea crezca en el recubrimiento, lo que acelera la curación del paciente y acorta el tiempo de recuperación.

Causas de la porosidad. Debido a que la porosidad es una característica microestructural muy importante, su origen debe entenderse y controlarse. La porosidad puede originarse por lo siguiente:

- Contracción del material al solidificarse.
- Partículas atrapadas sin fundir o parcialmente fundidas que dan lugar a huecos.
- Sombreado de estas partículas sin fundir, creando vacíos en la línea de visión que no se llenan.
- Cohesión intrasplat deficiente, que conduce a la separación de las splats.
- Humectación deficiente en superficies adyacentes o salpicaduras que pueden resultar de partículas frías o de movimiento lento o fenómenos de tensión superficial.
- Agrietamiento intersplat o intrasplat.
- Ángulos de deposición altos que conducen a sombras.
- Rebote de partículas por el enmascarado y herramientas que permite a las partículas enfriarse antes de impactar.
- Sombreado por enmascarados contiguos a la superficie a recubrir.
- Porosidad inherente al proceso de fabricación de materias primas en polvo.

De todas ellas, la fuente más común de porosidad del recubrimiento son las partículas atrapadas sin fundir o parcialmente fundidas. Dependiendo de las temperaturas de las partículas, las gotitas que llegan pueden cubrir el rango completo o los estados de líquido a sólido. Las partículas en estado líquido fluyen fácilmente y llenan la mayoría de los huecos. Las partículas sólidas, algunas de las cuales se reflejan en la superficie sólida, pueden adherirse localmente o quedar atrapadas en el acabado rugoso de los

recubrimientos. Estas partículas de "exceso de proyección" no están bien unidas, ni están en contacto íntimo con la salpicadura subyacente, lo que crea vacíos que no están abiertos a la línea de visión directa. Como se indicó anteriormente, la pulverización térmica es un proceso de visibilidad directa; por lo tanto, las siguientes partículas que llegan no pueden llenar los vacíos adyacentes a las partículas sólidas atrapadas. En otros casos, incluso en el mismo instante, algunas partículas sólidas + líquidas (es decir, parcialmente fundidas) pueden deformarse y densificarse por completo, siempre que haya suficiente líquido disponible para llenar los huecos que se forman alrededor de la pequeña cantidad de núcleo sólido existente. También es posible que las partículas parcialmente fundidas actúen de manera similar a las partículas sólidas, dejando huecos atrapados alrededor de sus partes sólidas.

El control de la porosidad depende en gran medida de la distribución del tamaño de las partículas, el método de fabricación del polvo, el grado de fusión de las gotas y su ángulo de impacto. Con estos factores controlados, se puede gestionar la porosidad del recubrimiento. La fusión de partículas se controla mediante:

- La temperatura del chorro y la distribución de entalpía.
- La transferencia de calor efectiva entre la partícula y el chorro, y las propiedades del gas y/o el chorro.
- El tamaño de la partícula y la distribución del tamaño de éstas.
- La morfología de las partículas.
- Las propiedades térmicas de las partículas.
- El tiempo de permanencia de las partículas.
- Las distribuciones en las trayectorias de las partículas.
- En el caso del proceso por arco eléctrico, el voltaje, la corriente y el flujo del gas atomizador.

2.2.2. Propiedades de los recubrimientos

Las propiedades de los recubrimientos por proyección térmica se expresan normalmente en términos de:

- Adherencia con el sustrato.
- Dureza.
- Resistencia a la corrosión-oxidación.
- Propiedades térmicas.
- Propiedades eléctricas, tales como la conductividad, resistividad y resistencia dieléctrica.
- Propiedades magnetoópticas, como la absorbancia y reflectividad.
- Maquinabilidad.

La resistencia de adhesión con el sustrato está gobernada por los esfuerzos residuales en los recubrimientos. Típicamente, y aun cuando el fallo del recubrimiento aparenta ocurrir en la intercara entre el sustrato y el recubrimiento, el material residual del recubrimiento se halla adherido al sustrato. Los fallos en la adhesión y la cohesión del recubrimiento se atribuyen usualmente a los esfuerzos al interior de la estructura. La mayoría de los fallos en el recubrimiento ocurren en la intercara recubrimiento-sustrato, debido a que es el lugar donde existen mayores discontinuidades en el sistema del material.

En los lugares donde los materiales son compatibles y las superficies están apropiadamente preparadas, la adhesión entre la primera capa de splats y el sustrato es extraordinaria, debido a los fenómenos listados con anterioridad.

La rugosidad superficial del sustrato es usada generalmente para incrementar el área de contacto de la superficie, lo cual aumenta la posibilidad de que las interacciones favorables mencionadas tengan lugar.

El entrelazamiento mecánico, como se ilustra en la **Figura 28**, ha sido visto históricamente como el principal mecanismo de adhesión de los recubrimientos por proyección térmica. El entrelazamiento mecánico juega un papel importante entre la adhesión y cohesión del recubrimiento cuando la superficie que está siendo recubierta permite al material fundido fluir al interior para llenar un relieve negativo, o los sitios en donde la parte contenga negativos.

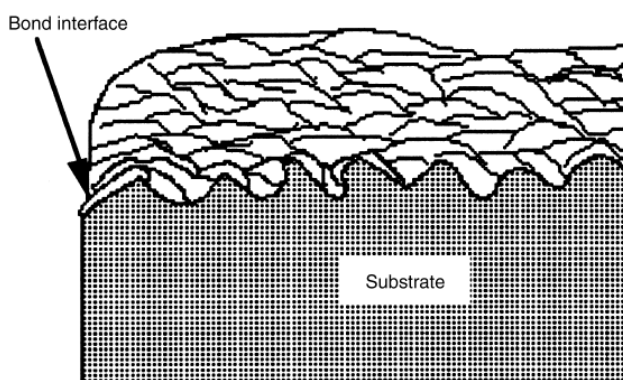


Figura 28. Entrelazado de las partículas.

En este caso, la adhesión con el sustrato y las partículas impactadas se estabiliza enormemente mediante el impacto de partículas que fluyen y solidifican alrededor de asperezas de la superficie del sustrato. Dichas asperezas con relieve negativo pueden formarse previamente mediante granallado u otras técnicas mecánicas de preparación de superficies, o bien, irregularidades superficiales inducidas por el proceso en la nueva superficie del recubrimiento.

Los óxidos, suciedad y/o grasa sobre el sustrato usualmente interfieren en la formación de splats y pueden reducir o anular la adhesión local. El grado de adhesión en el recubrimiento determina su confiabilidad bajo cargas mecánicas o térmicas. En consecuencia, la preparación superficial, la limpieza y la porosidad son pasos previos de gran importancia en la obtención de un recubrimiento por proyección térmica. La adhesión del recubrimiento sigue siendo una de las mayores fuentes de fallo en los recubrimientos. Muchos fallos ocurren por pasar por alto el diseño del sustrato, una mala selección de materiales o un diseño inapropiado de las operaciones del proceso.

Después de la deposición de la primera capa del recubrimiento la cual se encuentra en contacto directo con el sustrato, los splats de la siguiente capa se adhieren a partir del impacto de las nuevas gotas sobre los splats ya resolidificados de la capa anterior. A este hecho se le denomina cohesión. La resistencia general del recubrimiento también es influenciada por la porosidad generada, las inclusiones de óxido y las partículas embebidas sin fundir.

Las partículas sin fundir que se hallan debajo del área de contacto intersplat, las cuales reducen la cohesión entre las partículas y disminuyen localmente la transferencia de calor, conducen a la aparición de zonas no homogéneas en el recubrimiento. Los fallos en la cohesión localizada, ocasionadas por una pobre adhesión, el agrietamiento térmico y un pobre esparcimiento entre partículas, determinan en última instancia la resistencia de la red y las propiedades físicas de un recubrimiento. Aunque los recubrimientos por proyección térmica exhiben una ductilidad y tenacidad limitada, tienen intrínsecamente altas resistencias y frecuentemente exhiben una alta dureza.

La adherencia se mide de acuerdo con la norma ASTM C 633-01 (“Método de prueba estándar para la adhesión y cohesión”). Los adhesivos estructurales están limitados a aproximadamente 83 MPa. Se han medido resistencias de adhesión en recubrimientos por proyección térmica en el rango de 7 – 83 MPa.

El comportamiento del recubrimiento es, en última instancia, el promedio de todos los rasgos locales y sus propiedades. La porosidad, las inclusiones de óxido, el contacto de cohesión entre splats, y todo lo anterior en conjunto, afectan a las macropropiedades del recubrimiento, definiendo así el qué tan adecuado es el recubrimiento para una aplicación dada.

2.2.3. Funciones de los recubrimientos

La flexibilidad del procesamiento de proyección térmica ofrece la posibilidad de aplicar recubrimientos de casi cualquier material sobre casi cualquier sustrato para abordar una amplia gama de aplicaciones. La siguiente es una breve lista de aplicaciones comunes. Esta lista no está completa de ninguna manera. Una vez que se conocen los atributos de los diversos métodos de pulverización térmica y se comprenden sus efectos sobre el revestimiento o las estructuras de los materiales.

Resistencia al desgaste

La tribología, el estudio científico de los fenómenos de desgaste, es una disciplina compleja y existen innumerables mecanismos de desgaste. Se han empleado recubrimientos por proyección térmica para abordar muchos de estos mecanismos de desgaste, que incluyen abrasión, erosión, cavitación, galling, fretting y más. Debido a que la proyección térmica puede depositar materiales no convencionales, se puede abordar más de un aspecto del desgaste con un solo recubrimiento, ya que se pueden incluir otras propiedades físicas en el recubrimiento. Los cermet se pueden utilizar para combinar la resistencia al desgaste con la conductividad térmica. Los materiales antiadherentes y de bajo coeficiente de fricción se pueden combinar con recubrimientos duros. También se pueden depositar materiales autolubricantes. Se pueden combinar materiales resistentes a la corrosión y al desgaste. Las durezas de los recubrimientos se pueden diseñar, desde 20 hasta 70 HRC. Los óxidos y carburos son materiales comunes resistentes al desgaste, siendo los cermet de óxido de cromo y carburo de tungsteno/cobalto (WC/Co) los dos recubrimientos más comunes. En la **Figura 29** se ilustra una turbomáquina donde se ha recubierto por proyección térmica la carcasa y el rotor con recubrimientos frente al desgaste.



Figura 29. Carcasa y rotor de bomba recubiertos por proyección térmica para dar resistencia al desgaste abrasivo [27].

Aislamiento térmico

Los recubrimientos de barrera térmica o TBC se fabrican normalmente a partir de óxidos de circonio y/o aluminio de baja conductividad térmica, que se depositan para reducir la conducción de calor a los materiales base. Estos recubrimientos de óxido aislante también pueden reducir la pérdida de calor, los efectos térmicos transitorios y los efectos de oxidación/corrosión a alta temperatura al reducir la temperatura del metal base recubierto. Los procesos de proyección térmica suelen introducir niveles controlados de porosidad y microfisuración, que mejoran aún más el aislamiento del recubrimiento y aumentan su resistencia al choque térmico. El más común de estos es el YSZ, que en realidad es una forma de zirconia parcialmente estabilizada (PSZ) del material que normalmente contiene 8% en peso de itria. Un ejemplo típico donde se utilizan este tipo de recubrimientos es en los álabes de turbinas de avión donde se trabaja a temperaturas muy elevadas, como puede verse en la **Figura 30**.

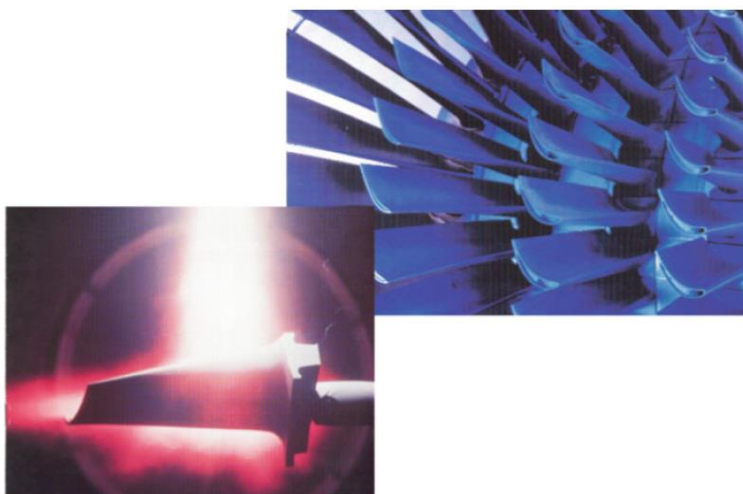


Figura 30. Recubrimiento por plasma spray de un álabe de turbina [25].

Resistencia a la corrosión

La protección contra la corrosión generalmente la proporcionan metales más nobles, cerámicas químicamente inertes o plásticos, los cuales se pueden proyectar térmicamente sobre las piezas para protegerlas contra la corrosión ambiental, atmosférica, ácida o cáustica. La porosidad es más preocupante en los recubrimientos contra la corrosión que en la mayoría de las aplicaciones. La porosidad interconectada puede provocar un cortocircuito en la protección contra la corrosión, lo que requiere que los recubrimientos sean impermeables. Los recubrimientos por proyección térmica de alta energía son particularmente adecuados para aplicaciones de corrosión porque exhiben una porosidad pequeña y aislada, generalmente $<1\%$. Los materiales comunes utilizados para el control de la corrosión incluyen zinc, aluminio puro, aleaciones a base de níquel y aleaciones de cobre y níquel. Un posible ejemplo de aplicación de este tipo de recubrimientos se muestra en la **Figura 31** donde se puede ver la aplicación de un recubrimiento de zinc por proyección térmica en una torre eólica. Este tipo de componentes tienen que hacer frente a diversos ambientes agresivos. Una vez finalizada la proyección de metal, las secciones de la torre se transfieren a cabinas de pintura especializadas donde se aplicaría las distintas capas de pintura que se requieran [28].



Figura 31. Proyección térmica de zinc en una torre eólica [28].

Recubrimientos abrasables y resistencia a la abrasión

Los recubrimientos abrasables se aplican con mayor frecuencia en motores de avión para controlar el espacio libre en las puntas de los álabes. Estos recubrimientos son por lo general de níquel/grafito, níquel/bentonita, aluminio/poliéster u otras combinaciones de materiales duros/blandos. Los materiales resistentes a la abrasión, como cerámicas y carburos, se pueden aplicar a las puntas de los álabes directamente o en una matriz para reducir el desgaste a medida que las puntas rozan contra el recubrimiento abrasable. La **Figura 32** muestra una carcasa de compresor del motor RB211-524 de la compañía Rolls-Royce donde se está aplicando por plasma spray un recubrimiento de silicio poliéster [29].



Figura 32. Proyección por plasma de aluminio silicio poliéster en carcasa de compresor de presión intermedia del motor RB211-524 de la compañía Rolls-Royce [29].

Recubrimientos eléctricamente conductores y aislantes

La proyección térmica se utiliza a menudo para crear conductores para contactos, conexiones eléctricas, elementos calefactores, blindaje contra interferencias electromagnéticas y de radiofrecuencia (EMI/RFI), etc. Los materiales conductores incluyen plata, cobre, aluminio, aleaciones de estaño y aleaciones de bronce. Se ha visto que las conductividades típicas de estos metales proyectados son del 40 al 90% del material deformado plásticamente, dependiendo del método de proyección utilizado. El bronce de silicio, el zinc y el babbitt se utilizan como blindaje contra interferencias para proteger los dispositivos electrónicos sensibles de EMI/RFI. Los conductores poco habituales de proyectar incluyen titanato de aluminio, titanato de bario, disilicida de molibdeno y otros compuestos cerámicos. La proyección térmica ha tenido un uso limitado para la deposición de materiales superconductores. Estos son materiales que tienen resistencia cero a temperaturas bajas a intermedias de 77 K, por ejemplo, 1-2-3 YBaCuO, Cu/Nb₃Sn, y Nb₃Sn.

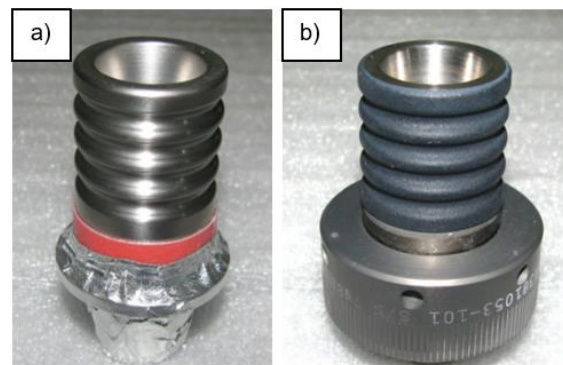


Figura 33. Conector de cable submarino. (a) Cuerpo del conector enmascarado antes del granallado y la aplicación del recubrimiento NCC (Non-Conductive Ceramic). (b) Conector tras la aplicación del recubrimiento NCC [30].

Los materiales aislantes eléctricos más comunes utilizados en la proyección térmica son los compuestos de alúmina, que incluyen alúmina pura, alúmina/titania, mullita, silicato de aluminio, etc. Estos recubrimientos se pueden encontrar en dispositivos de comunicaciones e instrumentos quirúrgicos, entre muchas otras aplicaciones. Otro ejemplo se puede ver la **Figura 33** donde se ilustra un conector de cable submarino con un recubrimiento NCC (Non-Conductive Ceramic).

Restauración dimensional

La proyección térmica tuvo sus inicios en recubrimientos para ejes y rodillos, que eran en su mayoría aplicaciones de restauración (reparación). Se utilizan recubrimientos simples de hierro y acero para restaurar ejes y muñones desgastados y superficies de rodillos. Utilizando técnicas de proyección por arco eléctrico, se pueden aplicar espesores de recubrimiento de hasta varios milímetros.

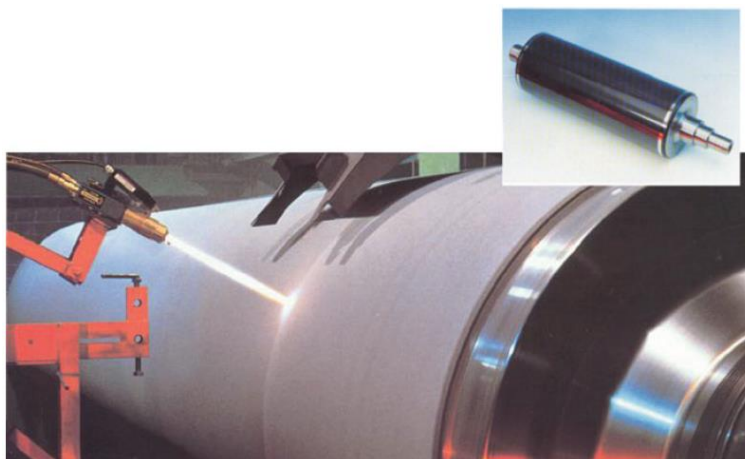


Figura 34. Aplicaciones de plasma spray en la industria del papel e imprenta [25].

Una aplicación inusual es la reparación de pieles de aviones utilizando aluminio puro rociado por plasma como relleno para rayones y abolladuras. Esta técnica de reparación simple pero efectiva ahorra el gran gasto de quitar y reemplazar los paneles de la aeronave, que a menudo son componentes estructurales.

Recubrimientos para uso médico

Los recubrimientos médicos se dividen en dos categorías: bioactivos y biocompatibles. Ambos tipos de recubrimiento se utilizan para prótesis de implantes, véase en la **Figura 35**. Los recubrimientos biocompatibles son típicamente titanio poroso aplicado a aleaciones de titanio; el nuevo tejido óseo crece en la porosidad y asegura el implante. Los recubrimientos bioactivos son típicamente alguna forma de fosfato de calcio, incluyendo fosfato tricálcico e hidroxiapatita. Estos recubrimientos emulan las características del hueso natural, de manera que el crecimiento de hueso nuevo se adhiere al implante y eventualmente reemplaza el recubrimiento.

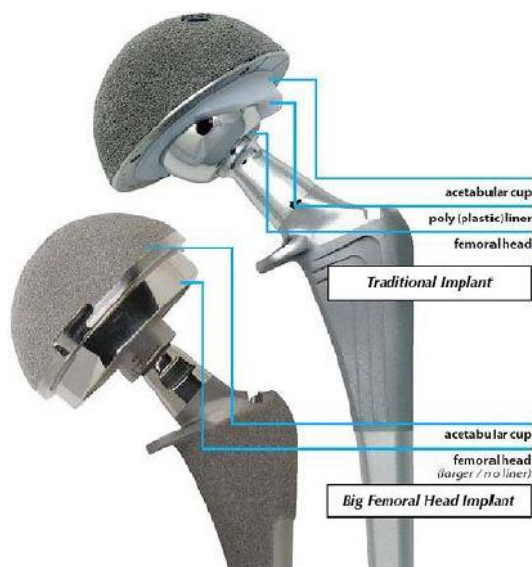


Figura 35. Aplicaciones médicas de la tecnología de plasma spray para el recubrimiento de implantes de cadera [31].

Ambos tipos de recubrimientos están destinados a acelerar la recuperación del paciente y prolongar la vida útil del implante. Los implantes dentales y otros dispositivos ortopédicos también se recubren de esta manera.

Recubrimientos poliméricos

Muchos polímeros se pueden proyectar térmicamente para su uso como protección contra el ataque químico, la corrosión o la abrasión. A diferencia de los recubrimientos inorgánicos, muchos recubrimientos poliméricos exhiben propiedades iguales o mayores que sus contrapartes fundidas o moldeadas. La proyección por llama en polvo es la técnica más común utilizada para producir recubrimientos poliméricos. Los materiales poliméricos de bajo punto de fusión, como el cloruro de polivinilo, el etileno acetato de vinilo y los recubrimientos de nylon, son los que se proyectan con mayor facilidad.

2.3. TÉCNICAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA [24]

La pulverización térmica es un grupo o familia de procesos que utiliza una fuente de calor concentrada para fundir materias primas mientras imparte energía cinética, utilizando chorros de proceso para impulsar las partículas fundidas hacia una superficie preparada.

En este apartado se presenta los principales procesos de proyección térmica explicando en qué consisten, el equipo, las características de los recubrimientos...etc. La **Tabla 6** resume los procesos de proyección térmica y lista algunas características específicas importantes de cada proceso y en sus respectivos recubrimientos.

Atributo	Llama	HVOF	Detonación	Arco eléctrico	APS (Proyección por plasma atmosférico)	VPS (Proyección por plasma en vacío)	Plasma RF
Chorro							
Temperatura del chorro, K	3500	5500	5500	>25000	15000	12000	10000
Velocidad del chorro, m/s	50-100	500-1200	>1000	50-100	300-1000	200-600	20-80
Flujo gas, sLm	100-200	400-1100	N/A	500-3000	100-200	150-250	75-150
Tipos de gas	O ₂ , acetileno	CH ₄ , C ₃ H ₆ , H ₂ , O ₂	O ₂ , acetileno	Aire, N ₂ , Ar	Ar, He, H ₂ , N ₂	Ar, He, H ₂	Ar, He, H ₂
Entrada de potencia, kW equivalente	20	150-300	N/A	2-5	40-200	40-120	40-200
Alimentador partícula							
Temperatura máx. de partícula, °C	2500	3300	N/A	>3800	>3800	>3800	>3800
Velocidad de partícula, m/s	50-100	200-1000	N/A	50-100	200-800	200-600	20-50
Tasa de alimentación de material, g/min	30-50	15-50	N/A	150-2000	50-150	25-150	20-50
Depósito/recubrimiento							
Rango de densidad (%)	85-90	>95	>95	80-95	90-95	90-99	95-99
Resistencia a la adhesión, Mpa	7-18	68	82	10-40	<68	>68	>68
Oxidos	Alto	Moderado a dispersado	Pequeño	Moderado a alto	Moderado a grueso	Ninguno	Ninguno

Tabla 6. Comparaciones entre los procesos de proyección térmica.

2.3.1. Técnicas por combustión

Proyección térmica por llama

La proyección por llama fue el primer proceso de proyección térmica desarrollado en torno al año 1910 y que todavía se sigue utilizando. La proyección por llama utiliza la energía química de la combustión de gases combustibles para generar calor. Los sopletes de oxiacetileno son los más comunes, que utilizan acetileno como combustible principal en combinación con oxígeno para generar las mayores temperaturas de combustión. Los polvos, hilos o varillas se introducen axialmente a través de la parte posterior de la boquilla hacia la llama en la salida de la boquilla. Estos materiales se funden y las partículas generadas se aceleran hacia la superficie del sustrato por el flujo de gas en expansión y los chorros de aire.

En la **Figura 36** se muestra una pistola típica de proyección térmica por llama a partir de polvo (a) y alambre (b) como material a fundir. En pistolas convencionales un chorro de combustible y oxígeno se combustionan en frente de la pistola fuera de la boquilla. En algunos diseños, se alimenta un flujo de aire comprimido a través de un conjunto de orificios concéntricos en la salida de la boquilla y se usa para forzar los gases en expansión, generando una zona de combustión de mayor temperatura. El soplete se compone de conductos de distribución de gas a través de la boquilla y los orificios de mezcla en el extremo de la boquilla. Estas boquillas se utilizan para dar forma al patrón de pulverización. Por otro lado, los casquillos de aire se agregan a los sopletes alimentados con hilos y varilla, produciendo un chorro de aire concentrado para atomizar el hilo fundido o la punta de la varilla. Los hilos o varillas se alimentan mecánicamente a través del centro de la boquilla hacia la zona de calentamiento.

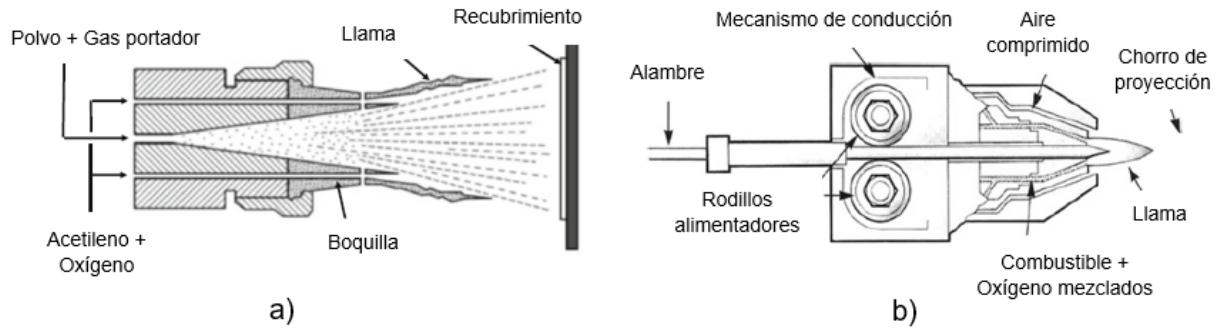


Figura 36. Sistemas de proyección por llama a partir de polvo a) y sistema de proyección por llama a partir de varilla o hilo b) [25].

Una ventaja importante de los hilos y varillas sobre los polvos es que el grado de fusión es significativamente mayor, lo que produce recubrimientos más densos. Además, el aire de atomización produce gotas más finas, que a su vez producen recubrimientos más finos y suaves.

En los procesos de proyección térmica por llama, la relación combustión/oxígeno y los caudales totales de gas se ajustan para producir la salida térmica deseada. Además, se pueden ajustar aún más el perfil térmico de la llama mediante chorros de aire de manera opcional. Las velocidades del chorro de gas suelen ser inferiores a 100 m/s, lo que genera velocidades de partícula de hasta 80 m/s antes del impacto. Las temperaturas de los chorros de combustión externa o de llama abierta están generalmente por encima de 2600 °C y están controladas por las temperaturas de combustión de las mezclas de combustible/oxígeno y los patrones de mezcla de los gases de combustión con el aire circundante. Al ajustar la relación de combustión en las proximidades de la mezcla estequiométrica (es decir, en la zona de mezcla rica o en la zona de mezcla pobre) la llama puede enfriarse. Este hecho se debe a que dicho ajuste hace a la llama reductora u oxidante, de acuerdo con el material a proyectar y/o a la aplicación. Las llamas que se emplean son en general reductoras (mezcla rica en combustible) para la mayoría de los materiales, con el fin de minimizar los óxidos. Generalmente la mayoría de las pistolas se diseñan para tomar el oxígeno faltante a partir de los chorros de aire propelente o de enfriamiento. La proyección térmica por llama es capaz de depositar una extensa gama de materiales, desde polímeros hasta cerámicos y metales refractarios.

Equipo. El polvo se introduce en estas pistolas de proyección de una de dos formas; por gases portadores o por gravedad. Los dispositivos alimentados por gravedad tienen botes o botellas de polvo montados directamente encima de la pistola. La velocidad de alimentación del polvo se controla mediante una válvula que introduce el polvo en el cuerpo de la pistola, donde es aspirado por los gases que fluyen a través del soplete. Por otro lado, los dispositivos alimentados con gas portador utilizan alimentadores de polvo montados externamente. Los alimentadores de polvo utilizan una corriente de gas portador para transportar el polvo desde el alimentador a través de una manguera hasta el soplete de proyección. Estos gases son habitualmente aire o nitrógeno.

Los dispositivos alimentados con hilo y varilla utilizan turbinas de aire integradas en la pistola que alimentan los rodillos impulsores, los cuales extraen la materia prima de la fuente y la empujan a través de la boquilla.

Componentes. Los componentes principales de un sistema típico de proyección por llama son:

- Suministro de gas.
- Suministro de aire.
- Mangueras de gas.
- Reguladores de gas para oxígeno, combustible y aire.
- Rotámetros para el control del flujo de gas.
- Supresores de retroceso en la pistola y reguladores.
- Una pistola de proyección por llama compuesta por un cuerpo, una boquilla y un cabezal de aire atomizado.
- Sistema de suministro de material prima que comprende un alimentador de polvo, una tolva de polvo y una turbina que impulsa aire para hilos y varillas.

Características de los recubrimientos. Los procesos de proyección térmica por llama suelen producir densidades de recubrimiento que oscilan entre el 85 y el 98%, según el material del recubrimiento y la técnica en particular. Se ha demostrado que la temperatura y las velocidades del chorro más bajas en estos procesos hace recubrimientos con densidades más bajas. La **Figura 37** muestra algunas microestructuras típicas de recubrimientos metálicos, cerámicos y poliméricos proyectados por llama. Hay que tener en cuenta que las microestructuras son relativamente gruesas y los niveles de porosidad relativamente altos. Las inclusiones de óxidos en los recubrimientos metálicos son el resultado de la condición oxidante del proceso de proyectado por llama, que provoca un alto grado de interacción entre las gotas y la atmósfera. La estructura del recubrimiento polimérico muestra una capa superficial muy densa y bien adherida. Esta estructura es el resultado de la fusión después de, o coincide con, la deposición.

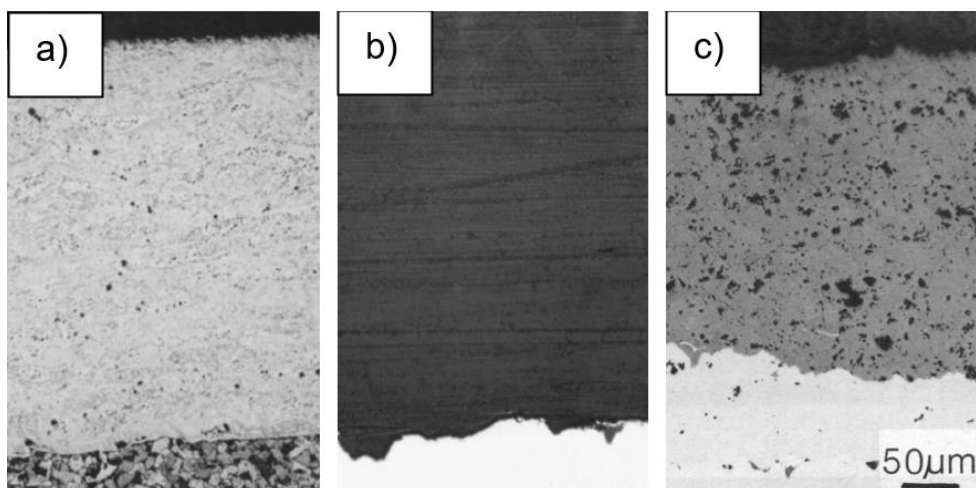


Figura 37. Microestructuras típicas de recubrimientos por proyección por llama. (a) NiCrBSiC/Colmonoy 72. (b) Polímero. (c) Zirconia.

Proyección térmica por combustión de alta velocidad (HVOF, High-Velocity Oxyfuel)

El proceso de proyección térmica HVOF se inventó en 1958 por Union Carbide (ahora Praxair Surface Technologies, Inc.) pero no llegó a ser comercialmente importante hasta principios de los 80s cuando se introdujo el sistema JetKote (Deloro Stellite,

Goshen, IN) por James Browning. El proceso de proyección térmica HVOF se similar a la proyección por detonación en algunos aspectos. Al igual que la proyección por detonación, la proyección HVOF tiene una combustión interna prolongada. Sin embargo, a diferencia del proceso por detonación, HVOF funciona de forma continua y en estado estable.

En principio, los gases combustibles de gran volumen se introducen en una cámara de combustión, que se alimentan a una boquilla confinada (cañón) de 8 a 30 cm de largo a través de la cual los gases de combustión salen de la pistola. El gran volumen de flujo de gas, junto con la alta temperatura de combustión, crea velocidades de gas en el rango de 1525 a 1825 m/s en la salida de la boquilla. Los gases oxicomcombustibles de alta velocidad utilizados incluyen hidrógeno, propileno, propano, acetileno y queroseno, también se utilizan gases de marca comercial como MAPP (gas estabilizado con metilacetilenopropadieno), Apache y Crylene.

Es importante señalar que hay dos clases distintas de dispositivos de pulverización de combustión de alta velocidad, divididos según la presión de la cámara de combustión. La primera clase, que se ajusta mejor al término alta velocidad, se caracteriza por presiones en la cámara superiores a 241 kPa y aportaciones de calor de 527 MJ nominal. La segunda clase podría llamarse mejor hipervelocidad, operando nominalmente a una entrada de 620 a 827 kPa con ~1 GJ y típicamente alimentado con queroseno. Las pistolas de queroseno utilizan aire u oxígeno para favorecer la combustión.

Las pistolas de oxicomcombustible de alta velocidad tienen cámaras de combustión enfriadas por aire o agua que queman las mezclas de combustible/oxígeno bajo presión y aceleran la corriente resultante de llama/gas por un tubo o boquilla enfriado y confinado. Los polvos, transportados por un gas portador, se introducen en la boquilla, donde las partículas se arrastran hacia la llama/chorro confinado de alta presión.

La **Figura 38** ilustra las características básicas incorporadas en un diseño HVOF de combustión interna: enfriamiento por agua, inyección de partículas y una boquilla para producir una expansión supersónica de los gases de combustión. La transferencia de calor de partículas y la eficiencia aumentan con el tiempo de permanencia mediante este diseño. Se ha demostrado que la alta velocidad del gas generada por esta técnica, mucho más alta que en la llama convencional o proyección por plasma, aumenta la velocidad de las partículas, con un aumento correspondiente en la densidad del recubrimiento y la adhesión del recubrimiento.

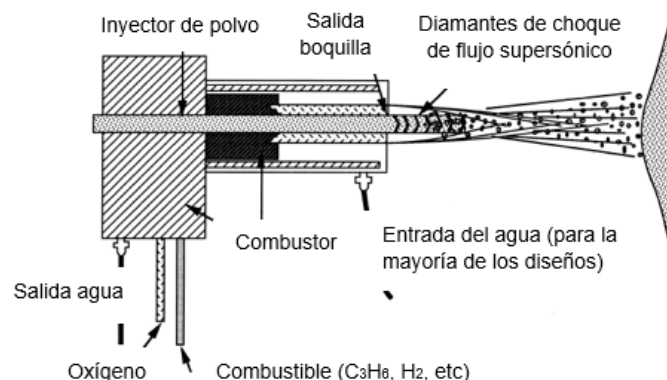


Figura 38. Características de la pistola de oxicomcombustible de alta velocidad.

Las temperaturas medias de las partículas más bajas en comparación con la proyección por plasma, reducen el grado de fusión y oxidación de las partículas. A pesar de las temperaturas medias de las partículas son más bajas, aún se logran altas densidades de recubrimiento a través de altas velocidades de impacto de partículas HVOF, que deforman las partículas que pueden no haberse fundido bien. Algo de calentamiento de partículas ocurre por impacto de la conversión de energía cinética en energía térmica, lo que ayuda aún más a producir recubrimientos densos.

Generalmente, los procesos HVOF se utilizan para depositar recubrimientos cermet duros y densos de WC / Co o $Cr_2C_3/NiCr$. Sin embargo, se han encontrado muchos usos para los revestimientos metálicos pulverizados con HVOF. Los recubrimientos MCrAlY se están aplicando a los álabes de las turbinas de los aviones mediante proyección de oxi-kerosene HVOF.

Equipo. Aparte de las pistolas en sí, el equipo del proceso HVOF es similar al que se utiliza para la proyección por llama convencional. Sin embargo, las pistolas HVOF que emplean combustión interna requieren sistemas de enfriamiento activos.

Componentes. Los componentes clave de la proyección térmica HVOF incluyen:

- Circuitos de oxígeno, gas combustible y gas portador de polvo que constan de un suministro de gas de alto volumen, mangueras de gas de alta presión, reguladores de gas de alto flujo para el oxígeno y el combustible, controles de gas de alto flujo y supresores de retroceso en la pistola y los reguladores.
- Una pistola de proyección HVOF que se compone de un cuerpo de soplete, una cámara de combustión, un inyector de polvo y una boquilla.
- Circuitos de refrigeración de agua o aire.
- Suministro de la materia prima: alimentador de polvo a alta presión.
- Enclavamientos de seguridad y purga de la consola.

Las pistolas alimentadas con queroseno requieren controles adicionales, como bombas de combustible líquido y aire de alto volumen para soportar la combustión y/o enfriamiento para algunos diseños de pistolas.

Existen varias diferencias importantes entre la proyección por llama convencional y las pistolas de alta velocidad. Los circuitos de refrigeración son la diferencia más obvia. La alta entalpía de las pistolas HVOF da como resultado altas tensiones térmicas y oxidación de los componentes de la pistola, particularmente la cámara de combustión y la boquilla. La elección adecuada de los materiales de los componentes y la atención al diseño son necesarias para evitar que el agua hierva en la pistola. Los materiales de la cámara de combustión deben ser resistentes a la oxidación, particularmente en dispositivos alimentados con queroseno. Las boquillas suelen ser de cobre sin oxígeno y de alta conductividad (OFHC) o aleaciones con alto contenido de cobre que se acercan a las propiedades de OFHC. Debido a la alta entalpía y velocidad del chorro, las boquillas se suelen pulir internamente para evitar la acumulación de polvo dentro de la boquilla. Los conductos de refrigeración por agua están diseñados para minimizar las caídas de presión, que resultarían en una rápida ebullición del agua de refrigeración. (La ebullición reduce la transferencia de calor al agua, lo que resulta en la oxidación de los componentes de la pistola y reduce aún más la transferencia de calor. La reducción de la transferencia de calor en el lado del agua del componente generalmente da como resultado la acumulación de polvo y la fusión de la boquilla en el lado de la llama). El control de la tasa de alimentación de

polvo también es fundamental en los procesos HVOF, más que en la proyección convencional por llama. Esto se debe principalmente al hecho de que los dispositivos HVOF son más sensibles al volumen de polvo que se inyecta en ellos. En diseños de alta velocidad (baja presión), la velocidad de alimentación volumétrica está limitada a aproximadamente 6 a 9 cm³/min.

Las pistolas de oxicomcombustible de alta velocidad se dividen en cuatro diseños principales:

- Cámaras de combustión y boquillas alineadas axialmente, donde los gases se suministran a través de un mezclador a la cámara de combustión. El gas portador y las partículas de polvo se inyectan en la cámara de combustión a través de un puerto de polvo en el centro de la cara del mezclador.
- Cámaras de combustión que alimentan gases calientes a través de un conector en ángulo recto hacia la boquilla. El polvo se inyecta a través de un puerto en la cara posterior del conector, que centra la corriente de polvo dentro de la boquilla.
- Una adaptación del diseño de pistola de llama convencional, donde la combustión puede o no estar confinada por una boquilla enfriada por agua en la que se inyecta una corriente de polvo con gas portador.

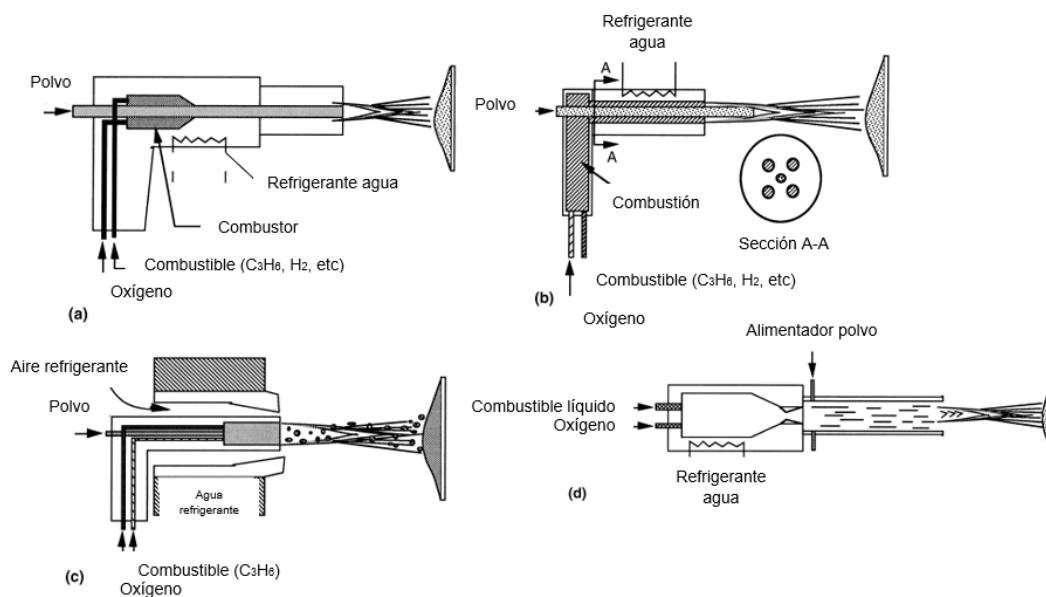


Figura 39. Principios operativos de varias pistolas de proyección térmica de oxicomcombustible de alta velocidad disponibles comercialmente. (a) HV-2000. (b) JetKote. (c) Diamond Jet (D-J). (d) JP-5000.

La **Figura 39** ilustra estos diversos diseños, mostrando las principales diferencias entre ellos. Cada diseño tiene sus ventajas y sus limitaciones. Todos los diseños producen recubrimiento WC/Co de alta calidad. El diseño axial que se muestra en la **Figura 39** (a) es particularmente adecuado para rociar materiales cerámicos y carburo de cromo. Los diseños representados en la **Figura 39** (b) al (d) son más adecuados para rociar metales.

Como se mencionó anteriormente, los caudales de gas son mucho más altos en los procesos HVOF que en la proyección de llama convencional. En HVOF de baja presión, los flujos de gas combustible de hidrocarburos nominales son 66 sLm, con flujos de oxígeno nominales de 283 sLm. Los caudales de hidrógeno se encuentran

típicamente en el rango de 660 a 850 sLm. En los sistemas de alta presión, el queroseno se alimenta a una velocidad nominal de 23 a 26 L/h, con oxígeno a 944 sLm o aire a 4,2 m³/min. Los flujos de gas de alta velocidad, junto con boquillas más largas, aceleran los gases y las partículas de polvo a velocidades mucho más cercanas a la velocidad del gas que en otros procesos de proyección térmica.

Las velocidades de salida del gas son tan altas que la mayoría de los procesos HVOF exhiben patrones de diamante de "choque" claramente perceptibles en los chorros de gas, característicos de la naturaleza supersónica del chorro. Estos patrones de impacto son similares a los que se observan en los escapes de motores a reacción de alto rendimiento que utilizan postcombustión. El número de diamantes de choque, aunque está asociado con la velocidad del gas, no es una indicación precisa del número de Mach (la velocidad del gas relativa a la velocidad local del sonido). Estas velocidades extremas también generan un ruido extremo. Los niveles de ruido para los sistemas HVOF de baja presión son de más de ~125+ dBA (típico de plasma de alta energía), mientras que los sistemas HVOF de alta presión (más notable en pistolas alimentadas por queroseno) funcionan a más de ~133+ dBA.

Características de los recubrimientos: Se ha visto que las propiedades de los recubrimientos de combustión de alta velocidad son comparables a las de los recubrimientos de pistolas de detonación, particularmente para recubrimientos de carburo y óxido. La densidad, la adhesión y el contenido de óxido del recubrimiento proyectado por HVOF también se comparan favorablemente con los recubrimientos proyectados por plasma de alta energía. Las resistencias de adhesión de los recubrimientos HVOF generalmente exceden la norma ASTM C 633, que está limitada a 83 MPa. Se suele reportar una porosidad típica en menos del 1%. El análisis de composición del recubrimiento WC/Co por HVOF muestran que, en comparación con la proyección por plasma, solamente una pequeña cantidad de WC descompuesto (a W₂C) ocurre, preservando los valores intrínsecos de alta dureza del material. Una característica de los procesos HVOF, particularmente las pistolas de alta presión alimentadas con queroseno, es cierto control de la tensión residual. Los parámetros que generan altas presiones en la cámara de combustión tienen una fuerte tendencia a producir esfuerzos de compresión en los recubrimientos, que son beneficiosos para la función de la mayoría de los recubrimientos. Sin embargo, la alta tensión residual tiene un precio. La eficiencia de deposición (DE) de las pistolas HVOF alimentadas con queroseno es mucho menor que la de las pistolas HVOF convencionales. La DE para las pistolas HVOF convencionales oscila entre el 50 y el 70%, mientras que la DE para las pistolas alimentadas con queroseno oscila entre el 35 y el 50%. Parecería que se pierde la porción superior de la distribución del tamaño del polvo de la materia prima. También es evidente, a partir de la DE y la microestructura, que las partículas más grandes juegan algún papel en el granallado del recubrimiento, lo que ayuda a producir tensiones residuales de compresión.

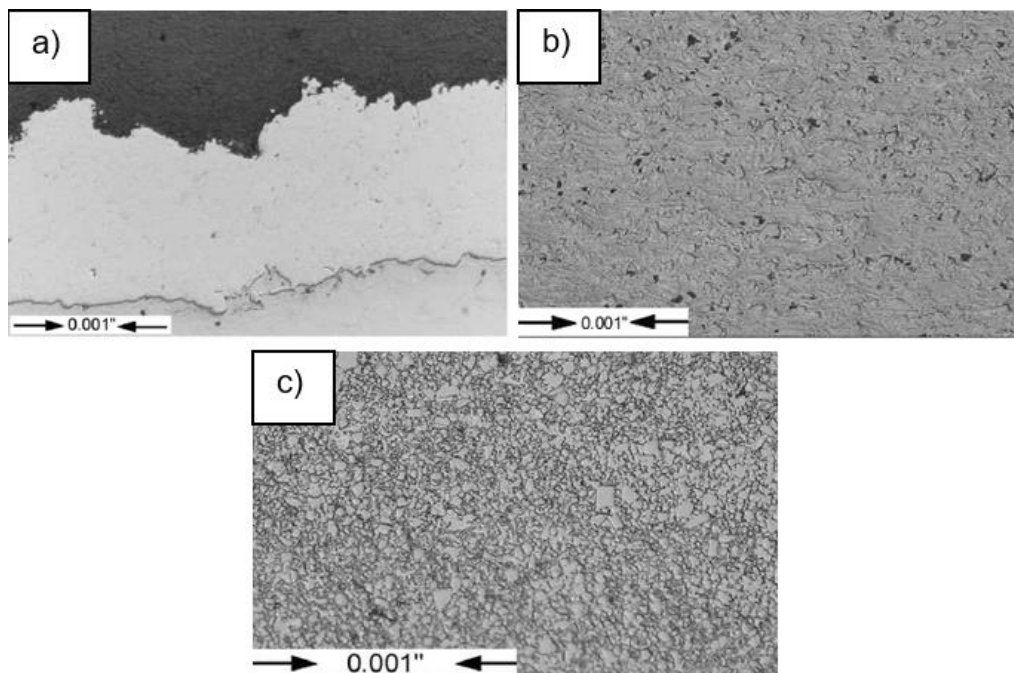


Figura 40. Microestructuras típicas de recubrimiento por HVOF. (a) Niquel. (b) Alumina. (c) WC/Co.

La **Figura 40** muestra algunos ejemplos de microestructuras de recubrimientos por HVOF, que representan las dispersiones de óxido más finas, las estructuras splats más densas y finas, y la alta retención de carburo.

Proyección térmica por detonación, D-Gun

El diseño de los procesos convencionales de proyección por llama limita su capacidad para producir recubrimientos densos (<2% de porosidad) y bien adheridos. En cambio, las pistolas de detonación producen chorros de energía térmica y cinética más altos ya que se confina la combustión dentro de un tubo o cañón en el que se introducen los polvos. Este diseño produce una mayor transferencia de calor y momento a las partículas de polvo. D-Gun fue la primera y más conocida forma de procesamiento de pistolas de detonación. La proyección térmica por detonación se muestra esquemáticamente en la **Figura 41**.

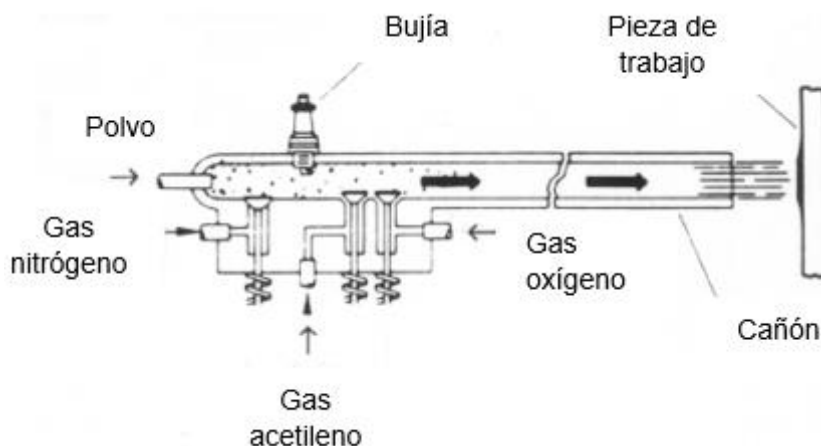


Figura 41. Pistola de proyección térmica por detonación. Sistema D-gun.

En este proceso, se introduce una mezcla explosiva de combustible, oxígeno y polvo en un tubo/cañón largo y se enciende con una bujía. La onda de detonación-presión resultante caliente y acelera las partículas de polvo arrastradas, que viajan por el cañón, refrigerado por agua, hacia el sustrato. Se utiliza nitrógeno para purgar el cañón, entre detonaciones. El ciclo de purga, inyección y detonación se repite con una frecuencia de 3 a 6 Hz. Los procesos de proyección por detonación son más calientes y producen tiempos de permanencia de partículas más prolongados que la proyección por llama. Los niveles de frecuencia y de ruido (145+ dBA) asociados con la proyección por detonación requieren que estén confinados en recintos acústicos. Se generan altas velocidades de partículas, superiores a 800 m/s. Se ha demostrado que estas altas velocidades de partícula mejoran la deformación de las partículas y aumentan la unión entre las partículas y el recubrimiento, eliminando gran parte de la porosidad que se encuentra típicamente en los recubrimientos convencionales proyectados por llama.

Características de los recubrimientos. La **Figura 42** muestra microestructuras típicas de recubrimientos de óxido y cermet WC/Co producidos por D-Gun. Se puede ver que los splats son más finos y delgados en comparación con la proyección por llama convencional; además, se puede ver que también tiene menor contenido de óxido en el recubrimiento cermet. La razón por la que se tiene menos óxidos es la protección de las finas partículas por el entorno de gas de combustión del cañón largo y el reducido tiempo de permanencia.

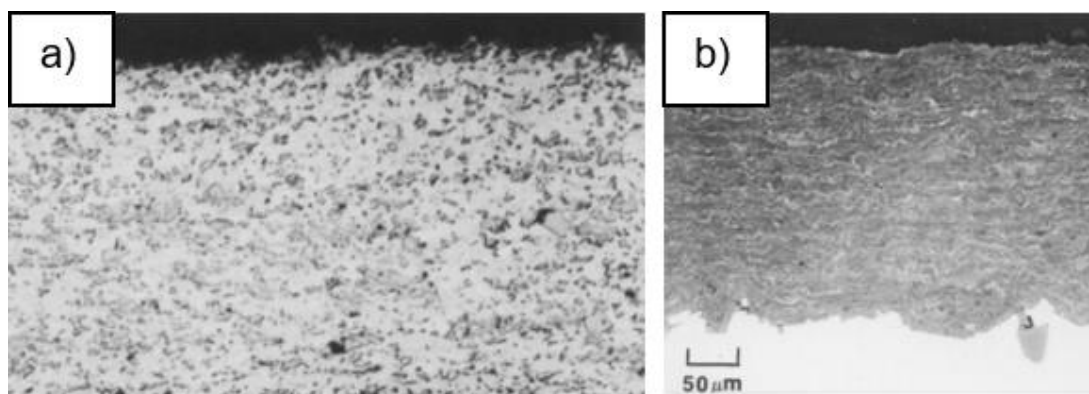


Figura 42. Microestructuras típicas de recubrimiento por D-Gun. (a) WC/Co. (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

2.3.2. Técnicas por descarga eléctrica

Proyección por arco eléctrico

El método de proyección por arco eléctrico de dos hilos fue desarrollado originalmente por M.U. Schoop aproximadamente en 1910, pero el proceso no obtuvo amplia aceptación comercial hasta principios de la década de 1960. A diferencia de los procesos de proyección térmica por combustión, que calientan indirectamente las partículas mediante chorros de gas calientes, la proyección por arco eléctrico utiliza un arco eléctrico de corriente continua, que se cierra entre las puntas de dos cables electrodo que se van consumiendo a medida que se trabaja. El proceso se muestra esquemáticamente en la **Figura 43**.

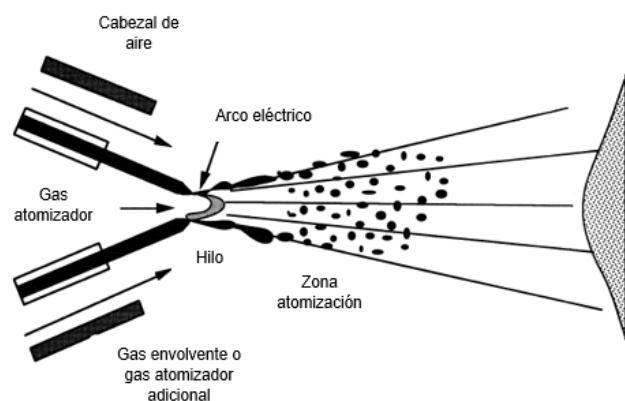


Figura 43. Proceso de proyección térmica por arco eléctrico.

Debido a que los alambres se funden directamente por el arco, la eficiencia térmica de este proceso es bastante mayor que la de cualquier otro proceso por proyección térmica. Un chorro de aire a alta velocidad ubicado detrás de la intersección de los cables corta el metal fundido que se forma continuamente a medida que los cables se introducen en el arco y se funden. El flujo de aire a alta velocidad varía de 0,8 a 1,8 m³/min. A medida que el metal fundido se desprende de los cables, atomiza el material en partículas más finas, creando una fina distribución de gotitas de metal fundido. El aire de atomización también se usa para acelerar las partículas hacia la superficie del sustrato, donde las partículas fundidas impactan, se deforman y solidifican para formar un recubrimiento. Sin embargo, a diferencia de la proyección por llama o plasma, las gotas ya están fundidas cuando el material se recoge y se arrastra en el chorro y, a diferencia de otros procesos, las partículas comienzan a enfriarse inmediatamente después de salir de la zona del arco. Para minimizar la oxidación en el proceso, el tiempo de permanencia debe acortarse mediante el uso de distancias de separación cortas y altos flujos de aire de atomización.

La proyección de arco eléctrico transfiere menos calor al sustrato por unidad de material proyectado que cualquier otro proceso debido a la ausencia de llama o chorro de plasma. La única aportación de calor a la pieza es el calor "considerable" que llevan las partículas individuales en la corriente de proyección.

Las partículas generadas son generalmente de tamaño y distribución similares a los polvos utilizados en la proyección por plasma y llama. Sin embargo, el tamaño y la

distribución de las partículas son funciones de los parámetros operativos utilizados. El tamaño de las partículas aumenta a medida que aumenta la corriente, a medida que disminuye el voltaje, a medida que disminuye la presión/flujo de aire o a medida que aumenta el tamaño del cable. Se ha observado que el tamaño de las partículas fundidas varía de submicrón (humo) a 200 μm , dependiendo de los parámetros del proceso; las gotitas suelen tener forma esférica. Las irregularidades de atomización son una función de la uniformidad de la alimentación del hilo, la estabilidad del voltaje y la corriente del arco, la variabilidad del espacio del arco y la longitud del alambre que sobresale de las guías del alambre (puntas de contacto). La variabilidad en el espacio del arco en las puntas de los cables puede deberse a varios factores, incluidos los fragmentos permanentes en los cables (fundidos y peraltados o helicoidales), el desgaste y/o la desalineación de las guías de los cables.

Los materiales que se utilizan en este proceso se limitan a materiales conductores que puedan hacerse en cables. Sin embargo, el uso de alambres tubulares ha ampliado la gama de materiales para incluir cermets y materiales amorfos. Estos alambres consisten en una funda metálica con polvo en el núcleo. Estos polvos suelen ser carburos o aleaciones amorfas. Los alambres tubulares también se pueden fabricar envolviendo un alambre de calibre más pequeño con una funda de una aleación diferente.

Equipo. Un sistema típico de proyección arco eléctrico consta de lo siguiente:

- Fuente de alimentación/rectificador CC de voltaje constante.
- Suministro de aire comprimido.
- Alimentador de hilo que compuesto por un motor eléctrico o neumático, ruedas motrices y dispositivos tensores de las ruedas motrices.
- Pistola de proyección compuesta por un cuerpo, boquilla de aire, guía de hilo/puntas de contacto, cabezal de aire y protector de arco (**Figura 44**).
- Mangueras/cables.



Figura 44. Pistola comercial de proyección por arco eléctrico de la compañía Praxair Surface Technologies [32].

Características de los recubrimientos. En comparación a otros procesos de proyección térmica, la técnica por arco eléctrico tiene la característica de que la deposición es más fría. Esto le da gran ventaja de procesamiento para aplicaciones donde las temperaturas del recubrimiento/sustrato deben mantenerse bajas. Esto permite que se puedan depositar recubrimientos sobre polímeros, fibra de vidrio, madera y productos de papel, así como sobre sustratos metálicos o de vidrio. Las

microestructuras típicas de pulverización por arco eléctrico se muestran en la **Figura 45**.

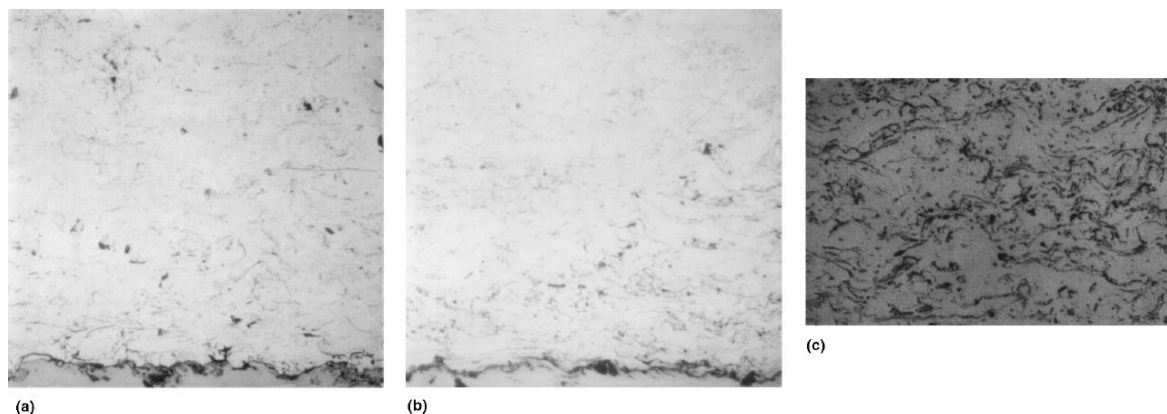


Figura 45. Microestructuras típicas proyectadas por arco eléctrico. (a) Aluminio. (b) Zinc. (c) NiAl.

Las microestructuras de los recubrimientos por proyección por arco eléctrico se pueden variar ampliamente modificando los parámetros de funcionamiento. En general, estos recubrimientos se caracterizan por splats más gruesos y tamaños más variados en comparación con los recubrimientos por llama-hilo y plasma, además de un mayor contenido de óxido. En los procesos de alimentación por polvo, a menudo se ve material sin fundir en los recubrimientos. Lo mismo pasa en los recubrimientos por arco eléctrico, donde las partículas que se fundieron del hilo y se solidificaron antes del impacto.

Las microestructuras de proyección por arco eléctrico se pueden mejorar mediante:

- Uso de hilos más pequeños en diámetro, depositados a menores tasas de alimentación.
- Uso de casquillos de aire de alta velocidad para reducir el tiempo de permanencia.
- Uso de gases inertes atomizadores para reducir la oxidación.
- Reducción del standoff (distancia boquilla-superficie) para minimizar la oxidación.
- Reducción del voltaje en el arco para minimizar el sobrecalentamiento de las partículas fundidas.

Proyección por plasma – APS

Básicamente, el plasma se puede definir como un gas ionizado en el que coexisten distintas partículas, denominadas especies, como electrones, iones o partículas neutras (átomos y moléculas en sus estados fundamentales o excitados) y fotones que lo convierten en un medio químicamente activo. Los plasmas que se consideran en esta tecnología son menos comunes y forman parte de una clase denominada plasmas térmicos o arcos de plasma.

Los plasmas térmicos o plasmas de alta densidad energética son el estado en el que la población de electrones (masa muy baja) y la población de iones (masa alta) tienen niveles de energía similares. Los iones transfieren significativamente más energía cinética de calentamiento en el gas que los electrones durante las colisiones. Los

plasmas de alta temperatura de electrones, aunque energéticos, no imparten mucha transferencia de energía térmica ya que tienen menos masa. Las fuentes de energía para los plasmas térmicos utilizados en los dispositivos de proyección térmica suelen ser descargas de corriente continua (CC), arcos eléctricos o RF (a veces llamadas plasma acoplado por inducción). Los plasmas térmicos también se pueden generar utilizando microondas, radiación gamma y arcos eléctricos de corriente alterna (CA).

En un arco de plasma de CC, el calentamiento del gas es suficiente para generar temperaturas que superen los 20.000 °C, según las propiedades del gas y sus características de ruptura eléctrica. La **Figura 46** muestra los valores de densidad de energía, o entalpía, de varios gases de pulverización de plasma típicos.

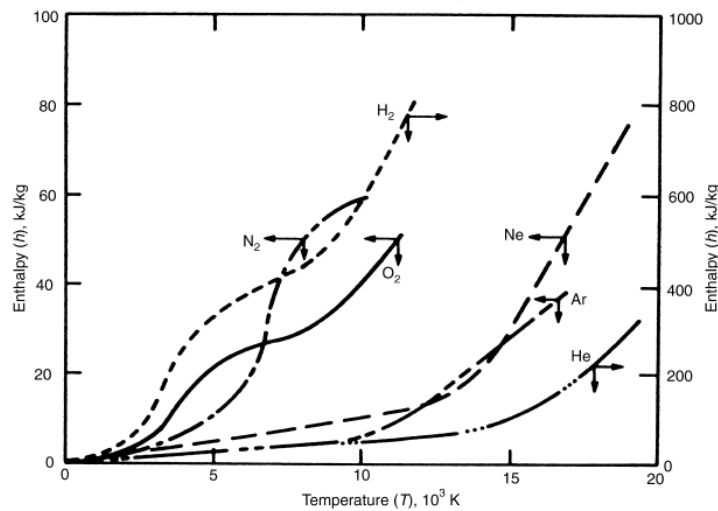


Figura 46. Valores típicos de entalpía de gases utilizados en plasma spray en función de la temperatura.

La entalpía de gas indica el potencial de calentamiento de un gas a medida que se calienta al estado de plasma. Los gases monoatómicos, argón y helio, simplemente se ionizan, generando sus respectivas especies iónicas, Ar⁺ y He⁺, y sus electrones libres relacionados. La **Figura 46** se muestra la cantidad de entalpía de los diferentes gases posibles en función de la temperatura. Hay que tener en cuenta que los gases diatómicos, nitrógeno e hidrógeno, tienen entalpías más altas para una temperatura de excitación dada, que está relacionada con la disociación de su estructura molecular, seguida de la ionización.

La proyección por arco de plasma de CC es el más flexible de los procesos de proyección térmica con respecto a los materiales que se pueden proyectar, debido a los gases inertes, la alta velocidad del gas y las temperaturas extremadamente altas. Los componentes básicos y el diseño de una pistola de arco de plasma de CC se ilustra en la **Figura 47**.

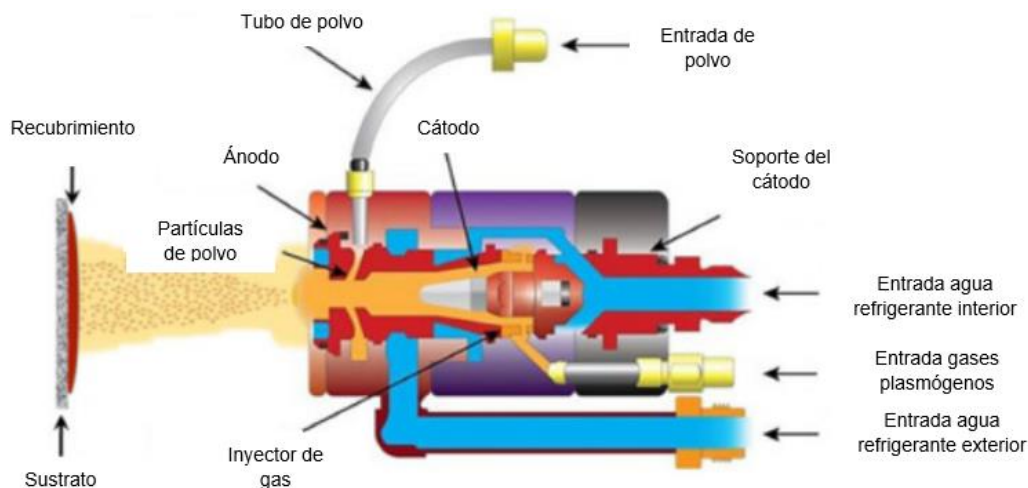


Figura 47. Pistola de proyección térmica por plasma [33].

La pistola de arco de plasma de CC combina un cátodo alineado axialmente (1-2% de tungsteno toriado) y un ánodo/boquilla (cobre OFHC). El tungsteno se usa como cátodo por su alto punto de fusión ($> 3226,85 \text{ }^\circ\text{C}$), y por ser un buen emisor termoiónico, liberando electrones fácilmente para mantener la descarga del arco. Normalmente, la punta de tungsteno toriado opera en o cerca de su punto de fusión, debido a las altas densidades de corriente de electrones que calientan localmente la punta del cátodo. Un ánodo/boquilla de cobre enfriado por agua contrae y estabiliza el arco, además de acelerar los gases calentados en expansión. Gracias a la alta conducción y el alto punto de fusión del tungsteno, los cátodos soportan la alta temperatura del arco, ya que no se refrigera con agua directamente. En cambio, las pistolas de arco de plasma de CC se enfrían intensamente con agua para evitar la fusión y minimizar la erosión del cátodo y la boquilla.

Los gases formadores de plasma se introducen por la parte trasera de la pistola, donde ingresan a la cámara de arco a través de un anillo de gas (inyector de gas) que aplica un giro o flujo de vórtice al gas. El vórtice estabiliza el arco en la punta del cátodo en la región de baja presión del vórtice y hace girar la raíz del arco en el ánodo. A esto se le llama estabilización de vórtice. La rotación del anillo minimiza la erosión del arco del ánodo. Los gases del arco se calientan a medida que pasan alrededor y a través del arco, expandiéndose radial y axialmente, acelerando a medida que se expanden y salen a través de la boquilla. Según sea la relación de presión entre la región del arco y la salida de la boquilla de la pistola, los chorros de plasma se expanden subsónica o supersónicamente. Esto dependerá del diseño de la boquilla que este instalado en la pistola.

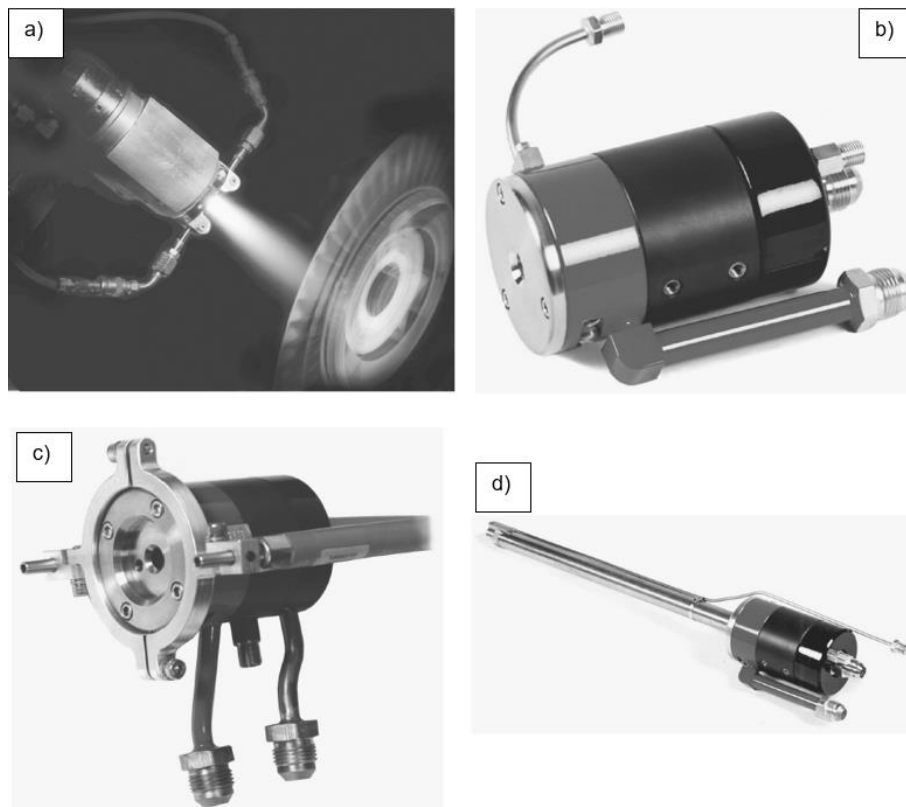


Figura 48. Distintos dispositivos de plasma spray desarrollados por Praxair Surface Technologies. (a) PlazJet. (b) SG-100. (c) SG-200. (d) 2700 Mini-Gun III.

Equipo. Los sistemas de proyección por arco de plasma, ilustrado en la **Figura 49**, constan de componentes similares a otros sistemas de proyección térmica. Los componentes principales son:

- Suministro de gas.
- Mangueras de gas.
- Reguladores de gas para plasma y gases portadores en polvo.
- Controles de flujo de gas, generalmente rotámetros o flujómetros/controladores másicos.
- Pistola de pulverización de arco de plasma que comprende un cuerpo de pistola, ánodo/boquilla, cátodo, anillo de gas (inyector de gas) e inyector de polvo.
- Controles eléctricos para voltaje y corriente de arco.
- Fuente de alimentación de corriente continua.
- Fuente de ignición de arco de chispa de RF de alta frecuencia.
- Circuito de refrigeración por agua.
- Suministro de materia prima: alimentador de polvo.
- Cables de alimentación refrigerados por agua.
- Mangueras/cables.
- Enclavamientos de seguridad y purga de la consola.

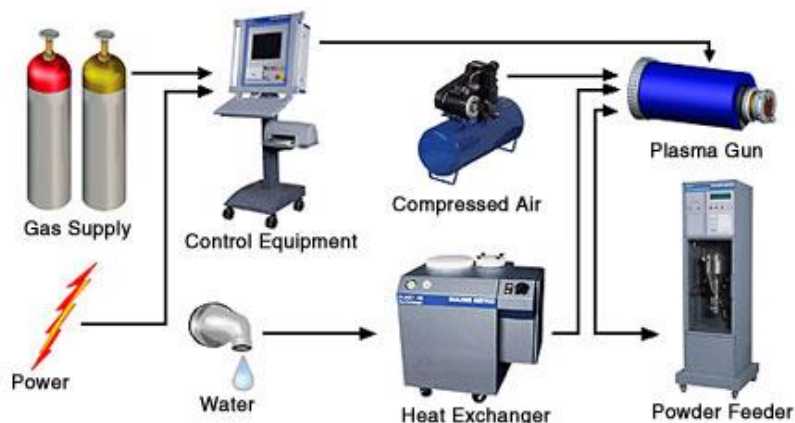


Figura 49. Sistema de proyección por plasma [26].

Características de los recubrimientos. En la **Tabla 6** se puede comparar los atributos de la proyección por plasma con otros procesos de proyección térmica. El alto grado de fusión de las partículas y la velocidad relativamente alta de las mismas dan lugar a densidades de depósito y resistencias de unión más altas en comparación con la mayoría de los recubrimientos proyectados por arco eléctrico y llama. La baja porosidad de los recubrimientos pulverizados con plasma puede igualar a la de los recubrimientos HVOF y de tipo pistola de detonación, superando el 99%, dependiendo de las propiedades del material, el tipo de pistola y la configuración. Dado que la porosidad es función de las características tanto del polvo como de la pistola, puede oscilar entre el 40 y <1%, según lo requiera la aplicación. La alta calidad de una microestructura de recubrimiento por proyección por plasma es el resultado de la alta energía cinética de partículas fundidas, que deforma eficazmente las partículas impactantes, y el alto grado de fusión que facilita la deformación y el flujo de las partículas.

Las resistencias de unión de estos recubrimientos generalmente exceden los 34 MPa y generalmente son más de 69 MPa (ASTM C 633). La alta adhesión gota/sustrato se logra debido a la alta velocidad de las partículas y la deformación que se produce en el impacto. El chorro de plasma de gas inerte contribuye a un contenido de óxido más bajo que otros procesos. Sin embargo, la interacción del chorro de plasma turbulento con el medio ambiente arrastra aire, que oxida las superficies de las partículas en vuelo, lo que lleva a fases de óxido que quedan atrapadas como inclusiones de óxido entre placas. La **Figura 50** representa una microestructura de revestimiento rociada con plasma típica, que ilustra la oxidación del recubrimiento, que puede ser perjudicial para algunas funciones del revestimiento.

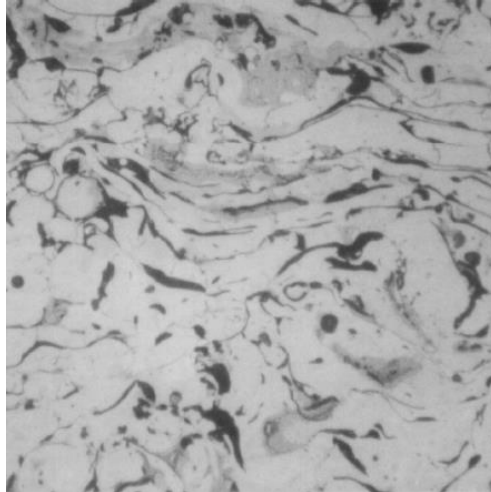


Figura 50. Recubrimiento NiAl con alto contenido de oxígeno realizado por proyección por arco de plasma.

Proyección por plasma en vacío o baja presión – VPS (Vacuum Plasma Spray)

En 1974, E. Muehlberger publicó los primeros resultados sobre el uso de la proyección por plasma en vacío o baja presión. La técnica demostró que se podían conseguir recubrimientos extremadamente limpios prácticamente sin inclusiones de óxidos. La **Figura 51** ilustra un recubrimiento típico de VPS MCrAlY con <1% de porosidad y sin inclusiones de óxido, con una intercara sustrato-recubrimiento extremadamente limpia.

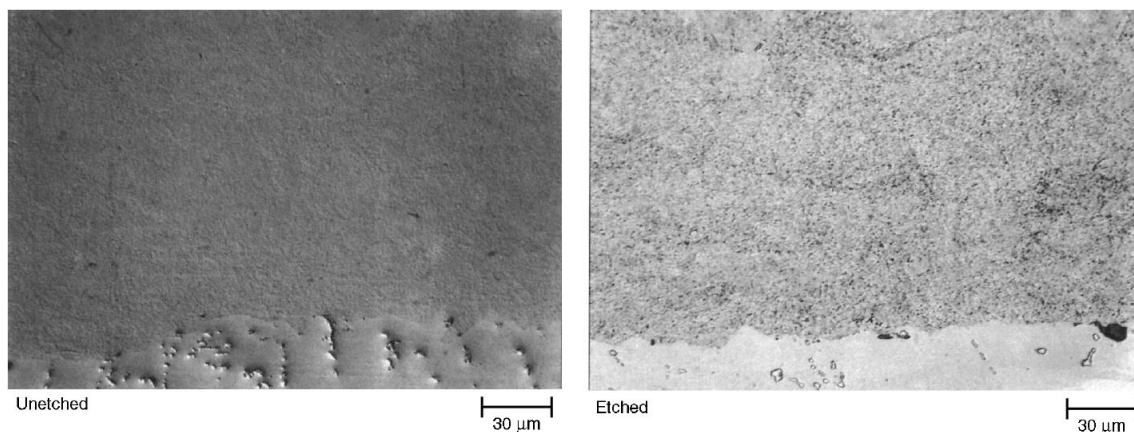


Figura 51. Microestructura típica de recubrimiento MCrAlY depositado por plasma a baja presión.

El equipo de proyección consta de una pistola de plasma convencional equipada con una boquilla modificada para ratios de expansión de presión más altos. Estas altas relaciones se pueden lograr porque el chorro de plasma se escapa de una cámara de presión por debajo de la atmósfera, en un rango de 30 a 300 torr.

La **Figura 52** representa un sistema típico de proyección por plasma en vacío. El entorno cerrado de las cámaras requiere la manipulación remota de las pistolas de proyección y los sistemas de bloqueo de carga para transportar las piezas a la cámara.

Otros aspectos únicos de la proyección en cámara incluyen el bombeo de vacío, el enfriamiento por escape, la filtración y el enfriamiento de la pared de la cámara.

La proyección por plasma a baja presión da como resultado las siguientes características de proceso y recubrimiento en relación con el APS convencional:

- Chorros de proyección más anchos y largos.
- Intercaras más limpias.
- Recubrimientos libres de óxidos.
- Recubrimientos con densidades muy altas.
- Tensiones residuales bajas.
- Mayor capacidad de espesor de deposición (>25 mm)
- Alta capacidad de precalentamiento del sustrato/depósito: superior a 1000 °C antes y durante el recubrimiento.



Figura 52. Sistemas de proyección por plasma al vacío [34]

La razón principal de estas características beneficiosas es que la baja presión produce una expansión significativa de las isothermas y los contornos de velocidad del chorro de plasma, debido al aumento del camino libre medio entre los iones y electrones en el plasma. Esto conduce a distancias de pulverización muy largas para los metales. Los patrones de proyección más grandes dan como resultado recubrimientos más uniformes y consistentes, que también tienden a ser más tolerantes a los cambios del proceso, como las variaciones en las trayectorias de las partículas.

La proyección por plasma a baja presión tiene la ventaja adicional de poder funcionar en modo de arco transferido. La operación de arco transferido es posible mediante el uso de un circuito de suministro de energía auxiliar. La fuente de alimentación del arco transferido se conecta entre la pieza que se está recubriendo (la pieza de trabajo) y el ánodo/boquilla de la pistola de plasma. En los arcos transferidos, una corriente de arco secundaria acopla el chorro de plasma a la pieza. Por lo general, la conexión del extremo de la pistola se realiza al ánodo.

Se utilizan dos polaridades en la proyección por arco transferido: polarización directa e inversa. En polarización directa, la pieza es el polo positivo con respecto al plasma, de modo que la corriente fluye desde la pistola a través del plasma hasta la pieza. En polarización inversa, la pieza es el polo negativo con respecto al plasma, de modo que

la corriente fluye desde la pieza, a través del plasma, hasta la pistola. La polarización inversa se utiliza para limpiar la superficie del sustrato, con la eliminación de óxidos y otros contaminantes de la superficie mediante un proceso conocido como pulverización catódica. La polarización directa se puede utilizar para acoplar más energía del plasma al sustrato, lo que puede aumentar el calentamiento del sustrato.

La técnica de arco transferido de polarización inversa VPS ha sido fundamental para lograr el éxito comercial de los recubrimientos de superficies aerodinámicas de turbinas.

Aunque los recubrimientos VPS son muy densos, la densidad aparentemente se deriva de los tiempos de permanencia más largos y las temperaturas de sustrato más altas. El modelado, verificado mediante pruebas, ha demostrado que el camino libre medio de las partículas (presiones de 10 a 100 torr) en el chorro de plasma de baja presión se acerca al tamaño de muchas partículas de polvo., aproximadamente 25 μm . Esto da como resultado un acoplamiento gas/partículas poco robusto, lo que reduce el calentamiento por convección y la transferencia de impulso.

Sin embargo, la contaminación por oxígeno no puede eliminarse por completo en estos recubrimientos. Con proyección por VPS, el contenido de oxígeno del recubrimiento está más relacionado con los óxidos superficiales de las partículas de polvo de la materia prima que con la presión parcial de oxígeno en el entorno de baja presión de la cámara. Para algunas aplicaciones, los óxidos inherentes al polvo son demasiado altos. Hasta la fecha, el único método seguro y práctico para aliviar este problema ha sido aumentar el tamaño de las partículas del polvo, lo que reduce la relación superficie-volumen de las partículas. Sin embargo, estos tamaños de partículas ($> 100 \mu\text{m}$) no se funden fácilmente en chorros de plasma de CC. Esta necesidad ha obligado a reintroducir las pistolas de proyección por plasma RF. Las pistolas de radiofrecuencia tienen zonas de plasma más grandes, que producen tiempos de permanencia de partículas más largos.

Se han fabricado y proyectado polvos con bajo contenido de óxidos, pero a un costo bastante mayor y con un mayor riesgo. Los polvos fabricados y manipulados completamente bajo un gas inerte protector son pirofóricos y deben manipularse con mucho cuidado. Usando trabas de carga, estos polvos se pueden mover de la fabricación a los alimentadores de polvo (que también deben purgarse o bombearse sin aire) sin exponerlos al aire.

Las altas temperaturas de precalentamiento del sustrato y la alta capacidad de lograr deposiciones de mayor espesor han llevado a esta técnica a ser una herramienta para producir formas independientes a partir de superaleaciones, compuestos avanzados, cerámicas y materiales intermetálicos. La proyección de plasma al vacío es intrínsecamente más cara que otras técnicas de proyección térmica y se especifica solo cuando las propiedades depositadas superan la desventaja del precio.

Proyección por plasma radiofrecuencia (RF)

El plasma por radiofrecuencia (RF), a veces denominado proyección por plasma acoplado por inducción, ha estado disponible comercialmente desde la década de 1960. El plasma por radiofrecuencia no tuvo mucha exposición comercial hasta finales de la década de 1980, cuando surgió la necesidad de proyectar partículas de polvo de mayor diámetro. La **Figura 53** ilustra una pistola de plasma por radiofrecuencia. Estos

dispositivos utilizan una bobina de inducción para producir un campo por radiofrecuencia oscilante en un tubo reactor, que se acopla y calienta inductivamente la corriente de gas por arco de plasma.

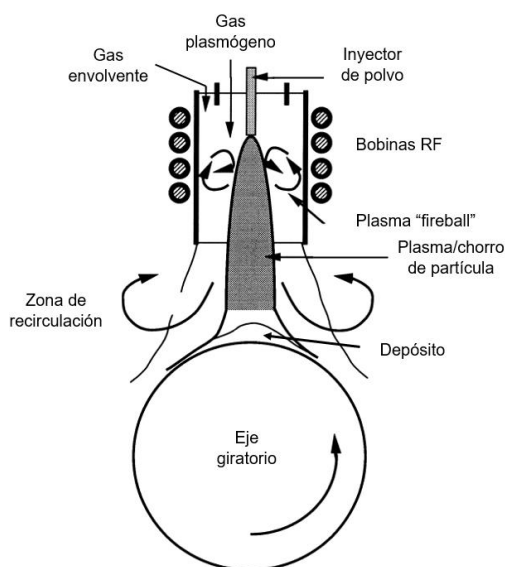


Figura 53. Dispositivo de proyección por plasma acoplado por inducción de radiofrecuencia (RF) y proceso de pulverización.

La energía por radiofrecuencia crea inicialmente una descarga luminiscente dentro de la bobina, que rápidamente cae en cascada a una descarga de tipo arco alargada, toroidal, sin electrodos. El arco está confinado por un tubo de cuarzo enfriado por agua. Los gases del arco se alimentan al tubo por varios medios para crear una descarga que no toca el tubo de cuarzo. El campo RF y la capa límite también ayudan a evitar que el arco entre en contacto con el cuarzo y lo derrita. Los gases de arco suelen ser uno o más de los mismos cuatro gases (argón, helio, nitrógeno, hidrógeno) utilizados para otros dispositivos de proyección por arco de plasma; sin embargo, se puede utilizar prácticamente cualquier gas. Se requieren tubos inyectoros de polvo refrigerados por agua para penetrar la pared de plasma, porque las partículas de polvo no tienen suficiente impulso para penetrar el plasma viscoso. Una vez inyectadas, las partículas se arrastran y se calientan en el flujo del chorro de plasma, lo que las acelera hacia la salida. En condiciones atmosféricas, las velocidades de los chorros de gas y las partículas son inferiores a 30 m/s, aunque existen diseños de pistolas que incorporan boquillas supersónicas y flujos de gas. Esto da como resultado un mayor tiempo de permanencia de las partículas en un volumen de calentamiento más grande y uniforme, lo que permite que se fundan tamaños de polvo más gruesos.

Los materiales compuestos por prepreg de matriz metálica reforzada con fibra continua que requieren recubrimientos con bajo contenido de oxígeno hechos de partículas gruesas se están fabricando, utilizando esta tecnología. En esta aplicación, las capas de monofilamento se recubren con materiales de matriz utilizando un spray de plasma RF. Después del recubrimiento, estos prepreps se presan posteriormente en caliente para formar láminas laminadas.

Los plasmas RF son muy adecuados para el procesamiento de materiales. Los largos tiempos de permanencia hacen que la RF sea práctica para la consolidación, la

esferificación y la modificación química de polvos. Esta tecnología también es un proceso no contaminante porque no hay electrodos. Esta característica permite el uso de gases reactivos, que destruirían los electrodos en las pistolas de proyección por plasma de CC convencionales. Los gases reactivos ofrecen la capacidad de alterar significativamente los polvos durante la proyección mediante el uso de entornos ricos en oxígeno, nitrógeno y carbono.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.1.1. Preparación de las muestras AISI 321 y AISI 347

Los materiales utilizados en el presente estudio fueron dos aceros inoxidables austeníticos, AISI 321 y AISI 347, también estudiados en distintos artículos [15], [20]. Se trata de materiales más especiales que el acero inoxidable austenítico común AISI 304. Uno de los motivos por el que se escogieron dichos materiales fueron por sus cantidades de Cr y Ni, por lo que tienen buena resistencia a la corrosión. Además, estos aceros tienen Ti (AISI 321) y Nb (AISI 347) lo que le otorga al material una mayor resistencia a la corrosión intergranular. La corrosión intergranular es un defecto localizado en el límite de grano causado por la formación de carburos de cromo que dan lugar a una disminución de Cr en los granos del metal [35]. Por otra parte, otra de las razones es su comportamiento frente a cargas constantes durante largos periodos de tiempo a altas temperaturas, es decir, su resistencia a la termofluencia. En definitiva, son materiales eligibles para este tipo de aplicaciones.

Volviendo al proceso experimental, se realizó una preparación previa de las muestras para el ensayo de corrosión por sales fundidas. Se partió de un planchón de la aleación de acero inoxidable AISI 321 y un segundo planchón de la aleación de acero inoxidable AISI 347 comprados a la compañía Goodfellow. El espesor inicial para el material AISI 321 fue de $3 \pm 0,3$ mm y de $2 \pm 0,2$ mm para el material AISI 347. En cuanto al área, para ambos planchones es de 300 x 300 mm con una tolerancia de $+6/-3$ mm. En la **Tabla 7** se detalla la composición de ambos aceros según la compañía Goodfellow.

	AISI 321	AISI 347
Cr (%)	17 - 20	17 - 20
Mn (%)	<2	<2
Ni (%)	7 - 10	7 - 13
C (ppm)	<1500	<1500
Ti (%)	4 x C%	
Si (%)		<1
Nb		8 x C%
Fe	Balance	Balance

Tabla 7. Composición de los materiales de partida AISI 321 y AISI 347 de acuerdo con el vendedor Goodfellow.

A partir de estos planchones se sacaron las muestras a la dimensión de 100 x 20 mm mediante una máquina cizalladora Rocipleg de la compañía Dacasu.S.L., véase en la **Figura 54**.



Figura 54. Máquina cizalladora para el corte de los planchones y obtención de las probetas.

Una vez realizado el corte, se procede a realizar el matado de aristas vivas (véase en la **Figura 55**), que pudieran haberse producido tras el cizallado, mediante una máquina lijadora de la marca Holzskraft modelo BTS 200 con una lijadora de grano P60 intermedia, **Figura 55**.



Figura 55. Matado de aristas vivas con su respectiva lijadora (P60).

A continuación, se muestra el resultado tras dichos procesos en la **Figura 56**.

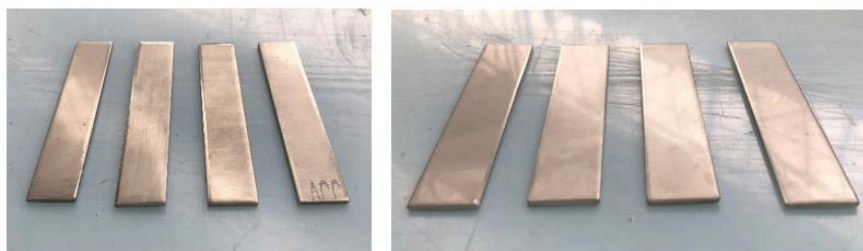


Figura 56. Probetas cortadas y redondeadas tras el matado de aristas, imagen izquierda probetas AISI 321, imagen derecha probetas AISI 347.

A parte de esto, se decidió soldar dos muestras de cada material con el objetivo de estudiar el comportamiento corrosivo en el cordón de soldadura. Para ello, primeramente, se prepararon las superficies a soldar en doble V mediante una esmeriladora, véase en la **Figura 57**. La piedra que se usó era de widia de la marca Tyrolit.



Figura 57. Preparación de las superficies a soldar en doble V mediante una esmeriladora.

Tras la preparación de las superficies a soldar se procede a soldar mediante soldadura TIG. Los parámetros utilizados al comienzo del proceso fueron de 52 A de intensidad y 17,3 V de voltaje. El material de aportación utilizado tanto para las muestras soldadas AISI 321 y AISI 347 fue del material AISI 347 con un diámetro de hilo de 0,8 mm. Para más información sobre el material de soldadura utilizado ir al apartado **ANEXOS**. El equipo de soldadura utilizado es de la marca Fronius modelo TransPuls Synérgic 2700 4R/E. En la **Figura 58** puede verse como ejemplo dos probetas soldadas de las muestras AISI 347.



Figura 58. Ejemplo de probetas AISI 347 soldadas.

Debido a que las probetas soldadas tienen una longitud más grande que el resto de las muestras y que podría ser un riesgo de cara a la carga en el horno, se cortaron a una distancia del cordón de 20 mm aproximadamente por uno de los extremos.

Una vez llegado a este punto, se realiza un pulido de todas las muestras y se desengrasaron ultrasónicamente en etanol de acuerdo con la norma ISO 17245 – *Corrosion of metals and alloys – Test method for high temperature corrosion testing of metallic materials by immersing in molten salt or other liquids under static conditions* [36], véase en la **Figura 59**. Con el fin de obtener más datos sobre las mismas se midió la rugosidad superficial con un rugosímetro de la marca Mitutoyo dando como resultado rugosidades medias (R_a) por debajo de la micra.

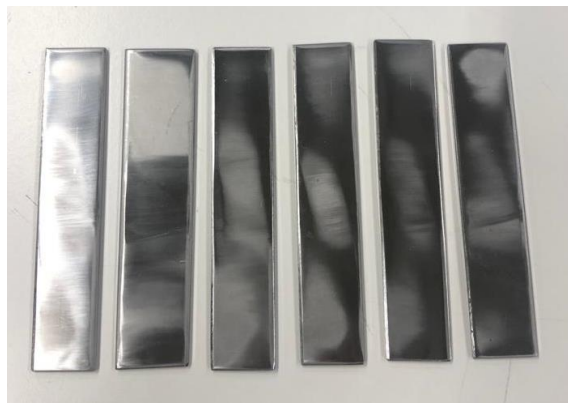


Figura 59. Ejemplo de probetas AISI 347 pulidas.

Debido a la falta de planitud de las probetas causada por el cizallado y que el pulido se realizó manualmente quedaron zonas sin pulir. En cualquier caso, las zonas mejor pulidas se introdujeron en el fondo del crisol y los valores de rugosidad media no superaban la micra.

3.1.2. Preparación de las muestras AISI 321 y AISI 347 con recubrimiento

Tras haber realizado el estudio bibliográfico se opta por realizar dos tipos de recubrimientos por proyección térmica de cara a reducir la corrosión de las sales fundidas de cloruros a altas temperaturas. En la **Tabla 8** se muestra los dos materiales de recubrimientos empleados junto con su composición, técnica de proyección y el número identificativo que llevan.

Núm. Identificación	Nombre comercial	Composición	Técnica de proyección
1	Amdry 997	Ni 23Co 20Cr 8Al 4Ta 0,5Y	HVOF
2	Metco 443NS	Ni 18.5Cr 6Al	APS

Tabla 8. Identificación de los materiales de recubrimientos utilizados.

El criterio de selección para estos materiales ha sido su buen comportamiento a oxidación y corrosión a alta temperatura según lo que se describe en las hojas técnicas del proveedor Oerlikon Metco [37], [38]. Además, el material Amdry 997 ha sido utilizado en algunas referencias bibliográficas [14], [22] y los resultados obtenidos parecen ser prometedores. En el apartado **ANEXOS** se adjuntan las fichas técnicas de los materiales.

Los recubrimientos fueron realizados por la compañía TMCOMAS. Según lo acordado se realizaron los depósitos de los materiales con el objetivo de obtener

aproximadamente 500 μm de espesor. Del total de las muestras entregadas (36 unidades), se proyectó la mitad de estas con el recubrimiento nº1 (8 ud. AISI 321 y 8 ud. AISI 347) y las restantes con el recubrimiento nº2 (8 ud. AISI 321 y 8 ud. AISI 347). Con el fin de no perder la trazabilidad de los sustratos (AISI 321 y AISI 347), se trazaron las probetas en la parte inferior siguiendo la siguiente **Tabla 9**:

Núm. Identificación	Sustrato	Recubrimiento
321-1	AISI 321	Amdry 997
347-1	AISI 347	Amdry 997
321-2	AISI 321	Metco 443NS
347-2	AISI 347	Metco 443NS

Tabla 9. Trazabilidad de las muestras.

Posteriormente, se realiza la proyección de las 36 muestras donde se puede ver en las **Figura 60** y **Figura 61**:



Figura 60. Proyección del recubrimiento Amdry 997(Nº id. 1) mediante HVOF.



Figura 61. Proyección del recubrimiento Metco 443NS (Nº id. 2) mediante APS.

Tras la aplicación de los recubrimientos, la rugosidad de estos obtenida por parte de la compañía TMCOMAS fue la siguiente:

Núm. Identificación	Rugosidad Ra (μm)	Espesor (μm)
321-1	3,945 \pm 0,25	410-420
347-1		450
321-2	15,35 \pm 2,52	500
347-2		520

Tabla 10. Rugosidad media y espesor de los recubrimientos.

Preoxidación de los recubrimientos

Debido a los buenos resultados obtenidos en el estudio de Judith G. [14] y por las recomendaciones del fabricante de la materia prima de los recubrimientos [37], [38] se preoxidaron las muestras en el horno de la compañía Talleres de Plencia, S.L. serie HC a 900 °C durante 24 horas en una atmósfera de aire. La carga que se utilizó en la preoxidación coincidirá con la carga que se va a utilizar para realizar el ensayo de corrosión. La carga del horno se muestra en la **Figura 62**, así como la colocación de las probetas dentro de cada uno de los crisoles.



Figura 62. Carga del horno para la preoxidación de las muestras y colocación de las probetas encima de los crisoles.

La tasa de calentamiento empleada fue de 3 °C/min. Tras las 24 horas de tratamiento se apaga el horno y se deja enfriando a lo largo del fin de semana sin abrir la puerta del horno.

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE SALES SOLARES

Para los ensayos se prepararon dos composiciones diferentes de sales de cloruros KCl, NaCl y MgCl₂, que se detallan en los siguientes subapartados. Las impurezas máximas de cada una de estas sales pueden verse en la **Figura 63**.

Maximum limit of impurities - KCl		Maximum limit of impurities - MgCl ₂	
Insoluble matter in H ₂ O	0,005%	Insoluble matter in H ₂ O	0,005%
Loss on drying at 150°C	0,1%	Nitrogen compounds (as N)	0,002%
Nitrogen compounds (as N)	0,001%	Ammonium (NH ₄)	0,002%
Bromide (Br)	0,01%	Phosphate (PO ₄)	0,0005%
Phosphate (PO ₄)	0,0005%	Sulfate (SO ₄)	0,002%
Sulfate (SO ₄)	0,001%	Nitrate (NO ₃)	0,001%
Iodide (I)	0,002%	As	0,00005%
Chlorate and nitrate (as NO ₃)	0,003%	Heavy metals (ICP-OES)	0,0005%
Heavy metals (as Pb)	0,0005%		

Maximum limit of impurities - NaCl	
Insoluble matter in H ₂ O	0,005%
Loss on drying at 105 °C	0,2%
Nitrogen compounds (as N)	0,001%
Bromide (Br)	0,005%
Phosphate (PO ₄)	0,0005%
Sulfate (SO ₄)	0,001%
Iodide (I)	0,001%
Hexacyanoferrate (II) and (III)	0,0001%
Chlorate and nitrate (as NO ₃)	0,003%
Heavy Metals (ICP-OES)	0,0005%

Figura 63. Límite máximo de impurezas de las sales KCl, NaCl y MgCl₂.

3.2.1. Sal binaria: KCl-NaCl

Se prepararon dos crisoles cerámicos de 300 g de sal binaria por cada crisol, KCl-NaCl, con las respectivas proporciones de 56,1 wt% y 43,9 wt% y se homogeneizaron adecuadamente. La composición de las sales que se utilizó se sacó del estudio de Gaune-Escard M, Haarberg G M, [39].

A parte de esto, se hizo un análisis termogravimétrico (TGA) y una calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el objetivo de conseguir más información sobre esta sal. Se utilizó un crisol de alúmina con un caudal de gas N₂ de 50 ml/min. Por otro lado, se aumentó la temperatura desde 30 °C hasta 900 °C con una tasa de subida de 10 K/min. De acuerdo con la **Figura 64**, se puede observar que a partir de los 680 °C comienza a descender el peso de la sal.

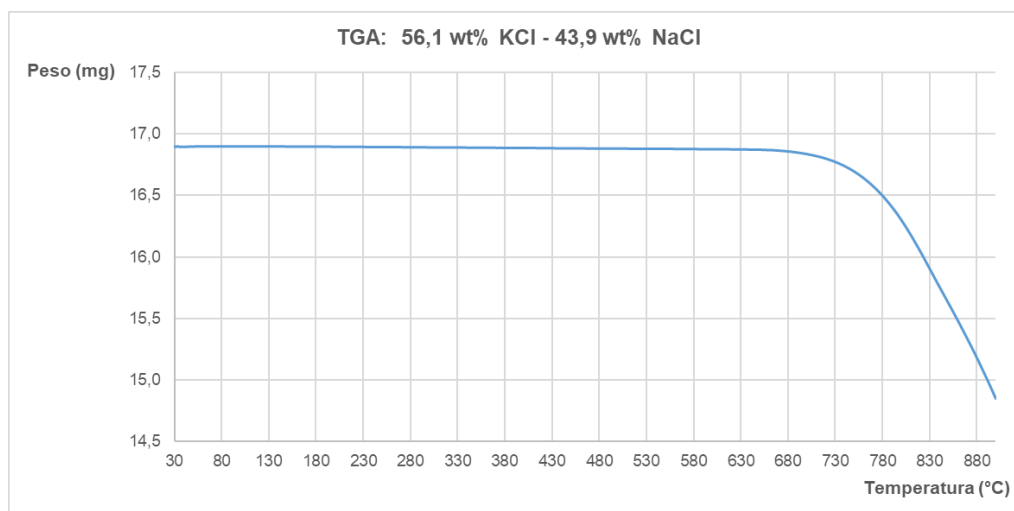


Figura 64. Análisis termogravimétrico (TGA) de la sal binaria KCl-NaCl.

Esto puede verse claramente en la calorimetría diferencial de barrido en la **Figura 65**, donde puede observarse un pico hacia abajo cerca de esta temperatura, lo que significa que se está aportando calor al sistema para poder fundir la sal.

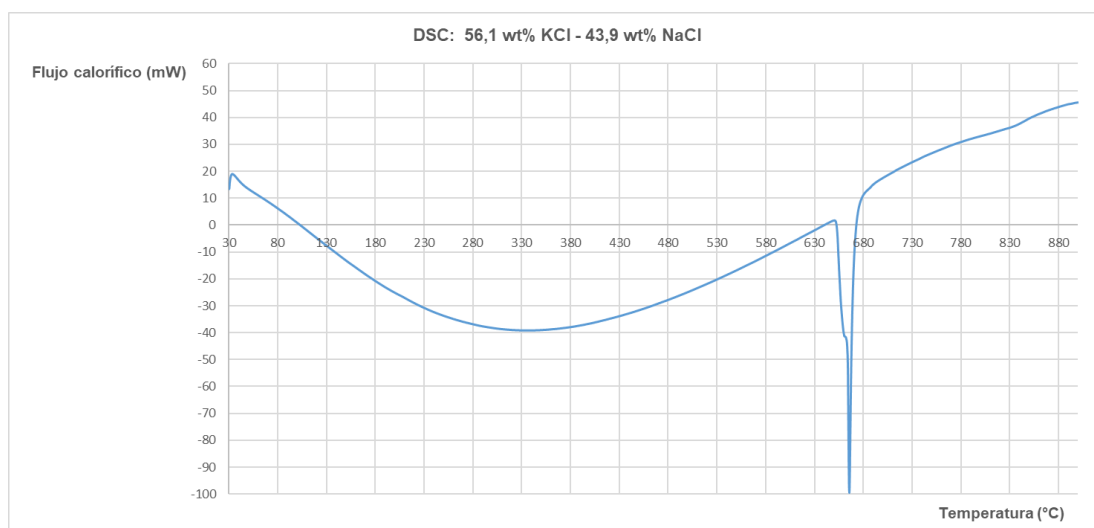


Figura 65. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la sal binaria, KCl-NaCl.

Con estos análisis se concluye que el punto de fusión de la mezcla binaria está entorno a los 665 °C de temperatura.

3.2.2. Sal ternaria: KCl-MgCl₂-NaCl

Al igual que las sales binarias, para las sales ternarias se prepararon dos crisoles cerámicos de 300 g de sal ternaria por cada crisol, KCl-MgCl₂-NaCl, con las respectivas proporciones de 17,8 wt%, 68,2 wt% y 14,0 wt% y se homogeneizaron adecuadamente. La composición de las sales empleada se sacó del artículo de Wenjin Ding y compañía [2], donde se explica que esta composición de sales fundidas son prometedoras como medio en los TES/HTF de las plantas CSP con temperaturas de servicio hasta 750 °C.

Al igual que con la sal binaria, se hizo un análisis termogravimétrico (TGA) y una calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el mismo objetivo que en la anterior sal. Se utilizó un crisol de zafiro con un caudal de gas N₂ de 50 ml/min. Por otro lado, se aumentó la temperatura desde 30 °C hasta 900 °C con una tasa de subida de 10 K/min. De acuerdo con la **Figura 66**, se puede observar dos caídas de peso, la primera a partir de 130 °C de temperatura y la segunda a partir de 250 °C aproximadamente.

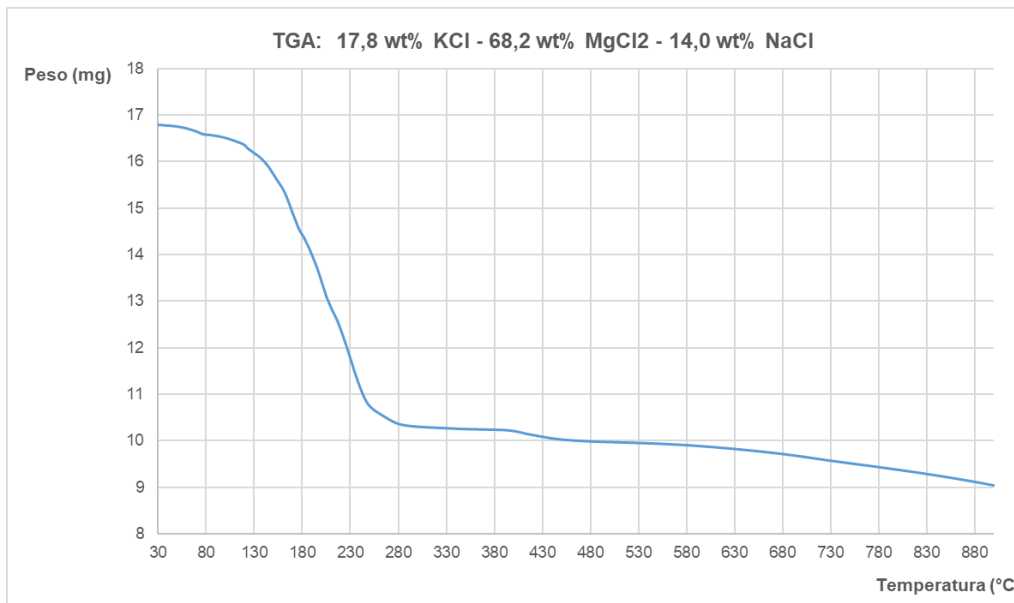


Figura 66. Análisis termogravimétrico (TGA) de la sal ternaria, KCl-MgCl₂-NaCl.

De la **Figura 67** se puede observar varios picos tanto hacia abajo (endotérmico) como hacia arriba (exotérmico) donde el pico máximo lo tenemos a una temperatura de 230 °C.

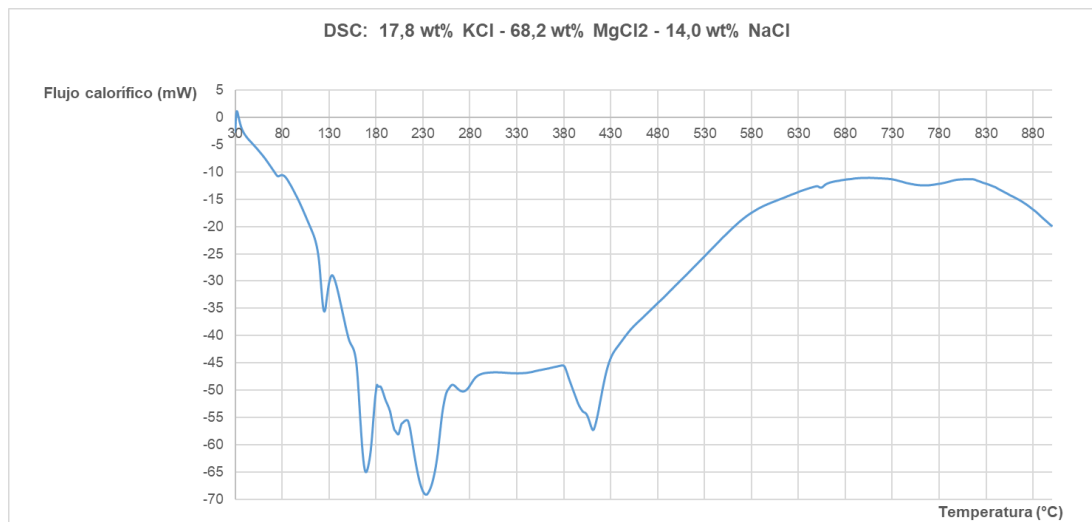


Figura 67. Calorimetría diferencia de barrido (DSC) de la sal ternaria, KCl-MgCl₂-NaCl.

De las gráficas anteriores se deduce que el punto de fusión de la sal ternaria ronda los 230 °C, valor muy por debajo de la sal binaria (665 °C).

3.3. ENSAYO DE CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS EN SALES FUNDIDAS

3.3.1. Ensayo de las muestras AISI 321 y AISI 347

Para este ensayo se utilizaron cuatro crisoles, de los cuales dos de ellos tenían sal binaria y los otros dos, sales ternarias. Por cada crisol, se introdujeron dos probetas normales y una probeta soldada del mismo material. El horno utilizado para el ensayo es de la compañía Talleres de Plencia, S.L. serie HC, véase en la **Figura 68**.



Figura 68. Horno utilizado para el ensayo de corrosión a altas temperaturas en sales fundidas.

Por otro lado, en la **Figura 69** se muestra la carga de los crisoles dentro del horno y un esquema aclaratorio de la misma.



Carga de horno:

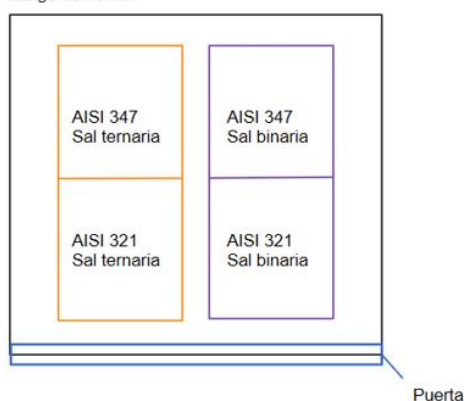


Figura 69. Carga de los crisoles en el horno.

Para este ensayo la tasa de calentamiento aplicada fue de 2 °C/min hasta llegar a 700 °C, manteniendo dicha temperatura hasta 200 horas. Transcurrido el tiempo de exposición en sales fundidas con las muestras AISI 321 y AISI 347 se apaga el horno y sin abrir la puerta de este se deja enfriar durante varios días.

3.3.2. Ensayo de las muestras AISI 321 y AISI 347 con recubrimiento

Al igual que en el ensayo anterior, se utilizaron cuatro crisoles, de los cuales dos de ellos contenían sal binaria y los otros dos contenían sal ternaria. La carga de las muestras en cada crisol fue similar a la carga realizada en el pretratamiento de preoxidación, véase en la **Figura 62**. Como se muestra en la **Figura 70** se colocaron los crisoles de sal ternaria en el horno de mufla Thermolyne Type 6000 Furnace. Por un lado, el crisol izquierdo contenía las probetas, 2 ud. 321-1 y 2 ud. 347-1, con el recubrimiento nº1 (Amdry 997). Por otro lado, el crisol derecho contenía las probetas, 2 ud. 321-2 y 2 ud. 347-2, con el recubrimiento nº2 (Metco 443NS).



Figura 70. Carga horno Thermolyne Type 6000 Furnace de crisoles de sal ternaria con las muestras 321-1 y 347-1 en el crisol izquierdo; 321-2 y 347-2 en el crisol derecho.

En el horno de la compañía Talleres de Plencia, S.L. serie HC se colocaron los crisoles de sal binaria. Al igual que en la carga del horno Thermolyne Type 6000 Furnace, el crisol izquierdo contenía las probetas, 2 ud. 321-1 y 2 ud. 347-1, con el recubrimiento nº1 (Amdry 997). Y, el crisol derecho contenía las probetas, 2 ud. 321-2 y 2 ud. 347-2, con el recubrimiento nº2 (Metco 443NS).



Figura 71. Carga horno grande de crisoles de sal binaria con las muestras 321-1 y 347-1 en el crisol izquierdo; 321-2 y 347-2 en el crisol derecho.

La idea de separar los crisoles en dos hornos se da para facilitar el aporte de sales a lo largo del ensayo de corrosión a medida que se consumían. La tasa de calentamiento aplicada para este ensayo fue de 2 °C/min hasta llegar a 700 °C, manteniendo dicha temperatura hasta 200 h.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.4.1. Microscopía confocal

La microscopía confocal permite obtener imágenes de mayor calidad gracias a que elimina la luz proveniente de planos que están fuera de foco. Para ello, utiliza un diafragma o “pinole” que funciona como un filtro óptico espacial. Este filtro evita que la luz que proviene de zonas que estén por encima o por debajo del plano de foco sean detectadas; ya que, no convergen en él. La fuente de luz empleada en estos microscopio es un láser que al iluminar la muestra a diferentes alturas genera secciones ópticas [40]. La radiación del área iluminada es recogida por un detector y la imagen es generada al sincronizar el barrido de la fuente del láser y el detector. La imagen se genera punto a punto utilizando los puntos de iluminación de la muestra [41].

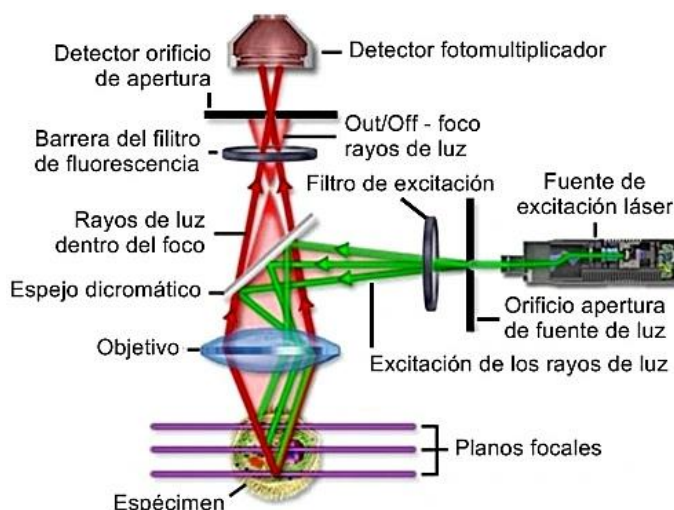


Figura 72. Esquema del funcionamiento de un microscopio confocal [42].

La lente refracta la luz de todos los planos, pero solo atravesará el pinhole la que procede del plano central; es decir, el plano que está en foco. De este modo, se generará una imagen nítida y con muy buena definición de la parte de la muestra situada en el plano de foco, evitando las interferencias del resto de planos.

Con esta técnica de microscopía es posible obtener secciones ópticas en profundidad con las que se logran imágenes tridimensionales de la morfología de la probeta que se esté estudiando. Resulta muy útil en la medición de perfiles de superficie como es nuestro caso.

La rugosidad de las muestras con recubrimientos se determinó con el microscopio confocal S mart de la compañía SENSOFAR® utilizando el objetivo EPI 10X v35. Las

muestras se colocaron en el microscopio confocal de acuerdo con la **Figura 73** mediante un calzo metálico con el fin de aproximarlas al objetivo.

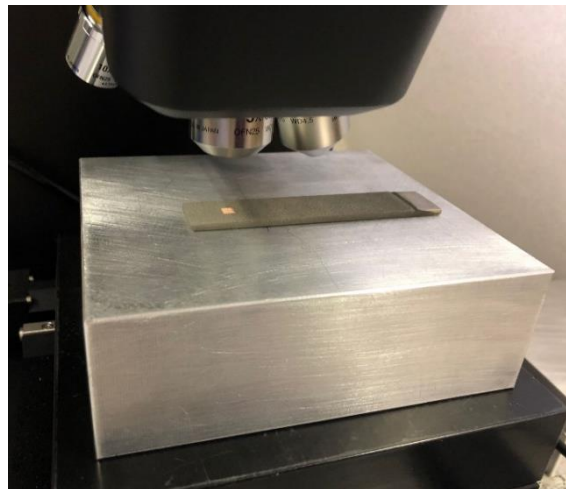


Figura 73. Ejemplo, muestra 347-2, para mostrar la colocación de las muestras en el microscopio confocal.

Para todas las muestras se aplicaron los siguientes filtros mostrados en la **Tabla 11** para calcular las rugosidades:

R_a		S_a	
<i>Filtro S</i>		<i>Filtro S</i>	
Standard Cut-off (λ_s)	8,00 μm	Standard Cut-off (λ_s)	8,00 μm
<i>Filtro L</i>		<i>Filtro L</i>	
Cut-off (λ_c)	2 mm	Cut-off (λ_c)	0,80 mm ($0,10 \mu\text{m} < S_a < 2,00 \mu\text{m}$)

Tabla 11. Filtros aplicados para determinar la rugosidad R_a y S_a .

3.4.2. Preparación metalográfica de las muestras sin recubrimiento

Tras el ensayo de corrosión por sales fundidas se extrajeron las muestras de los crisoles de alúmina y se cortaron con una máquina cortadora de bajas revoluciones de la marca Buehler modelo Isomet®, véase en la **Figura 74**. El disco utilizado para estas muestras fue de diamante con dimensiones $\varnothing 100 \times 0,3/5 \times 12,7$ mm. (ver **Figura 74**). Una de las consideraciones que se tuvieron a la hora de realizar el corte de las muestras es la lubricación durante el proceso ya que si se utiliza algún lubricante basado en agua podría afectar a las muestras. Por este motivo el corte se realizó en seco.

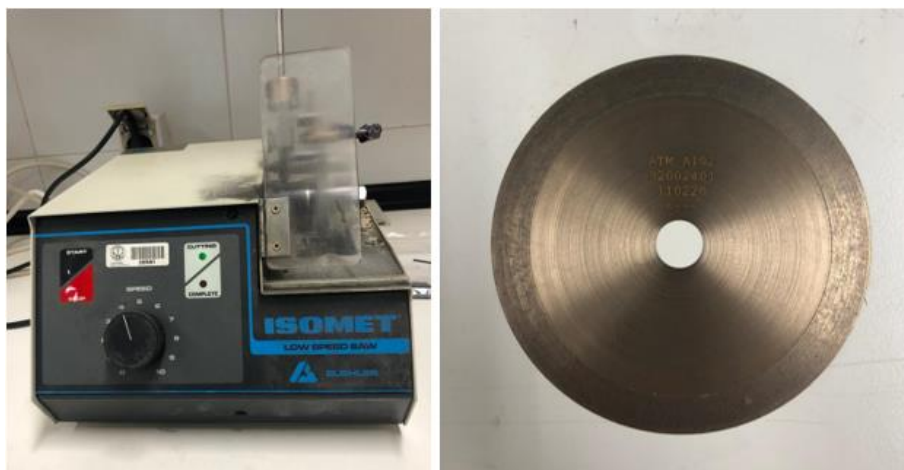


Figura 74. Máquina cortadora Buehler modelo Isomet® junto al disco de corte empleado en las muestras sin recubrimiento.

Después del corte de las muestras, se empastillaron en frío utilizando una resina de baja contracción basada en metil metacrilato en forma de polvo y líquido, véase en la **Figura 75**. Ésta se preparó a mano mezclando con una proporción 2:1 (polvo:resina) siguiendo la recomendaciones del fabricante Kulzer [43] en una campana de extracción ya que la mezcla desprendía fuertes olores. Además, en la **Figura 75** se puede ver como quedaría el resultado final del empastillado en frío tras varios minutos de polimerización de la resina. El objetivo de este tipo de empastillados es afectar lo menos posible a las muestras con la costra salina.



Figura 75. Botes de líquido y polvo Technovit 4004 utilizados para realizar el empastillado en frío junto a una muestra de resultado final.

A continuación, se pulieron las muestras utilizando una pulidora de la marca Struers y siguiendo los pasos recomendados de la compañía Alkassen para aceros inoxidables [44]. En la **Figura 76** se muestra la pulidora utilizada y cada uno de los pasos seguidos para realizar el pulido, indicando el tipo de plato utilizado, diamantes, tiempo y fuerza.



Figura 76. Pasos recomendados para aceros inoxidables para ejecutar el pulido de las muestras por la compañía Akasel [44]. Imagen derecha se muestra la pulidora utilizada de la compañía Struers.

3.4.3. Preparación metalográfica de las muestras con recubrimiento

La preparación metalográfica de las muestras con los recubrimientos por proyección térmica se realizó de manera diferente a las anteriores muestras. De entre todas las operaciones que conlleva la preparación metalográfica, la única operación que se realizó similar a las anteriores muestras fue el empastillado en frío.

Una vez realizado el ensayo de corrosión por sales fundidas, se extrajeron las muestras con recubrimientos de los crisoles de alúmina y se cortaron con una máquina cortadora a bajas revoluciones de la marca Buehler modelo Isomet1000® empleando un disco de Al_2O_3 de dimensiones $\varnothing 150 \times 0,45 \times 12,7$ mm, véase en la **Figura 77**.



Figura 77. Máquina cortadora Buehler modelo Isomet1000® junto al disco de corte empleado en las muestras con recubrimientos por proyección térmica.

El corte se realizó con especial cuidado a bajas revoluciones, entrando desde el recubrimiento hacia el sustrato [45] y empleando un lubricante de gasoil con el fin de afectar a las muestras lo menos posible.

Tras el corte de las probetas se realizó el empastillado en frío tal y como se explica en el apartado 3.4.2. **Preparación metalográfica de las muestras sin recubrimiento.** Por último, el pulido se realizó con la misma máquina utilizada para las muestras sin recubrimiento (ver **Figura 76**). Sin embargo, el procedimiento fue diferente ya que se utilizaron platos, velocidades, fuerzas y tiempos diferentes a los aconsejados para aceros inoxidable. En este caso se utilizó las recomendaciones de la compañía Akasel para la caracterización de recubrimientos por proyección térmica por plasma [46], véase en la **Figura 78**.



Figura 78. Pasos recomendados para ejecutar el pulido de las muestras con recubrimientos por proyección térmica por plasma con los platos, diamantes, velocidad, fuerza y tiempo, por la compañía Akasel [46].

Hay que decir que por la falta de diamantes que se aconsejaban utilizar, se utilizó en su lugar los diamantes DiaMaxx que disponía el laboratorio. De todos modos, los resultados fueron satisfactorios para poder realizar la caracterización de los recubrimientos antes y después del ensayo de corrosión.

3.4.4. Determinación de la dureza de los recubrimientos

La prueba de dureza Vickers es la prueba de microdureza estándar empleada para recubrimientos por proyección térmica. Como se muestra en la **Figura 79**, la prueba de dureza Vickers utiliza una pirámide de diamante de base cuadrada como indentador, con un ángulo entre caras opuestas de 136° [24].

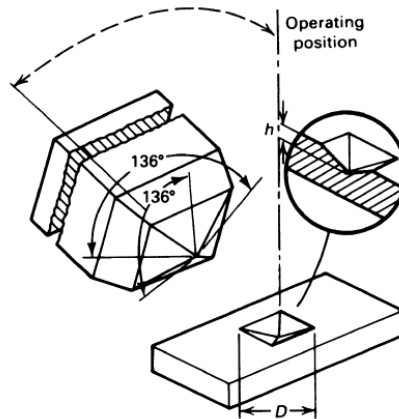


Figura 79. Esquema del indentador piramidal de diamante de base cuadrada utilizado para la prueba de dureza Vickers y un ejemplo de la huella que produce [24].

El número generado a partir del ensayo, dureza Vickers (HV), se define como la carga dividida por el área de la superficie de la huella. La dureza HV se puede determinar a partir de la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{2P \sin(\theta)}{L^2}$$

donde P es la carga aplicada en kilogramos, L es la longitud promedio de las diagonales en milímetros y θ es el ángulo entre las caras opuestas del diamante (136°) [24].

La dureza Vickers de los recubrimientos se midió con el microdurómetro HM-211 de la compañía Mitutoyo, véase en la **Figura 80**.



Figura 80. Microdurómetro Mitutoyo modelo HM-211 empleado para evaluar la dureza de los recubrimientos por proyección térmica.

Por lo general, para determinar la dureza de los recubrimientos por proyección térmica se aplica una fuerza de 300 g [24]. En este caso la fuerza aplicada por el indentador fue de 100 g (1 N) debido a que no se disponía en el laboratorio de microdurómetros Vickers que aplicasen 300 g de carga. No obstante, es posible que haya diferencias de lectura si se aplica una carga u otra [24]. En cualquier caso, la dureza se tomó como dato para obtener más información de los recubrimientos a pesar de que, para este tipo de ensayos, la dureza no juegue un papel importante.

3.4.5. Microscopía óptica

El principio de funcionamiento de un microscopio óptico se basa en la propiedad de algunos materiales que permiten cambiar la dirección de los rayos de luz. Esto permite fabricar lentes capaces de hacer converger o divergir los rayos de luz. Mediante la combinación de estas lentes se puede generar una imagen aumentada de cualquier objeto. El ejemplo más sencillo sería utilizar una sola lente, como en el caso de una lupa, para producir una imagen aumentada de una muestra [47].

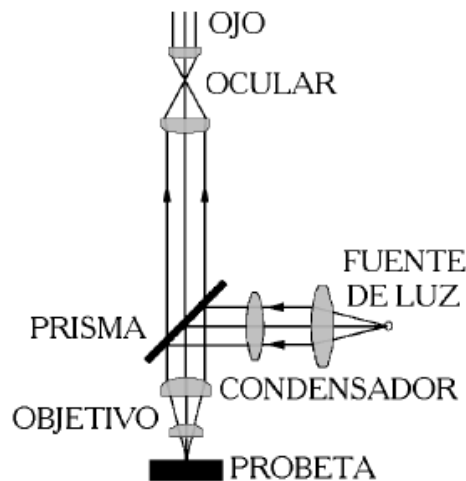


Figura 81. Esquema del funcionamiento de un microscopio óptico [48].

En el caso de un microscopio óptico se genera la imagen aumentada a partir de distintas lentes. Algunas de ellas montadas en el objetivo del microscopio y otras en el ocular. En primer lugar, las lentes del objetivo generan una imagen real aumentada de la muestra. Esta imagen real es a continuación ampliada mediante las lentes del ocular dando lugar a una imagen virtual de tamaño superior a la muestra original [47].

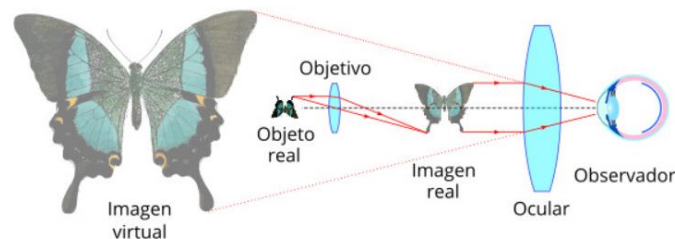


Figura 82. Concepto de formación de imagen de un microscopio óptico [47].

El otro elemento esencial para el funcionamiento del microscopio óptico es la luz. Es por este motivo que los microscopios ópticos vienen equipados con un foco de luz y un condensador para focalizar un haz de luz hacia la muestra. Una vez la luz ha atravesado la muestra, las lentes son las encargadas de desviar esta luz de forma correcta para generar la imagen aumentada [47].

Una vez las muestras fueron pulidas adecuadamente, se pasaron al microscopio óptico OLYMPUS modelo BX60M que se muestra en la **Figura 83**. Gracias al microscopio BX60M y con el apoyo del software de análisis de imagen Stream Essentials se caracterizaron todas las muestras AISI 321 y AISI 347 sin recubrimiento y con recubrimiento antes y después del ensayo de corrosión.



Figura 83. Microscopio óptico OLYMPUS modelo BX60M empleado para la caracterización de todas las muestras.

3.4.6. Microscopía electrónica de barrido: SEM-EDX

A parte de la microscopía óptica, las muestras ensayadas por sal binaria (KCl-NaCl) se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) y se analizó la composición de estas mediante dispersión de energía de rayos X (EDX) por parte de la compañía AIN – Asociación de la Industria Navarra.

La caracterización se realizó con un microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800, de tipo cátodo frío. Este tipo de fuentes de electrones permite obtener imágenes con resolución espacial del orden de los 1,5-2 nm, trabajando a 1 kV de tensión de aceleración. El rango de tensiones de trabajo va desde 100 V hasta los 30 Kv [49]. En la **Figura 84** se muestra el microscopio utilizado y en la **Tabla 12** se detallan sus características principales.

Características principales FE-SEM HITACHI S4800
Tensiones de aceleración de los electrones de 1-30 kV
Función de deceleración para muestras susceptibles de cargarse ($E_f=100$ eV)
Resolución de $\sim 1,5$ nm en modo SE a 1 kV
Equipado con sonda de microanálisis por energía dispersiva (EDX) de marca Oxford
Equipado con módulo de análisis de patrones de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) de marca HKL

Tabla 12. Características principales del microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800 [49].



Figura 84. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800, de tipo cátodo frío [49].

Se trata de un equipo en el que las muestras, que tienen que ser conductoras, se introducen en una cámara de alto vacío (10^{-6} torr). En el caso de no ser conductoras, se puede aplicar una finísima capa conductora para poder observarlas, en detrimento de la obtención de información química de la superficie o de una pequeña pérdida de información topográfica, especialmente a altísimos aumentos [49].

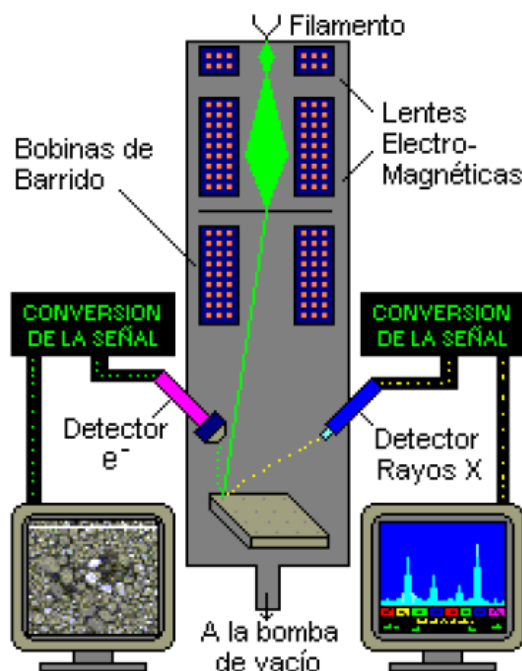


Figura 85. Concepto de la microscopía electrónica de rastreo: SEM-EDX [48].

Las imágenes se pueden obtener explotando dos tipos de señales:

- Electrones secundarios (SE): es la señal principal en un microscopio de electrones dado el número de ellos que se genera al interaccionar el haz principal con la muestra, son de baja energía y muy superficiales. Dan información topográfica de la superficie y son los utilizados de manera especialmente importante a grandísimos aumentos y a resoluciones importantes [48].
- Electrones retrodispersados (BSE): son electrones del haz principal que han sido desviados mediante sucesivas interacciones con la materia. Son electrones muy energéticos pero muy poco numerosos en comparación con los que llegan a la superficie, y llevan información de un volumen mucho mayor que los secundarios. Esta señal es dependiente del número atómico (Z) de los átomos de la superficie, siendo las regiones más claras aquellas con Z más alto [48].

Otro de los dispositivos asociados al equipo es una microsonda de análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX en sus siglas en inglés) de Oxford, que permite una identificación de las especies químicas presentes en la superficie de las muestras [49].

Finalmente, el equipo dispone también de un módulo de difracción de electrones retrodispersados (EBSD en sus siglas en inglés) y explota el hecho que dichos electrones pueden producir patrones de difracción con la estructura cristalina del material de la muestra. Esta técnica permite identificar fases, tamaño y distribución de granos y textura con gran precisión [49].

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Evaluación de las muestras AISI 321 y AISI 347 tras ensayo de corrosión por sales fundidas

4.1.1. Observación visual y macroscópica

La **Figura 86** ilustra como ejemplo, los crisoles para las muestras del material AISI 321 después del enfriamiento.

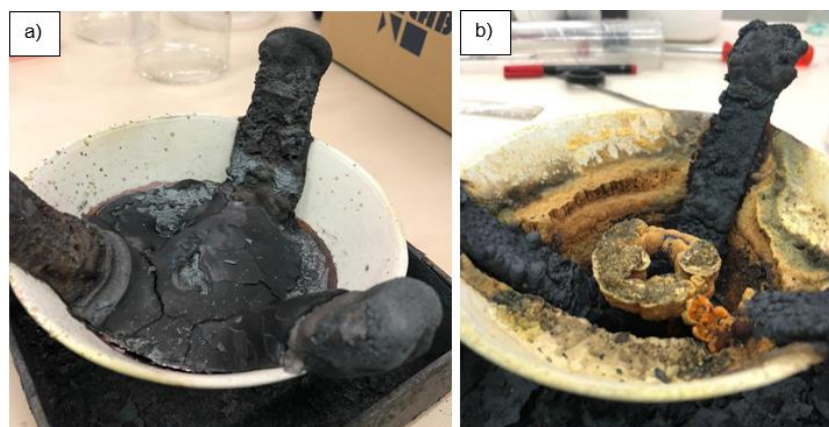


Figura 86. Muestras AISI 321 en los crisoles (a) en sal binaria. (b) en sal ternaria.

Se puede observar que las sales fundidas binarias son más estables que las ternarias, ya que estas últimas se consumieron prácticamente en su totalidad. Este hecho se corroborará más adelante con el ensayo realizado con las mismas muestras con recubrimientos por proyección térmica. Se puede decir que no se logró una estabilidad adecuada para esta sal ($\text{KCl-MgCl}_2\text{-NaCl}$) ya que se consumió tras unas horas de exposición. Por este motivo, se decide analizar las muestras en sales binarias dado que estas se mantuvieron en estado líquido durante el tiempo del ensayo.

De las anteriores imágenes se deduce que se ha formado una costra de sal sobre las muestras debido a la evaporación de las sales durante el ensayo, obteniéndose varios milímetros de espesor de costra salina sobre el metal. En la **Figura 87** se puede observar una muestra de ejemplo tras extraerla del crisol.



Figura 87. Muestra AISI 347 tras exposición en sales fundidas binaria (KCl-NaCl) extraída del crisol.

Se puede apreciar una diferencia de colores entre la parte exterior de la muestra no sumergida en las sales con una costra de sal más oscura y con zonas brillantes y la

parte sumergida de la muestra con colores amarillos y naranjas cuya morfología de solidificación es a la de una estructura de tipo dendrita.

4.1.2. Microscopía óptica

Con el apoyo del microscopio óptico se pudo observar la corrosión interna, el espesor remanente del material original, etc... La **Figura 88** ilustra una imagen general a bajos aumentos (X25 aumentos) de la sección transversal de la muestra AISI 321 testada en la sal binaria. A simple vista se ve la corrosión interna sufrida por el material.

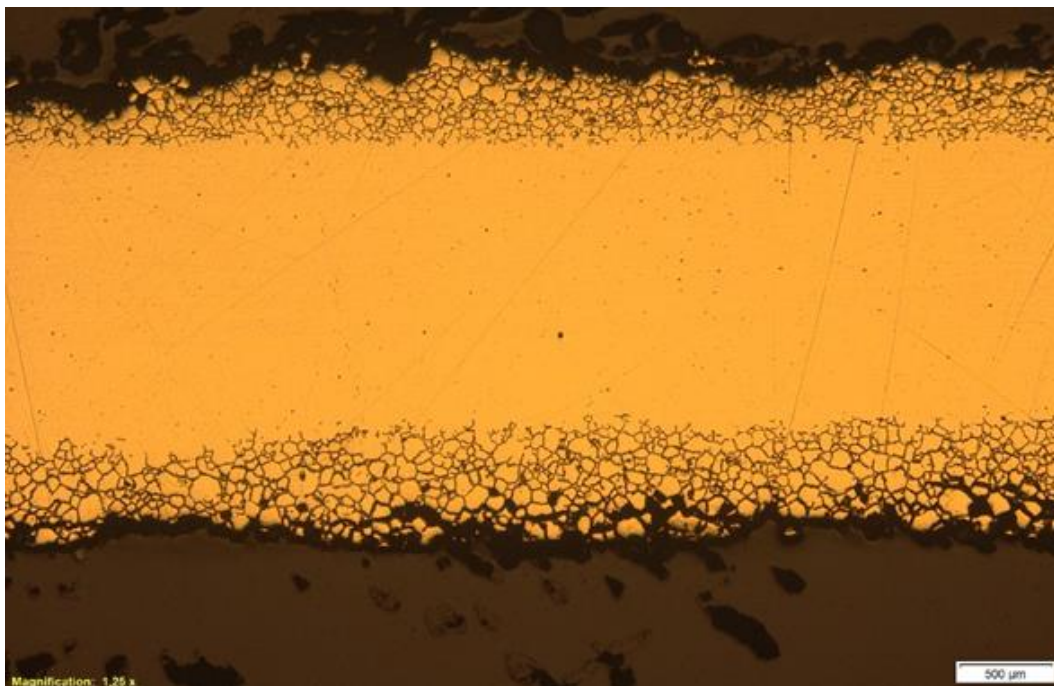


Figura 88. Vista general de la sección transversal del AISI 321 tras el ensayo de corrosión por sales fundidas mediante microscopio óptico. Imagen tomada a X25 aumentos.

Como se puede ver en la **Figura 90** y **Figura 91**, tanto para las muestras AISI 321 como para las muestras AISI 347, existe mucha corrosión intergranular debido a que las sales penetraron por el límite de grano. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 89**.

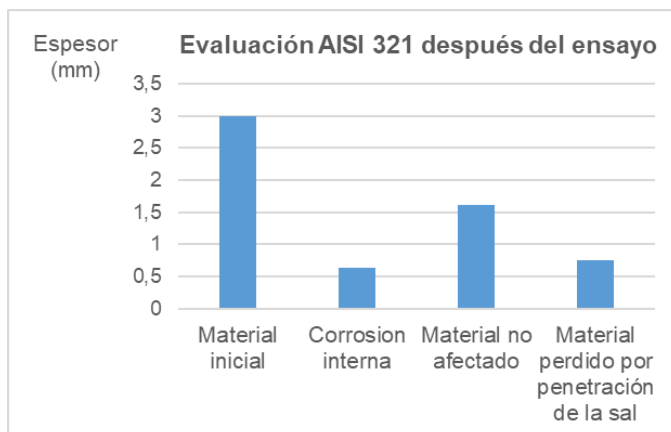


Figura 89. Resultados obtenidos de las muestras AISI 321 tras el ensayo suponiendo 3 mm de material original.

El espesor original de las muestras AISI 321 era de $3 \pm 0,3$ mm. Este valor se redujo tras la exposición en sales fundidas KCl-NaCl, obteniendo un espesor de material sin afectar de 1,62 mm, lo que significa que se perdió entre 40% y 51% de material según el espesor justo en el corte.

Como se ha comentado con anterioridad, la sal ha penetrado por la junta de grano indicando una corrosión intergranular. Este defecto se midió en varias posiciones con el apoyo del software de análisis de imágenes, obteniendo una corrosión interna media de $628,97 \mu\text{m}$ con una desviación estándar de $69,83 \mu\text{m}$. Teniendo en cuenta las desviaciones en espesor original, la sal ha podido penetrar desde 0,45 mm hasta 1,05 mm según sea el espesor original en la sección transversal del corte.

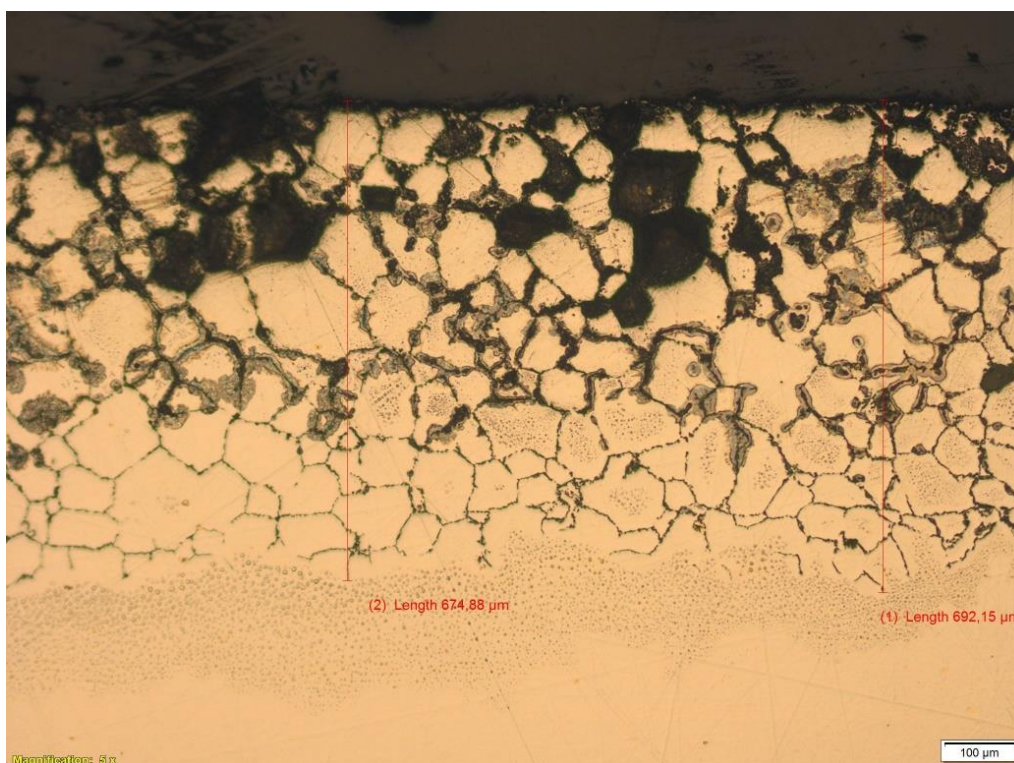


Figura 90. Vista detallada de la sección transversal del AISI 321 tras el ensayo de corrosión por sales fundidas mediante microscopio óptico. Imagen tomada a X100 aumentos.

Por otro lado, los resultados obtenidos de las muestras del material AISI 347 se pueden observar en la **Figura 91**. Dichas muestras partieron de un espesor inicial de $2 \pm 0,2$ mm. Este espesor inicial se redujo tras la exposición en sales fundidas a un espesor de material sin afectar de 1,59 mm, por lo que se perdió entre 11,6% y 27,7% del espesor de partida.

Al igual que el material AISI 321, se puede decir que la muestra del material AISI 347 ha sufrido corrosión de tipo intergranular, con valores promedio de $173,65 \mu\text{m}$ de espesor y una desviación estándar de $22,99 \mu\text{m}$. Teniendo en cuenta las desviaciones en espesor original, la sal ha podido penetrar desde $0,04$ mm hasta $0,44$ mm según sea el espesor original en la sección transversal del corte.

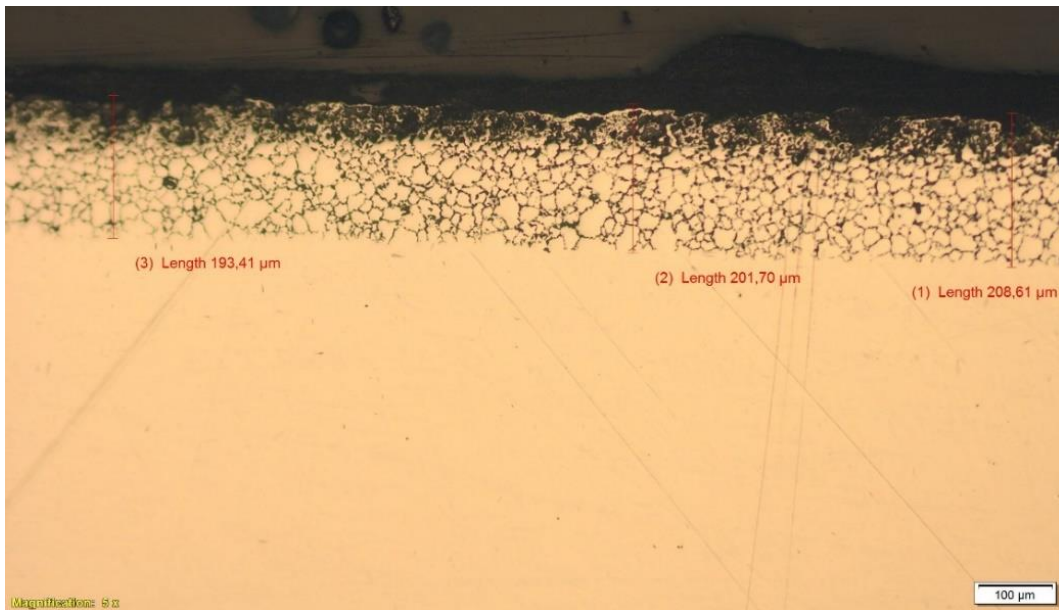


Figura 91. Vista detallada de la sección transversal del AISI 347 tras el ensayo de corrosión por sales fundidas mediante microscopio óptico. Imagen tomada a X100 aumentos.

Por último, la **Figura 92** resume los resultados obtenidos tras el ensayo de corrosión por sales de cloruros fundidos de la muestra AISI 347.

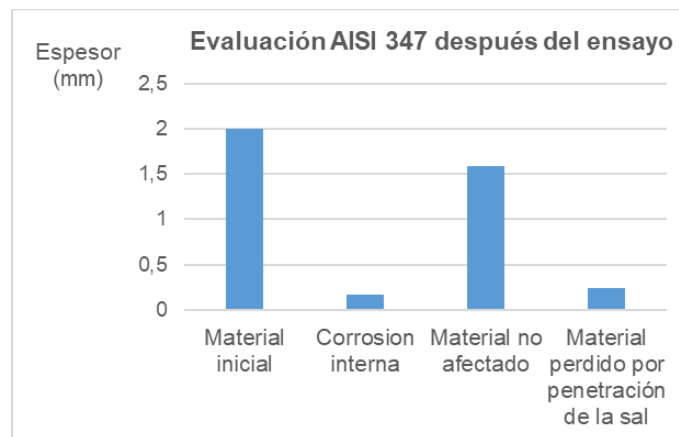


Figura 92. Resultados obtenidos de las muestras AISI 347 tras el ensayo suponiendo un 2 mm de material original.

En resumen y en vista de los resultados de ambas muestras, se puede concluir que el material AISI 321 tuvo un comportamiento peor frente a la exposición de sales fundidas de cloruros a 700 °C durante 200 h que el AISI 347 con una pérdida de material entre 40% y 51%, siendo del 11,6% al 27,7% para este último mencionado. Este hecho se puede confirmar con los valores obtenidos de corrosión interna, siendo para el material AISI 321 aproximadamente 3,6 veces más que la del material AISI 347.

En cuanto a las probetas soldadas, no se pudo caracterizar y con ello, sacar conclusiones, debido a que algunas muestras se rompieron durante la extracción del crisol. A parte de esto, no se pudo localizar la zona del cordón de aquellas muestras que no se rompieron debido a la costra de sal sobre estas.

4.1.3. SEM-EDX

Muestra AISI 321

En la **Figura 93** y **Figura 94** se muestran dos zonas diferentes en la intercara entre la muestra AISI 321 y la costra de sal gracias a la fuente BSE a 250 aumentos del microscopio electrónico de barrido SEM con el detector acoplado EDX.

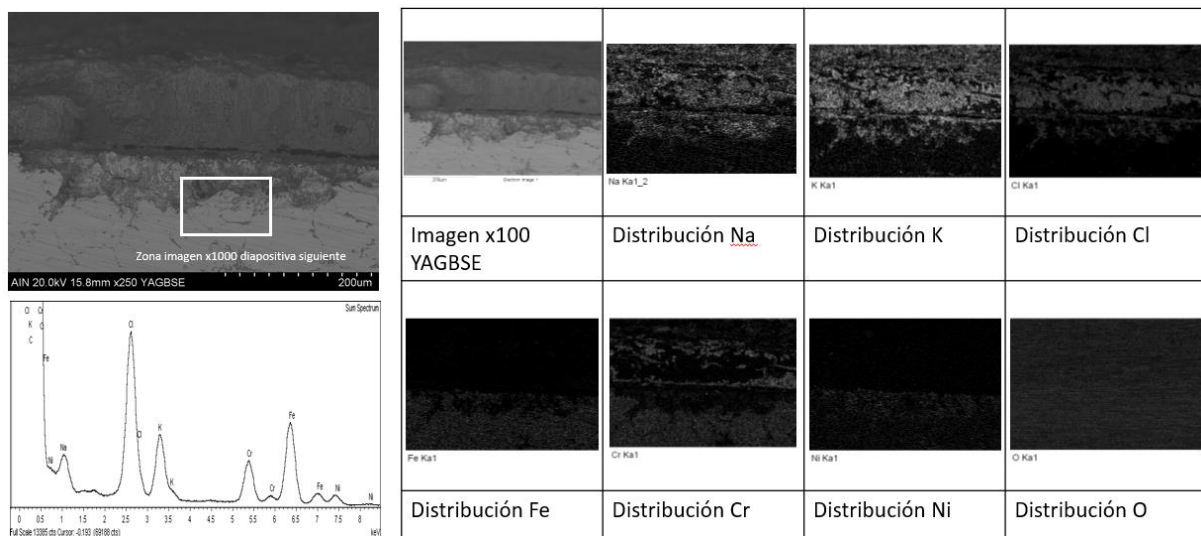


Figura 93. Muestra AISI 321, borde 1. X250 aumentos.

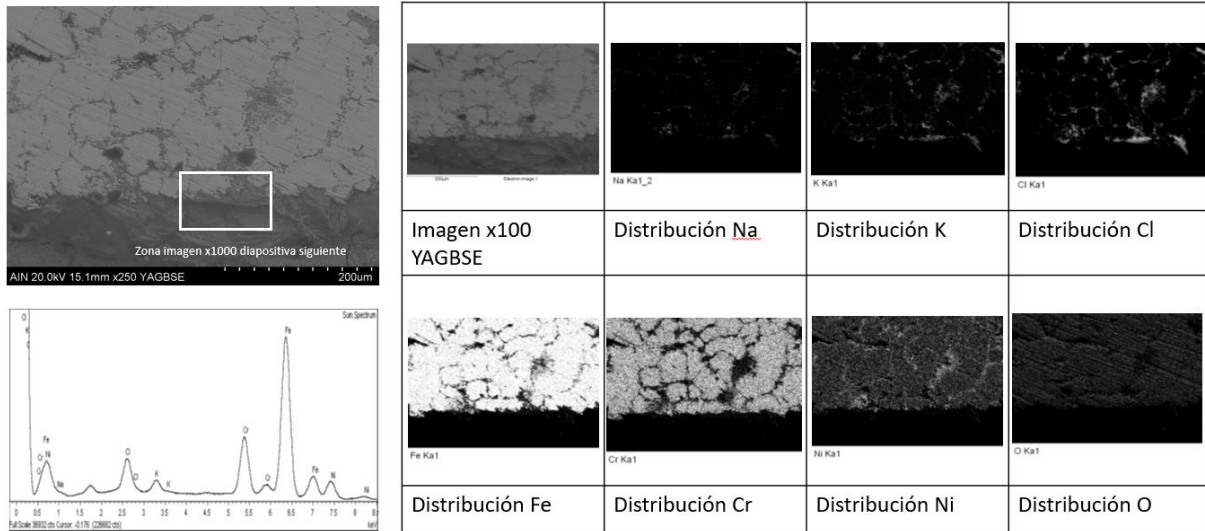


Figura 94. Muestra AISI 321, borde 2. X250 aumentos.

A partir del análisis EDX realizado en dichas zonas se puede observar los granos “suetos” y cómo las sales de KCl y NaCl han migrado hacia el interior del metal, penetrando en los bordes de grano. Se puede decir que el KCl ha podido penetrar más en el material por la intensidad de señal recibida en las imágenes de Na y K. Por otra parte, se observa que el Fe y Cr se han agotado tras la exposición en sales fundidas y cómo el Cl está presente en los límites de grano, lo que sugiere que el Cl ha reaccionado con el Cr debilitando la zona de junta de grano de Cr.

Muestra AISI 347

De igual modo que en la muestra AISI 321, en la muestra AISI 347 se tomaron varias zonas en el análisis EDX. En este caso, las imágenes fueron tomadas a 1000 aumentos, como puede verse en la **Figura 95** y **Figura 96**.

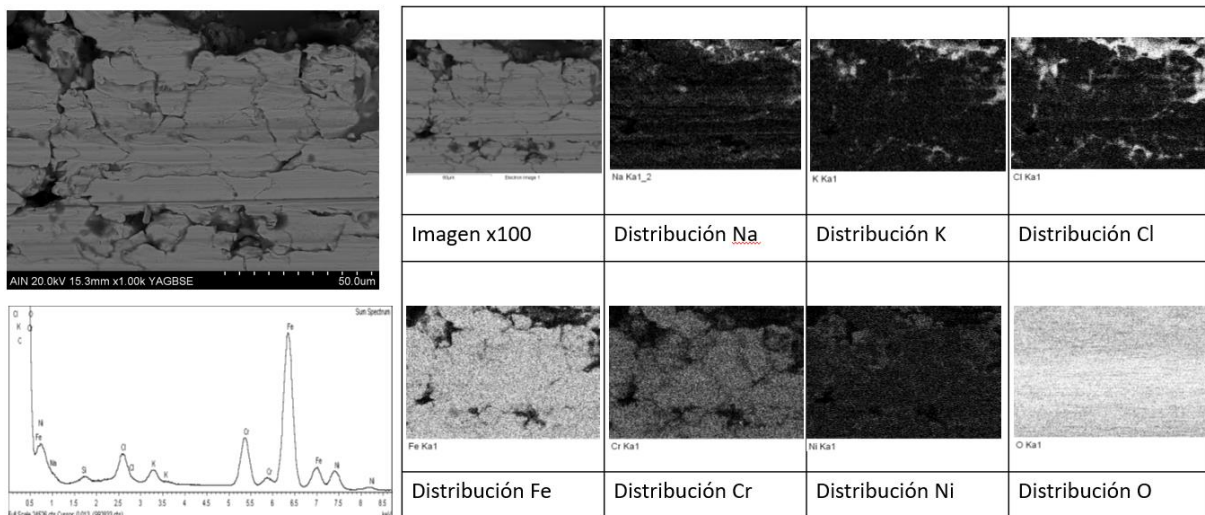


Figura 95. Muestra AISI 347, borde 1. X1000 aumentos.

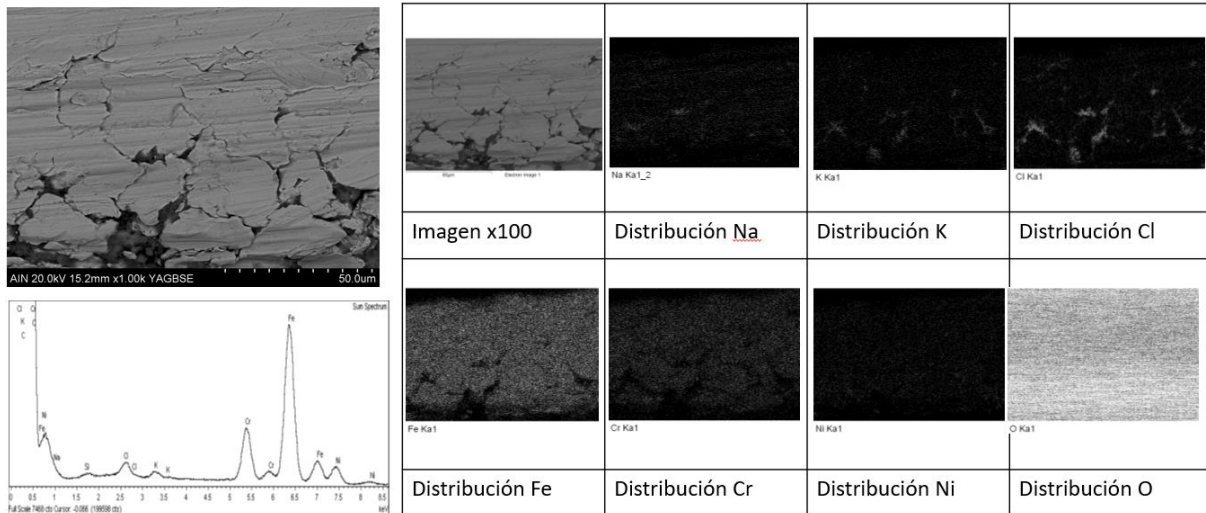


Figura 96. Muestra AISI 347, borde 2. X1000 aumentos.

Las conclusiones son parecidas a las sacadas para la muestra AISI 321. Por un lado, se ve que la sal también se ha introducido en el metal por la junta de grano, siendo mayor la penetración del K que la del Na. También se puede ver que hay zonas donde hay poco Cr que ha podido reaccionar con el Cl. Por otro lado, como se observa una señal de mayor intensidad de O en toda la superficie analizada que se satura y no se puede ver si en los bordes de grano es predominante el O con respecto a otras zonas.

4.2. Evaluación de los recubrimientos por proyección térmica antes del ensayo de corrosión por sales fundidas

La caracterización de los recubrimientos por proyección térmica implica la evaluación de varias características. Tras la entrega de las muestras ya recubiertas se prepararon para evaluar los dos recubrimientos (Amdry 997 y Metco 443NS). Esto implica el corte de las muestras, el empastillado y el pulido de estas. Una vez hecho esto, se medirá el espesor, la dureza y se analizará la microestructura de ambos recubrimientos.

4.2.1. Resultados de espesor

El espesor de los recubrimientos por proyección térmica se midió con el microscopio óptico en seis posiciones diferentes arrojando valores medios de 455,90 μm y 429,19 μm para las muestras 321-1 y 321-2 respectivamente, véase en la **Figura 97**. En cuanto a las muestras 347-1 y 347-2 se obtuvieron valores medios de 424,58 μm y 448,77 μm respectivamente.



Figura 97. Esposores de los recubrimientos por proyección térmica antes del ensayo de corrosión por sales fundidas.

En vista de los resultados, se puede decir que se obtuvo una media de esposor general entre los cuatro tipos de muestras de ~ 440 μm, con una diferencia máxima de 31,3 μm.

4.2.2. Resultados de dureza

En la **Figura 98** y **Figura 99** se ilustra el ensayo de dureza para ambos recubrimientos con sustrato AISI 321. Las huellas se realizaron a 50 μm de distancia entre sí con el fin de no interferir en las lecturas de estas.

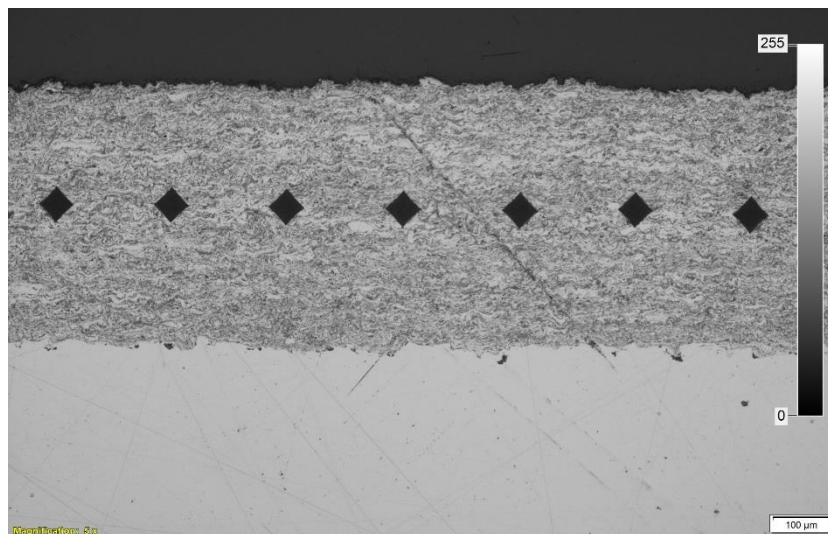


Figura 98. Ensayo de dureza en la muestra 321-1. Imagen tomada a X100 aumentos.

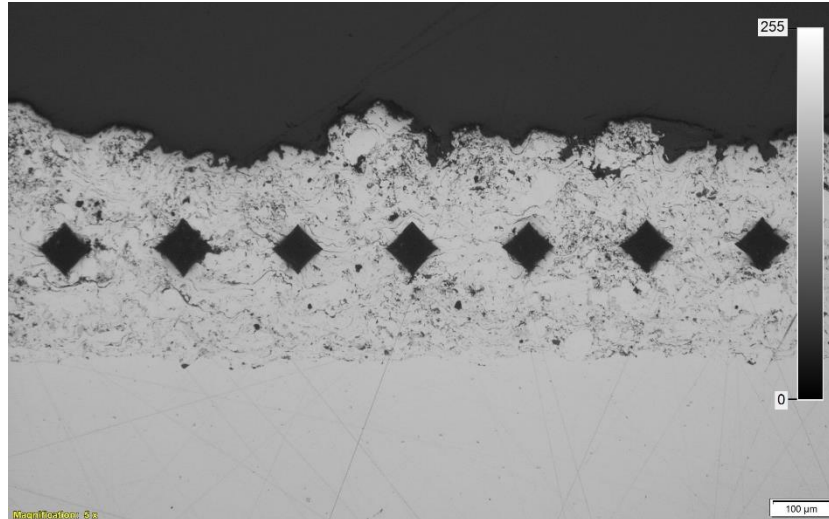


Figura 99. Ensayo de dureza en la muestra 321-2. Imagen tomada a X100 aumentos.

Para cada muestra se midió la dureza en diez posiciones diferentes dando valores medios en las muestras 321-1 y 321-2 de 463,32 HV y 206,18 HV respectivamente, véase la **Figura 100**. Para las muestras 341-1 y 347-2 se obtuvieron valores medios de 469,1 HV y 218,56 HV respectivamente (**Figura 100**). Estos valores tienen sentido si se mira el tamaño de las huellas en los recubrimientos. Se puede observar que las huellas en el recubrimiento Metco 443NS (APS) son mayores a las huellas del recubrimiento Amdry 997 (HVOF), lo que indica que este último tiene mayor dureza.

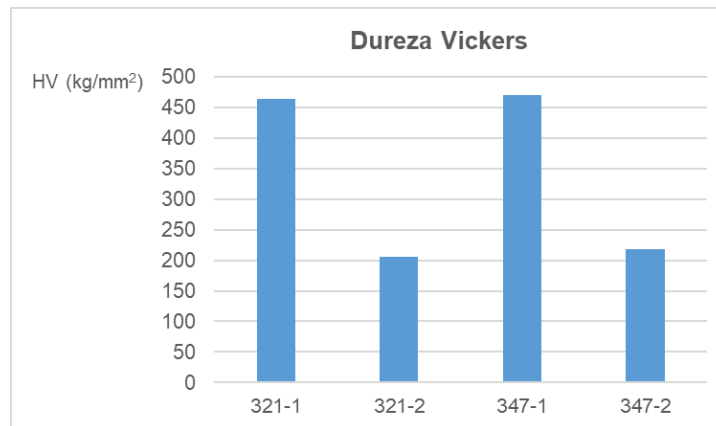


Figura 100. Resultados obtenidos de las durezas en los recubrimientos depositados por proyección térmica.

4.2.3. Resultados de rugosidad

Para cada muestra se ha sacado distintos parámetros de rugosidad R_a y S_a y se han realizado cuatro medidas en cada muestra de cara a obtener una media de valores. La **Figura 101** ilustra como ejemplo una imagen 3D de la rugosidad superficial para la muestra 347-1, en donde se puede ver el plano de corte para hallar la rugosidad lineal (R_a).

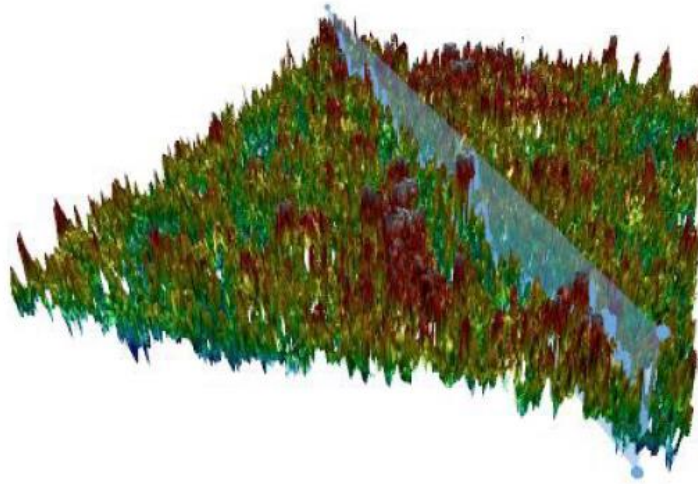


Figura 101. Imagen 3D obtenida del microscopio confocal para la muestra 347-1.

Por otro lado, en la **Figura 102** se muestran los resultados obtenidos tanto los valores de R_a como los de S_a .

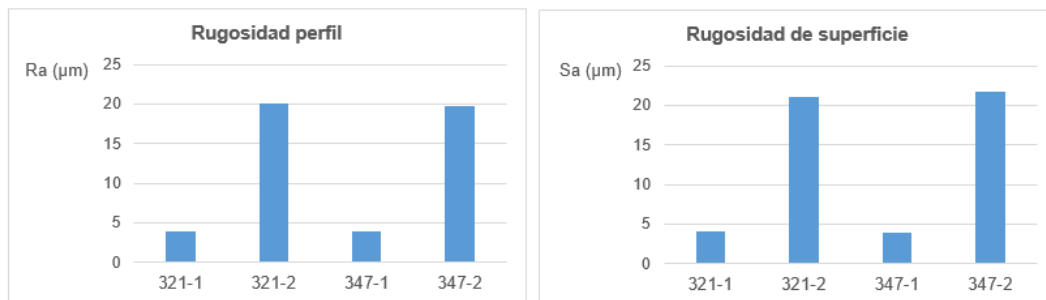


Figura 102. Resultados de las rugosidades R_a (a) y S_a (b) de las muestras con recubrimiento antes del ensayo.

En vista de los resultados, se ve claramente que el recubrimiento n°2 (Metco 443NS) es bastante más rugoso que el recubrimiento n°1 (Amdry 997). Este último da valores medios de rugosidad R_a y S_a de 3,9 µm, mientras que para el recubrimiento Metco 443NS se obtuvieron valores de 19,7 - 20,1 µm de R_a y 21 - 21,7 µm de S_a .

4.2.4. Microestructura de los recubrimientos antes del ensayo

La **Figura 103** y **Figura 104** representan las microestructuras obtenidas tras la deposición de los dos materiales utilizados, Amdry 997 y Metco 443NS, por proyección térmica. Gracias a la técnica por proyección térmica empleada, HVOF, el recubrimiento Amdry 997 presenta mayor densidad con un porosidad media del 1,59%.

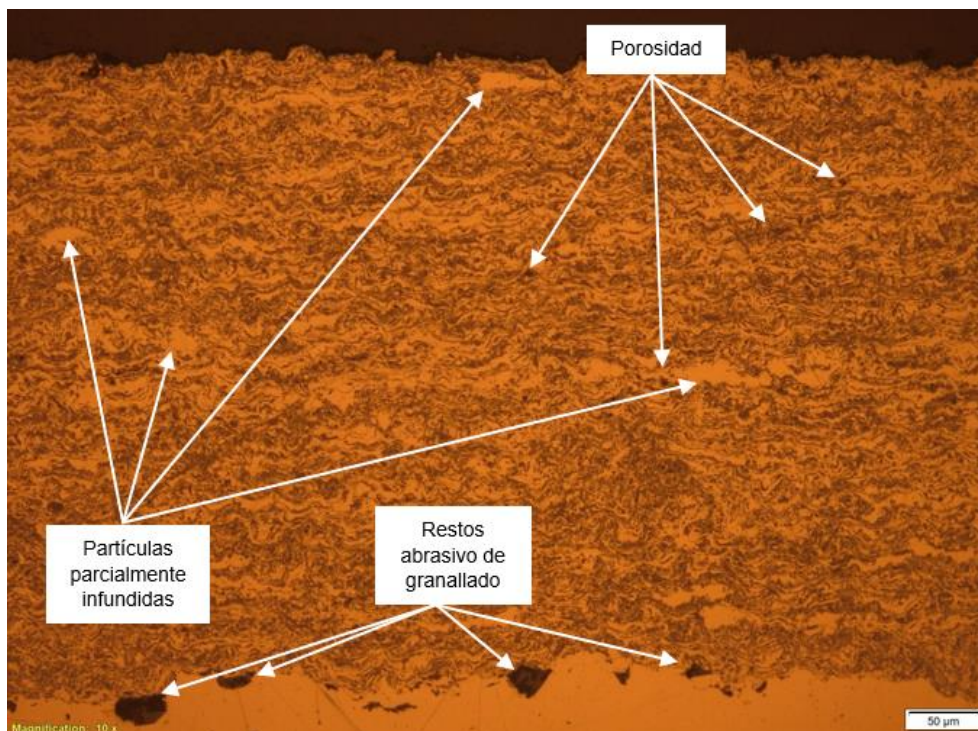


Figura 103. Microestructura del recubrimiento n°1 (Amdry 997 - Ni 23Co 20Cr 8Al 4Ta 0,5Y) sobre sustrato AISI 321. Imagen tomada a X200 aumentos.

En la intercara sustrato-recubrimiento se pueden observar restos abrasivos. Este tipo de defectos se debe a la preparación previa de la superficie antes de depositar el recubrimiento ya que se necesita una rugosidad determinada para conseguir una buena adherencia del recubrimiento al sustrato. Otro tipo de defectos encontrados en este recubrimiento son las partículas parcialmente fundidas. Estos defectos se deben a que las partículas más gruesas no llegan a absorber la suficiente energía para fundirse correctamente. Suelen tener un aspecto redondo, porque no se han llegado ni a deformar. En la parte superior del recubrimiento se pueden observar mayor cantidad de partículas fundidas porque no han recibido suficiente compactación como para deformarse. En general, el recubrimiento Amdry 997 presenta una morfología típica de proyección térmica con estructura de splat bien definida.

En cuanto al recubrimiento Metco 443NS, este presenta varias diferencias respecto al recubrimiento Amdry 997. Primeramente, el recubrimiento Metco 443NS presenta una mayor porosidad media del 10,84% con huecos mayores en tamaño y número. Esto se debe principalmente a que el recubrimiento se depositó mediante APS lo que implica mayor porosidad en comparación con recubrimientos obtenidos por HVOF. Al igual que en el recubrimiento Amdry 997, se pueden observar restos de abrasivos provenientes de la preparación previa del sustrato mediante granallado de la superficie, así como partículas parcialmente fundidas.

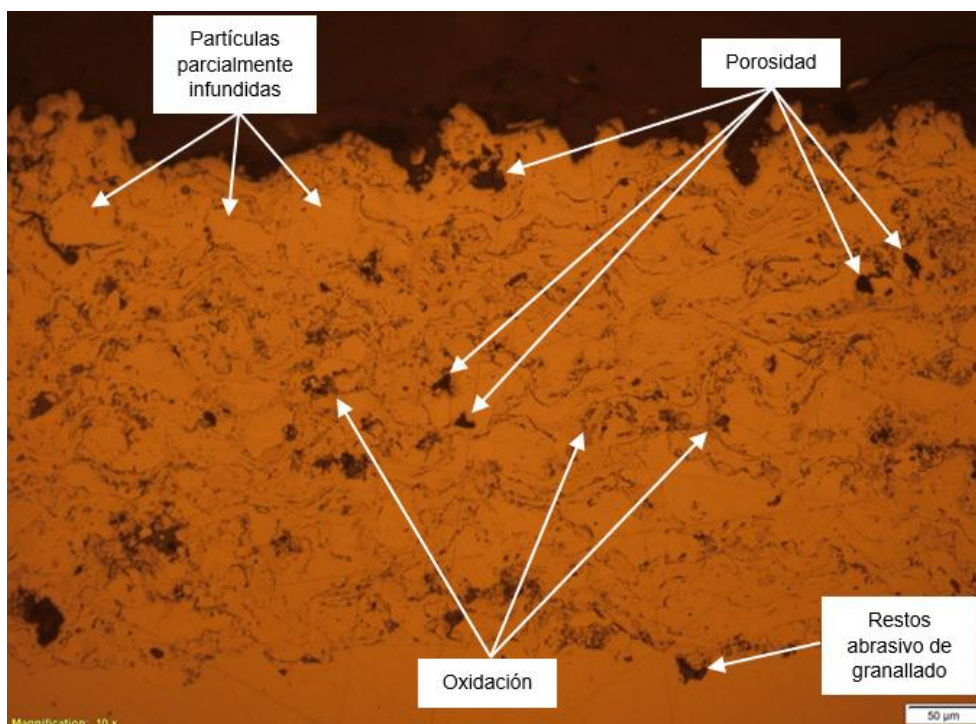


Figura 104. Microestructura del recubrimiento n°2 (Metco 443NS - Ni 18.5Cr 6Al) sobre sustrato AISI 321. Imagen tomada a X200 aumentos.

Por último, la oxidación en los recubrimientos por proyección térmica suele ubicarse entre las partículas y tiene un aspecto más oscuro/gris. También cabe decir que, dependiendo del contraste utilizado en el microscopio, puede ser difícil de identificar. Por ejemplo, en las probetas con el material n°2, se puede apreciar más la oxidación. El material n°1 en cambio, es más difícil de caracterizar, ya que no se tiene mucha experiencia en la naturaleza de los óxidos presentes.

4.3. Evaluación de los recubrimientos por proyección térmica tras el ensayo de corrosión por sales fundidas

4.3.1. Observación visual y macroscópica

Tras la exposición de las muestras con recubrimientos en sales fundidas de cloruros a 700 °C durante 200 h y, al igual que en el ensayo previo de las muestras sin los recubrimientos, se apaga el horno y sin abrir la puerta de este se deja enfriar durante varios días.

La **Figura 105** representa el crisol con las muestras con el material de depósito Amdry 997. Se puede ver claramente la solidificación de la sal con aspecto parecido al ensayo previo. Por otra parte, se puede apreciar que no se ha formado costra de sal sobre este recubrimiento en la zona donde el material no está sumergido en las sales. Este hecho difiere con el ensayo previo en donde sí que se forma una capa de costra de sal sobre los materiales AISI 321 y AISI 347 debido a la evaporación de las sales. Sin embargo, sí que se puede observar que la parte no protegida por el recubrimiento de las muestras sí que se ha depositado sal sobre el material.



Figura 105. Crisol con las muestras AISI 321 y AISI 347 con el recubrimiento nº1 (Amdry 997).

En cuanto a las muestras con el material de depósito Metco 443NS, la observación microscópica se ilustra en la **Figura 106**. Como se puede observar en la ilustración hay una diferencia de color de la sal solidificada entre los crisoles. La razón principal del aspecto blanquecino en la solidificación de la sal, ha podido ser porque no se llegó a fundir la sal en su totalidad durante aproximadamente un día desde que se rellenaron los crisoles. Similar al crisol con las muestras con el recubrimiento nº1, se ve claramente una costra de sal sobre el material de las muestras que no está protegido. Sin embargo, en la zona no sumergida de las probetas se puede apreciar ciertos depósitos de sal sobre el recubrimiento. Aun así, el depósito de sal es menor que el depósito formado sobre el material sin proteger.



Figura 106. Crisol con las muestras AISI 321 y AISI 347 con el recubrimiento nº2 (Metco 443NS)

4.3.2. Microscopía óptica

Tras la preparación metalográfica de los cuatro tipos de muestras (321-1, 321-2, 347-1, 347-2) se presenta a continuación los resultados obtenidos por microscopía óptica.

Resultados de la muestra AISI 321 con el recubrimiento nº1 (Amdry 997)

De acuerdo con la norma ISO 26146 – *Corrosion of metals and alloys – Method for metallographic examination of samples after exposure to high-temperature corrosive environments* [50] existen varias zonas en las muestras con recubrimientos tras la exposición en sales fundidas, algunas de estas zonas son: zona desaleada, corrosión interna, capa externa, zona interdifusión entre otras. La **Figura 107** representa el corte transversal de la muestra 321-1 tras el ensayo de corrosión por sales fundidas de cloruros. Se puede observar claramente una zona por debajo del recubrimiento, que, de acuerdo con la norma ISO 26146 sería una zona de interdifusión. La zona de interdifusión es una región alrededor de la intercara original entre el recubrimiento y el sustrato que, durante la exposición, ha cambiado de composición a través de procesos de difusión.

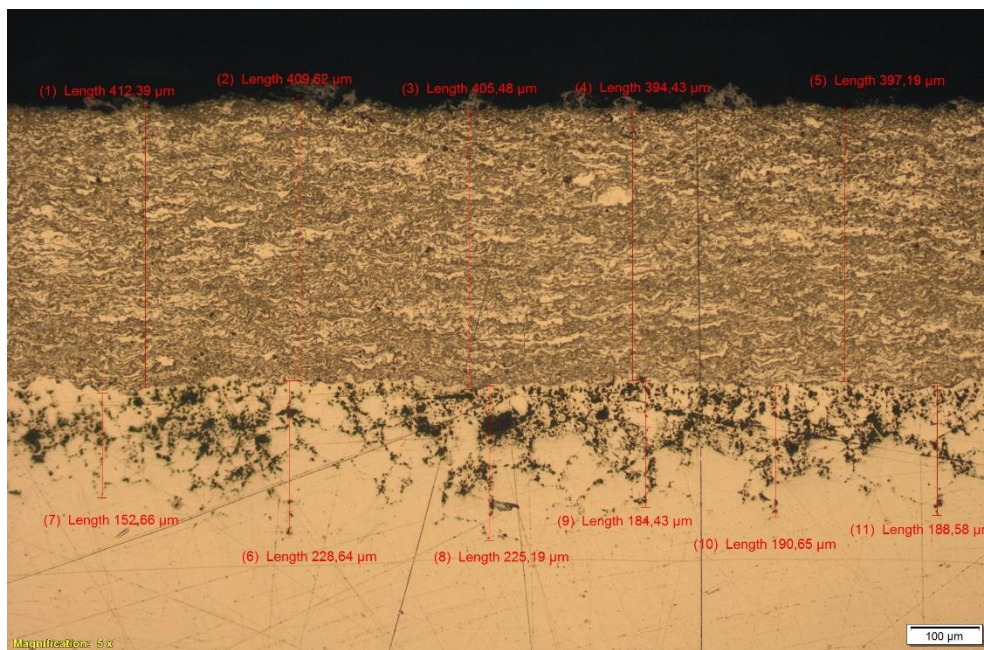


Figura 107. Corte transversal en la muestra 321-1, sustrato AISI 321 – recubrimiento Amdry 997 tras ensayo de corrosión por sales fundidas de cloruros a 700 °C durante 200 h. Imagen tomada a X100 aumentos.

Dicha zona de interdifusión se puede decir que se da en la junta de grano, aunque el aspecto es un poco diferente a la corrosión interna que se tuvo con la muestra AISI 321 sin recubrimiento. El material afectado por esta zona de interdifusión resultó ser de 191,78 μm con una desviación estándar de 41 μm.

Por otro lado, se puede apreciar en la parte superior del recubrimiento la penetración de la sal en él, traduciéndose en una pérdida de recubrimiento desde 455,9 μm a 389 μm, lo que indica una reducción del 14,7% del espesor original del depósito.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se obtendrían entre 2,51 mm – 3,11 mm de sustrato sin afectar. Sin embargo, estos resultados no tienen en cuenta el material afectado en la cara opuesta sin proteger. En este caso, el espesor medio de material sin afectar medido es de 2,52 mm. Como el sustrato original es de $3 \pm 0,3$ mm de acuerdo con Goodfellow, se tendría una pérdida de sustrato entre 6,6% - 23,63% respecto al espesor original.

Resultados de la muestra AISI 321 con el recubrimiento nº2 (Metco 443NS)

En la **Figura 108** se ilustra el corte transversal de la muestra 321-2 tras el ensayo de corrosión por sales fundidas de cloruros. Se puede observar de nuevo la zona de interdifusión en la intercara sustrato-recubrimiento. Esta zona parece estar más afectada en comparación con la muestra 321-1, terminando por afectar en la junta de grano. El material afectado por este defecto resultó ser 440,2 μm de espesor con una desviación estándar de 87,1 μm .

Para esta muestra ensayada se ha visto un aumento de espesor de recubrimiento. Esto ha podido deberse a que la muestra tenía mayor espesor en comparación con la muestra caracterizada antes del ensayo de corrosión por sales fundidas.

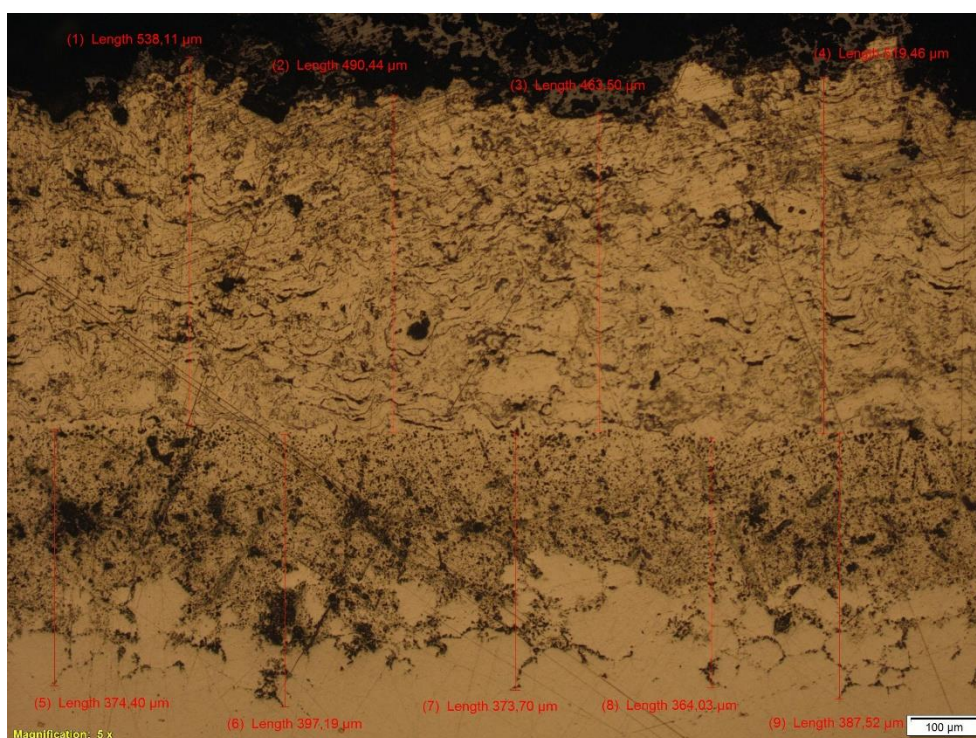


Figura 108. Corte transversal en la muestra 321-2, sustrato AISI 321 – recubrimiento Metco 443NS tras ensayo de corrosión por sales fundidas de cloruros a 700 °C durante 200 h. Imagen tomada a X100 aumentos.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y el material afectado en la otra cara de la muestra sin recubrimiento, se ha obtenido un espesor medio de material sin afectar medido de 2,29 mm. Como el sustrato original es de $3 \pm 0,3$ mm, se tendría una pérdida de sustrato entre 15,19% - 30,60%.

Resultados de la muestra AISI 347 con el recubrimiento nº1 (Amdry 997)

En la **Figura 109** se ilustra el corte transversal de la muestra 347-1 tras el ensayo de corrosión por sales fundidas. Se puede observar de nuevo la zona de interdifusión en la intercara sustrato-recubrimiento. Esta zona parece estar menos afectada en comparación con la muestra 321-1 con un espesor medio de material afectado de 149,34 μm y desviación estándar de 14,28 μm . Para esta muestra ensayada se ha visto, además, una zona de glóbulos negros en la parte superior de la intercara sustrato-recubrimiento que podría provenir del proceso de preparación metalográfica, concretamente del pulido. Aun así, más análisis se requieren para conocer la composición de estos glóbulos negros.

El espesor medio del recubrimiento es de 418,14 μm , lo que indicaría una reducción del 1,5% con respecto al espesor medio del recubrimiento en la muestra analizada antes del ensayo de corrosión por sales fundidas.

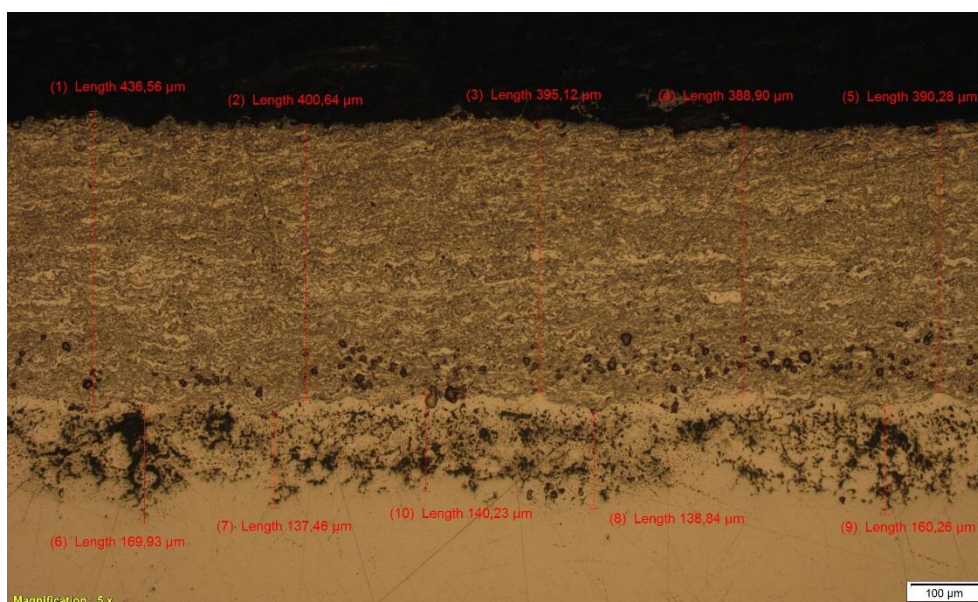


Figura 109. Corte transversal en la muestra 347-1, sustrato AISI 347 – recubrimiento Amdry 997 tras ensayo de corrosión por sales fundidas de cloruros a 700 °C durante 200 h. Imagen tomada a X100 aumentos.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y el material afectado en la cara opuesta, se ha obtenido un espesor medio de material sin afectar medido de 1,81 mm. Como el sustrato original es de $2 \pm 0,2$ mm, se tendría una pérdida de sustrato entre 0% - 17,72% del espesor original.

Se puede concluir que la muestra 347-1 tiene mejor comportamiento frente a sales fundidas que la muestra 321-1 debido a que se ha tenido menor espesor de recubrimiento afectado, así como menor zona de interdifusión. Además, hay que señalar que la pérdida de material del sustrato en la muestra 347-1 fue menor que en la muestra 321-1.

Resultados de la muestra AISI 347 con recubrimiento nº2 (Metco 443NS)

En la **Figura 110** se ilustra el corte transversal de la muestra 347-2 tras el ensayo de corrosión por sales fundidas de cloruros. Se puede observar de nuevo la zona de interdifusión, esta vez mejor diferenciada respecto a la muestra 321-2, de la intercara sustrato-recubrimiento. Esta zona parece estar menos afectada en comparación con la muestra 321-2 con un espesor medio de material afectado de 335,21 μm con una desviación estándar de 25,75 μm .

Por otro lado, se puede apreciar en la parte superior del recubrimiento la penetración de la sal en él, obteniéndose un espesor de recubrimiento de 450,02 μm . Esto indicaría un ligero aumento con respecto a la muestra evaluada antes del ensayo de corrosión, donde se obtuvo un espesor medio de 448,77 μm .

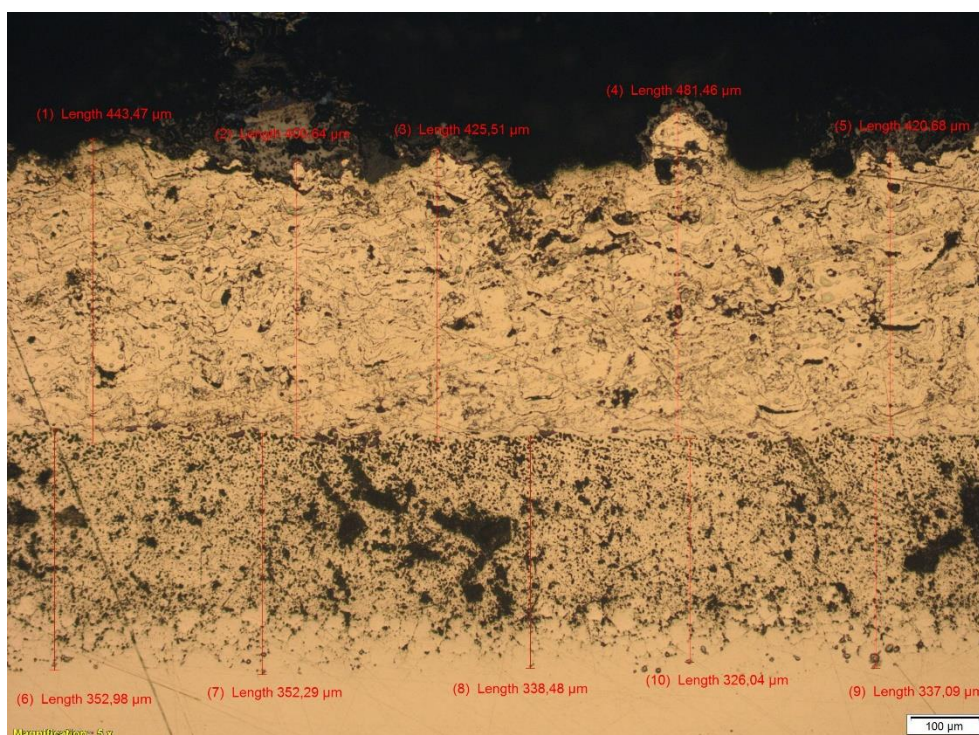


Figura 110. Corte transversal en la muestra 347-2, sustrato AISI 347 – recubrimiento Metco 443NS, tras ensayo de corrosión por sales fundidas de cloruros a 700 °C durante 200 h. Imagen tomada a X100 aumentos.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y el material afectado en la otra cara de la muestra sin proteger, se ha obtenido un espesor medio de material sin afectar medido de 1,58 mm. Como el sustrato original es de $2 \pm 0,2$ mm, se tendría una pérdida de sustrato entre 12,2% - 28,2%.

En conclusión, la muestra 347-2 tiene mejor comportamiento frente a sales fundidas que la muestra 321-2 debido principalmente a que se ha tenido menor zona de interdifusión y, además, el sustrato ha sufrido menos pérdida de material.

Comparativa entre los cuatro tipos de muestras (321-1, 321-2, 347-1, 347-2)

Tras el análisis de cada tipo de muestra a continuación se muestra una comparativa general entre las cuatro atendiendo al espesor de recubrimiento, zona de interdifusión y material perdido.

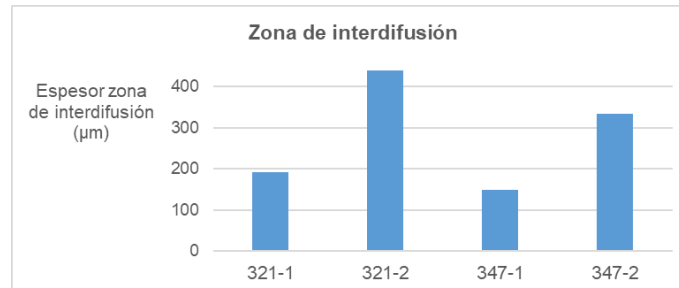


Figura 111. Comparativa de las muestras con recubrimientos según el espesor de zona de interdifusión.

Como se puede observar en la **Figura 111**, la muestra con menor zona de interdifusión es la 347-1 siguiéndola la muestra 321-1, 347-2 y 321-2.

En cuanto al espesor de los recubrimientos, este se ha visto afectado con una pérdida en el Amdry 997 y una ganancia en el Metco 443NS con respecto a las muestras caracterizadas antes del ensayo, véase en la **Figura 112**.

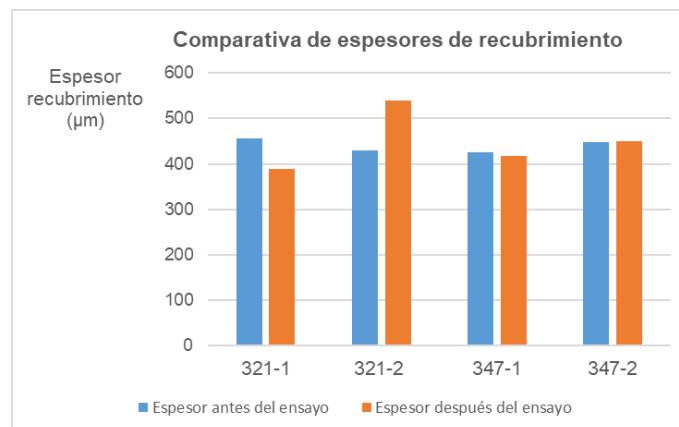


Figura 112. Comparativa de espesores de recubrimientos antes y después del ensayo de corrosión.

Por último, en la **Figura 113** se muestra el porcentaje de espesor perdido máximo teniendo en cuenta la tolerancia del espesor original.

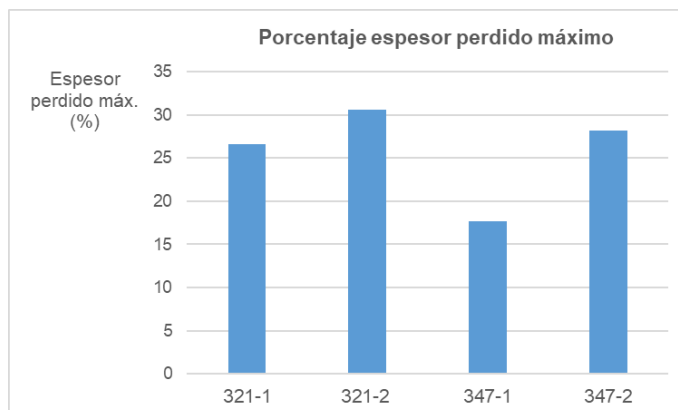


Figura 113. Porcentaje de espesor perdido máximo para las muestras con recubrimientos tras el ensayo.

Al igual que en el análisis de la zona de interdifusión, se ve que la muestra que mejor se ha comportado durante el ensayo es la 347-1 con un 17,72% de espesor perdido máximo. Por el contrario, la peor muestra que se comportó fue la 321-2 con una pérdida de espesor máximo de 30,60%. En cualquier caso, se requieren más análisis como por ejemplo SEM-EDX para poder conocer mejor los compuesto y elementos químicos presentes en las muestras.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento corrosivo frente a sales fundidas de cloruros en los aceros inoxidable austeníticos AISI 321 y AISI 347 a una temperatura de 700 °C durante 200 h. De igual modo, y con el objetivo de mitigar el deterioro de estos materiales, se ensayaron con dos recubrimientos por proyección térmica MCrAlX y NiCrAl en las mismas condiciones de ensayo (700 °C/200 h)

A continuación, se detalla las conclusiones que se han llegado con el presente trabajo, reflejando los aspectos más interesantes del mismo:

1. Gracias a los análisis TGA y DSC de las dos sales de cloruros empleadas (KCl-NaCl y KCl-MgCl₂-NaCl) en los ensayos de corrosión, se ha visto que el punto de fusión de la sal binaria esta entorno a los 665 °C mientras que el punto de fusión de la sal ternaria ronda los 230 °C.
2. Tras los ensayos de corrosión se ha visto que las sales binarias son más estables que las sales ternarias a 700 °C ya que esta última se consumió tras unas horas de exposición. Se requiere recabar más información sobre las sales KCl-MgCl₂-NaCl y entender los motivos que han hecho que se degrade rápidamente ya que según el artículo de W. Ding, A. Bonk, y T. Bauer [2] este tipo de sales resultan ser una solución prometedora para las plantas CSP.
3. El aspecto que presentan las muestras tras el ensayo es de una costra solidificada sobre la superficie de varios milímetros en las muestras sin recubrimiento. Se observaron zonas brillantes en la parte superior de la costra, así como un cambio de color a naranja en la parte de la muestra que estuvo sumergida. La morfología de solidificación era parecida a la de una estructura de tipo dendrita.
4. Mediante el microscopio óptico se ha visto que las muestras AISI 321 y AISI 347 sufrieron mucha corrosión intergranular ya que se observó que las sales penetraron por la junta de grano, véase en la **Figura 90** y **Figura 91**.
5. Se observó en las muestras AISI 321 una corrosión interna media de 628,97 µm de espesor con una desviación estándar de 69,83 µm. Además, el espesor remanente medido fue de 1,62 mm de media, traduciéndose en una pérdida de espesor de partida entre 40% y 51%.
6. En cambio, las muestras AISI 347 sufrieron una corrosión interna media de 173,65 µm con una desviación estándar de 23 µm, lo que significaría 3,6 veces menos de ataque con respecto a la muestra AISI 321. Por otro lado, el espesor sin afectar de la muestra fue de 1,59 mm, traduciéndose en una pérdida de espesor de partida entre 11,6% al 27,7%.
7. En cuanto a las muestras soldadas no se pudieron analizar debido a que algunas de estas se rompieron durante la extracción del crisol y que, por la costra salina de espesor considerable fue difícil encontrar el cordón de soldadura. Hay que mejorar el proceso de soldadura mediante el empleo de un robot que realice el cordón en automático pues para este trabajo se soldó manualmente.

8. Gracias a los análisis SEM-EDX se pudo concluir la penetración de las sales por los límites de grano, pudiendo ser el KCl, la sal que más ha penetrado según los resultados del mapeo. Por otra parte, se ha visto zonas donde el Fe y Cr se han agotado debido a que el Cl ha reaccionado con estos elementos.
9. Tras la caracterización de los recubrimientos antes del ensayo, se ha visto que en general tuvieron un espesor medio de $\sim 440 \mu\text{m}$ con una diferencia máxima de $31,3 \mu\text{m}$.
10. En cambio, los recubrimientos presentaron claras diferencias en cuanto a la dureza. Los recubrimientos por HVOF presentaron una dureza media de $463,32 \text{ HV}$ y $469,1 \text{ HV}$, mientras que los recubrimientos por APS obtuvieron una dureza mucho menor con unos valores medios de $206,18 \text{ HV}$ y $218,56 \text{ HV}$.
11. Se observó que el recubrimiento nº2 es mucho más rugoso que el recubrimiento nº1, dando valores de R_a que oscilaban entre $19,7$ y $20,1 \mu\text{m}$, mientras que la rugosidad lineal del recubrimiento nº1 era de $3,9 \mu\text{m}$.
12. En cuanto a las microestructuras de los recubrimientos antes del ensayo, se vio que ambos tenían restos de granalla en la intercara sustrato-recubrimiento, además de partículas infundidas.
13. Se vio, que el Amdry 997 tenía una mayor densidad de depósito obteniendo una porosidad media del $1,59\%$. Por el contrario, el recubrimiento Metco 443NS presentaba una porosidad media del $10,84\%$, atribuida por huecos mayores en tamaño y en número.
14. Los óxidos se detectaron fácilmente en el Metco 443NS. Sin embargo, el material nº1 era más complicado de caracterizar puesto que no se tenía mucha experiencia en la naturaleza de los óxidos presentes.
15. Al contrario de las muestras normales, las muestras con los recubrimientos por proyección térmica tuvieron un comportamiento diferente. En la muestras con el recubrimiento nº1 (Amdry 997) se observó que en la parte no sumergida de la muestra no hubo formación de costra. Para las muestras con el recubrimiento nº2 (Metco 443NS) se observó parcialmente costra salina.
16. En todas las muestras con recubrimientos se detectó una zona afectada por debajo de la intercara entre sustrato-recubrimiento. Esta zona sería, según la ISO 26146, una región que, durante la exposición, ha cambiado de composición a través de procesos de difusión, es decir, una zona de interdifusión.
17. El orden según la zona afectada de interdifusión en las muestras sería: $321-2 > 347-2 > 321-1 > 347-1$ con sus respectivos valores: $440,2 \mu\text{m}$, $335,21 \mu\text{m}$, $191,78 \mu\text{m}$ y $149,34 \mu\text{m}$.
18. En cuanto a los espesores de los recubrimientos se detectó una pérdida en el Amdry 997, siendo mayor en la muestra 321-1 que en la muestra 347-1. En cambio, se observó un aumento de espesor para el Metco 443NS. Esto podría

deberse a que en el plano de corte de la muestra antes del ensayo tuviese menor espesor que en el plano de corte de la muestra después del ensayo.

19. Teniendo en cuenta la cara opuesta no protegida por el material y las tolerancias de espesor de partida, el orden en porcentaje según el material perdido es: 321-2 > 347-2 > 321-1 > 347-1 con sus respectivos valores máximos: 30,60%, 28,2%, 23,63% y 17,72%.
20. Por último, hay que decir que se requieren más análisis en las muestras con recubrimientos de cara a conocer las composición química de las mismas a través de perfiles de composición y mapeos con el apoyo de técnicas como el SEM-EDX.
21. Se puede concluir que la aplicación de recubrimientos por proyección térmica resultan ser prometedores para la mitigación y reducción del ataque corrosivo de las sales solares basadas en cloruros fundidos, en los aceros inoxidables austeníticos.
22. Los futuros trabajos a este deben seguir la línea de aumentar la duración del ensayo para obtener más información sobre la degradación de los materiales de recubrimiento. Por otra parte, otra de las líneas a futuro es probar nuevos recubrimientos por proyección térmica mediante distintas estrategias, como, por ejemplo: aplicación de varias capas de recubrimiento, mejorar características de recubrimientos...etc.

CAPÍTULO 6: REFERENCIAS

- [1] W. Ding and T. Bauer, “Progress in Research and Development of Molten Chloride Salt Technology for Next Generation Concentrated Solar Power Plants,” *Engineering*, vol. 7, no. 3, pp. 334–347, 2021, doi: 10.1016/j.eng.2020.06.027.
- [2] W. Ding, A. Bonk, and T. Bauer, “Corrosion behavior of metallic alloys in molten chloride salts for thermal energy storage in concentrated solar power plants: A review,” *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 12, no. 3, pp. 564–576, 2018, doi: 10.1007/s11705-018-1720-0.
- [3] V. Encinas-Sánchez, E. Batuecas, A. Macías-García, C. Mayo, R. Díaz, and F. J. Pérez, “Corrosion resistance of protective coatings against molten nitrate salts for thermal energy storage and their environmental impact in CSP technology,” *Solar Energy*, vol. 176, no. June, pp. 688–697, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.10.083.
- [4] A. Soleimani Dorcheh and M. C. Galetz, “Slurry aluminizing: A solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 146, pp. 8–15, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.11.024.
- [5] A. Agüero, P. Audigié, S. Rodríguez, V. Encinas-Sánchez, M. T. de Miguel, and F. J. Pérez, “Protective coatings for high temperature molten salt heat storage systems in solar concentration power plants,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 2033, no. November, 2018, doi: 10.1063/1.5067095.
- [6] P. Audigié *et al.*, “High temperature molten salt corrosion behavior of aluminide and nickel-aluminide coatings for heat storage in concentrated solar power plants,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 349, no. June, pp. 1148–1157, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.05.081.
- [7] M. Gonzalez, U. Nithiyantham, E. Carbó-Argibay, O. Bondarchuk, Y. Grosu, and A. Faik, “Graphitization as efficient inhibitor of the carbon steel corrosion by molten binary nitrate salt for thermal energy storage at concentrated solar power,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 203, no. September, p. 110172, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110172.
- [8] D. Fähsing, C. Oskay, T. M. Meißner, and M. C. Galetz, “Corrosion testing of diffusion-coated steel in molten salt for concentrated solar power tower systems,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 354, no. September, pp. 46–55, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.097.
- [9] J. Piquot, U. Nithiyantham, Y. Grosu, and A. Faik, “Spray-graphitization as a protection method against corrosion by molten nitrate salts and molten salts based nanofluids for thermal energy storage applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 200, no. July, p. 110024, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110024.
- [10] P. Audigié *et al.*, “Aluminide slurry coatings for protection of ferritic steel in molten nitrate corrosion for concentrated solar power technology,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1850, no. June 2017, 2017, doi: 10.1063/1.4984416.

- [11] M. Gurr *et al.*, “Investigation of the corrosion behavior of Ni/Al multilayer coatings in hot salt melts,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 279, pp. 101–111, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.045.
- [12] P. Treewiriyakitja, S. Joy-A-Ka, and P. Promdirek, “Study of corrosion resistance of stainless steel AISI430 coated by slurry aluminizing in molten nitrate salt,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 3, pp. 9630–9634, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.10.150.
- [13] B. Grégoire, C. Oskay, T. M. Meißner, and M. C. Galetz, “Corrosion performance of slurry aluminide coatings in molten NaCl–KCl,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 223, no. January, 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.110974.
- [14] J. C. Gomez-Vidal, “Corrosion resistance of MCrAlX coatings in a molten chloride for thermal storage in concentrating solar power applications,” *npj Materials Degradation*, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/s41529-017-0012-3.
- [15] J. C. Gomez-Vidal and E. Morton, “Castable cements to prevent corrosion of metals in molten salts,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 153, pp. 44–51, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.04.009.
- [16] S. S. Raiman, R. T. Mayes, J. M. Kurley, R. Parrish, and E. Vogli, “Amorphous and partially-amorphous metal coatings for corrosion resistance in molten chloride salt,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 201, no. February, p. 110028, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110028.
- [17] X. Luo *et al.*, “Influence of Al₂O₃ overlay on corrosion resistance of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coating in NaCl-KCl molten salt,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 361, no. January, pp. 432–437, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.054.
- [18] B. D’Souza, A. Leong, Q. Yang, and J. Zhang, “Corrosion behavior of boronized nickel-based alloys in the molten chloride salt,” *Corrosion Science*, vol. 182, no. September 2020, p. 109285, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109285.
- [19] K. Azarbayjani, G. Rizvi, and F. Foroutan, “Evaluating effects of immersion tests in molten copper chloride salts on corrosion resistant coatings,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 19, pp. 8394–8400, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.092.
- [20] Y. Grosu, A. Anagnostopoulos, M. E. Navarro, Y. Ding, and A. Faik, “Inhibiting hot corrosion of molten Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ salt through graphitization of construction materials for concentrated solar power,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 215, no. May, p. 110650, 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110650.
- [21] P. Audigié, V. Encinas-Sánchez, S. Rodríguez, F. J. Pérez, and A. Agüero, “High temperature corrosion beneath carbonate melts of aluminide coatings for CSP application,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 210, no. August 2019, 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110514.
- [22] J. C. Gomez-Vidal, J. Noel, and J. Weber, “Corrosion evaluation of alloys and MCrAlX coatings in molten carbonates for thermal solar applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 517–525, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.07.029.

- [23] J. A. Puértolas Ráfales, R. Ríos Jordana, M. Castro Corella, and J. M. Casals Bustos, *Tecnología de superficies de materiales*. Sintesis, 2010.
- [24] J. R. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology*. 2004.
- [25] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*. 2014. doi: 10.1007/978-0-387-68991-3.
- [26] D. Morán García, Itzel Deynny; Ramírez Pérez, “Caracterización del proceso de rociado térmico de acero inoxidable sobre aceros de bajo contenido de carbono,” 2010.
- [27] C. Detloff, “Coating Microstructures: Understanding the Science Behind Thermal Spray Coatings,” 2018. <https://empoweringpumps.com/tstcoatings-microstructures-science-thermal-spray-coatings/>
- [28] Z. Thermal Spray, “Case study in renewable energy.” <https://thermalsprayzinc.zinc.org/project/renewable-energy/>
- [29] T. Progressive, “Making the Case for 100HE Plasma.” https://www.progressivesurface.com/downloads/casestudies/100H_case_study.pdf
- [30] “<http://www.thermalsprayusa.com/applications/electrical-conductivityresistivity/>.”
- [31] R. Rodríguez, “Apuntes UPNA: Aleaciones Metálicas de Interés Tecnológico. Tema 12: Aleaciones de uso biomédico.” p. 60, 2020.
- [32] Praxair Surface Technologies and TAFE, “Arc Spray Equipment Solutions.” p. 12, 2015.
- [33] “<https://www.nidstzerya.xyz/products.aspx?cname=atmospheric%2bplasma%2bspray&cid=59>.”
- [34] Karl Zweymüller, “<https://www.zweymueller.at/prothese.htm>.”
- [35] E. Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*, 2nd ed. Sintesis, 2012.
- [36] Standard International, “Corrosion of metals and alloys - Test method for high temperature corrosion testing of metallic materials by immersing in molten salt or other liquids under static conditions,” vol. 2013. p. 17245, 2015.
- [37] Oerlikon Metco, “Material Product Data Sheet, Nickel [Cobalt] Chromium Aluminum Yttrium, (Ni[Co]CrAl[Ta, HfSi]Y) Powders,” 2020. [Online]. Available: https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_DSM-0248.2_NiCrAlY_NiCoCrAlY.pdf
- [38] Oerlikon Metco, “Material Product Data Sheet Nickel Chromium - Aluminum Thermal Spray Powders,” 2012.
- [39] M. Gaune-Escard and G. M. Haarberg, Eds., *Molten Salts Chemistry and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd., 2014.
- [40] “Instituto de Ingeniería Eléctrica (Universidad de la República), ‘Microscopio Láser Confocal’, Uruguay.”
- [41] “Servicio Técnicos de Investigación (STTI), ‘Microscopía confocal’, Universitat d’ Alacant.”

- [42] “<https://histoptica.wordpress.com/microscopio-confocal-o-laser-de-barrido/>.”
- [43] Kulzer, “User Instructions Technovit 2-Component Resins.” p. 2, 2017.
- [44] Akasel, “Aka-Brief #7 Stainless and Duplex steels.” 2018.
- [45] Struers, “Metallographic preparation of thermal spray coatings,” pp. 1–6, 2020, [Online]. Available: <https://www.struers.com/en/Library#brochures>
- [46] Akasel, “Aka-Brief # 5 Plasma Spray Coated Parts.” 2021.
- [47] “<https://www.mundomicroscopio.com/>.”
- [48] R. Rodríguez, “Apuntes UPNA: Ingeniería de Superficies, Fricción y Desgaste. Tema 3: Microscopía.” p. 50, 2020.
- [49] AIN, “MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ FE-SEM HITACHI S4800.”
- [50] Standard International, “Corrosion of metals and alloys - Method for metallographic examination of samples after exposure to high-temperature corrosive environments.” p. 26146, 2012.

ANEXOS

Resumen de la revisión bibliográfica: corrosión por sales fundidas en recubrimientos

Num. Artículo	Título del artículo	Autores	Sustrato	Recubrimiento	Método de recubrimiento	Tipo de sales	Composición de sales	Temperatura	Tiempo	Tipo ensayo corrosión	Resultados
1	Corrosion resistance of protective coatings against molten nitrate salts for thermal energy storage and their environmental impact in CSP technology	V. Encinas-Sánchez, E. Ballecas, A. Macías-García, C. Mayo, R. Diaz, F.J. Pérez	P91	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	Sol-Gel	Nitradas	60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃	500 °C	1000 h	Gravimétrico	(-) 0,05007 mg/cm ²
2	Corrosion performances of slurry aluminate coatings in molten NaCl-KCl	B. Grégoire, C. Oskay, T. M. Weighner, M.C. Galez	P91 SS316L Inconel 600 Ni	Al	Al-slurry	Cloradas	44.5 wt% NaCl-55.5 wt% KCl	700 °C	100 h	Diferencia de espesor inicial y el remanente	Zona externa: ~ 0 µm Zona inmersa: ~ (-) 22 µm Zona externa: ~ (-) 22 µm Zona inmersa: ~ (+) 2 µm Zona externa: ~ (-) 35 µm Zona inmersa: ~ (-) 49 µm Zona externa: ~ (-) 32 µm Zona inmersa: ~ (-) 15 µm
3	Slurry aluminizing: A solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants	A. Soleimani Dorcheh, M.C. Galez	P91 SS304	Al	Al-slurry	Nitradas	60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃ - Sal A (menor impureza) 60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃ - Sal B (mayor impureza)	600 °C	2500 h	Gravimétrico	(+) 0,04 mg/cm ² (+) 0,04 mg/cm ²
4	Protective Coatings for High Temperature Molten Salt Heat Storage Systems in Solar Concentration Power Plants	A. Agüero, P. Audigé, S. Rodríguez, V. Encinas-Sánchez, M.T. de Miguel, F.J. Pérez	A516 P91 VM12 MarBN	Al	Al-slurry	Nitradas	60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃	580 °C	1500 h	Gravimétrico	~ 0,00 mg/cm ² ~ 0,00 mg/cm ² ~ 0,00 mg/cm ² ~ 1,50 mg/cm ²
5	Corrosion resistance of MCrAlX coatings in a molten chloride for thermal storage in concentrating solar power applications	Judith C. Gomez-Vidal	P91	Amdry 997 NiCoCrAlYTa Preoxidado: aire, 900 °C, 24 h Amdry 510 - NiCrAl Preoxidado: aire, 900 °C, 24 h	Proyección térmica por HVOF	Cloradas	Ne ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃ 44,53 wt% NaCl-55,47 wt% KCl	700 °C	NA	OCP + Polarización potenciodinámica	190 ± 10 µm/year 540 ± 10 µm/year
6	High temperature molten salt corrosion behavior of aluminate and nickel-aluminate coatings for heat storage in concentrated solar power plants	P. Audigé, V. Encinas-Sánchez, M. Juez-Lorenzo, S. Rodríguez, M. Gutiérrez, F.J. Pérez, A. Agüero	P91	Al NiAl	Al-slurry Electrodeposition + Al-slurry	Nitradas	60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃	580 °C	1000 h	Gravimétrico	(+) 0,06 mg/cm ² ~ (-) 0,3 mg/cm ²
7	Graphitization as efficient inhibitor of the carbon steel corrosion by molten binary nitrate salt for thermal energy storage at concentrated solar power	Mikel Gonzalez, Lkayashankar Nithyanantham, Enrique Carbo-Argibay, Oleksandr Bondarchuk, Yaroslav Grosu	A516 Gr70	Gráfico	Grafitización por spray	Nitradas	51 wt% NaNO ₃ -49 wt% KNO ₃ 51 wt% NaNO ₃ -49 wt% KNO ₃ con 2 wt% de gráfico	380 °C	1500 h	Corrosión uniforme por espesor perdido	0,066 mm/year 0,018 mm/year

Num. Artículo	Título del artículo	Autores	Sustrato	Recubrimiento	Método de recubrimiento	Tipo de sales	Composición de sales	Temperatura	Tiempo	Tipo ensayo corrosión	Resultados
8	Corrosion testing of diffusion-coated steel in molten salt for concentrated solar power tower systems	D. Fähsing, C. Oskay, T.M. Meißner, M.C. Galez	T91	Cr	Cementación	Nitradas	60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃ - Sal estándar 60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃ - Sal impura 60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃ - Sal estándar 60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃ - Sal B impura	560 °C	1000 h	Gravimétrico	(-) 0,4 mg/cm ² (-) 1,05 mg/cm ² (+) 0,05 mg/cm ² 0,00 mg/cm ²
9	Inhibiting hot corrosion of molten Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ salt through graphitization of construction materials for concentrated solar power	Yaroslav Grosu, Attyripos, Maria Anagnostopoulos, Elena Navarro, Yulong Ding, Abdessamad Falk	SS310 SS347	Grafito	Grafitización por spray	Carbonadas	32,1 wt% Li ₂ CO ₃ -33,4 wt% Na ₂ CO ₃ -34,5 wt% K ₂ CO ₃	600 °C	600 h	XRD + SEM-EDX	8,9 ± 1,1 μm (capa de óxido) 15,3 ± 1,8 μm (capa de carburo) 5,9 ± 0,7 μm (capa de óxido) 6,4 ± 1,2 μm (capa de carburo)
10	High temperature corrosion beneath carbonate melts of aluminate coatings for CSP application	P. Audigé, V. Encinas-Sánchez, S. Rodríguez, F.J. Pérez, A. Agüero	P91	Al	Al-slurry	Carbonadas	33 wt% Na ₂ CO ₃ -35 wt% K ₂ CO ₃ 32 wt% Li ₂ CO ₃	650 °C	1000 h	Gravimétrico	20 mg/cm ²
11	Spray-graphitization as a protection method against corrosion by molten nitrate salts and molten salts based nanofluids for thermal energy storage applications	Julien Piquot, Udayashankar Nithiyanntham, Yaroslav Grosu, Abdessamad Falk	A516.G170	Grafito	Grafitización por spray	Nitradas	15 wt% NaNO ₃ -43 wt% KNO ₃ -42 wt% Ca(NO ₃) ₂ con nanopartículas SiO ₂ 15 wt% NaNO ₃ -43 wt% KNO ₃ -42 wt% Ca(NO ₃) ₂	500 °C	500 h	Estadística (media y máximo de 200 valores)	0,035 mm/year 0,004 mm/year
12	Corrosion evaluation of alloys and NiCrAlX coatings in molten carbonates for thermal solar applications	Judith C. Gomez-Vidal, John Noel, Jacob Weber	SS310 In800H	Diamalloy 4700 (DA) CONICrAlY SPM4-2667 (SPM4) NiCrCoAlHfSiY	Proyección térmica por HVOF Proyección térmica por APS	Carbonadas	Na ₂ CO ₃ -34,55 wt% K ₂ CO ₃ -32,14 wt% Li ₂ CO ₃	700 °C	NA	CCP + Polarización potenciodinámica	46 μm/year 34 μm/year
13	Castable cements to prevent corrosion of metals in molten salts	Judith C. Gomez-Vidal, E. Morton	SS347	Encapsulamiento completo de BN sobre Aremc 645-N (castable cement)	Curado	Cloradas	34,42 wt% NaCl - 65,58 wt% LiCl	650 °C	NA	CCP + Polarización potenciodinámica	9E-04 mm/year
14	Amorphous and partially-amorphous metal coatings for corrosion resistance in molten chloride salt	Stephen S. Rajman, Richard T. Mayes, J. Matt Kurlay, Riley Parrish, Evelina Vogli	Aleación base Ni 230	N3 N4 F1	Diamond Jet Spray system	Cloradas	68 wt% KCl- 32 wt% MgCl ₂	750 °C	300 h	Profundidad de ataque con microscopio óptico	0,00 μm
15	Influence of Al ₂ O ₃ overlay on corrosion resistance of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coating in NaCl-KCl molten salt	Xiaofang Luo, Zhien Ning, Lei Zhang, Ruchan Lin, Hui He, Jijun Yang, Yuanyou Yang, Jiuli Liao, Ning Liu	Grafito	NiCrAlY (capa bond), YSZ (capa top) NiCrAlY (capa bond), YSZ (capa top) + Al ₂ O ₃	Proyección térmica por plasma Proyección térmica por plasma + MOD	Cloradas	NaCl-KCl	750 °C	12 h	Gravimétrico	(+) 0,52 % (+) 0,12 %

Num. Artículo	Título del artículo	Autores	Sustrato	Recubrimiento	Método de recubrimiento	Tipo de sales	Composición de sales	Temperatura	Tiempo	Tipo ensayo corrosión	Resultados
16	Corrosion behavior of boronized nickel-based alloys in the molten chloride salt	Brendan D'Souza, Amanda Leong, Qiufeng Yang, Jinsuo Zhang	C276 IN718	B formando disíntos boruros	Boruración	Cloradas	50,5 mol.% KCl-46,6 mol.% MgCl ₂ -2,9 mol.% NaCl	800 °C	100 h	Gravimétrico	0,03 mg/cm ² 0,42 mg/cm ² ~ 0,00 mg/cm ² ~ 0,00 mg/cm ² - (-) 6,00 - 7,00 mg/cm ² ~ 0,00 mg/cm ²
17	Aluminate slurry coatings for protection of ferric steel in molten nitrate corrosion for concentrated solar power technology	Pauline Audigié, Nicolas Bizien, Ignacio Baralbar, Sergio Rodríguez, Ana Pastor, María Hernández, Ailina Agüero	P92	Al - LT Al - HT Al - LT Al - HT	Al-slurry	Nitradas	60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃	550 °C 580 °C	2000 h	Gravimétrico	0,36 mm/h 0,11 mm/h 0,5 mm/h
18	Investigation of the corrosion behavior of Ni/Al multilayer coatings in hot salt melts	Matthias Gurr, Sandra Bau, Frank Burmeister, Marco Wirth, Elsa Piedra-Gonzalez, Klaus Kreibser, Johannes Preußner, Wulf Pfeiffer	P91	Ni/Al	PVD	Nitradas	60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃ (refine grade) 60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃ (industrial grade)	500 °C 500 °C 565 °C	2000 h	Gravimétrico	~ (+) 0,03 mg/mm ² ~ (+) 0,005 mg/mm ²
19	Study of corrosion resistance of stainless steel AISI430 coated by slurry aluminizing in molten nitrate salt	Paweena Treeritayakitt, Sulep Joy-A-Ka, Piyorose Promditek	AISI 430	Al Al-12%Si	Al-slurry	Nitradas	60 wt% NaNO ₃ -40 wt% KNO ₃	600 °C	25 h	Gravimétrico	No sobrevivió al ensayo se corrió enseguida
20	Evaluating effects of immersion tests in molten copper chloride salts on corrosion resistant coatings	Kaveh Azarbayjani, Ghaus Rizvi, Forough Forouhan	Acero 1045	YSZ Diamondley 4006 (bond coat) + YSZ (top coat)	Proyección térmica	Cloradas	CuCl	500 °C	5 h 100 h	SEM & EDX	Mejora notable frente a la corrosión en comparación con el recubrimiento 1 (YSZ)

Ficha técnica del material de aporte de soldadura



Product Data Sheet
G 'Gas-shielded metal-arc welding'

OK Autrod 347Si

Prepared by Mats Linde	Qualified by Tero Tolonen	Approved by Kristina Willstrand	Reg no EN006066	Cancelling EN004989	Reg date 2013-05-02	Page 1 (2)
---------------------------	------------------------------	------------------------------------	--------------------	------------------------	------------------------	---------------

REASON FOR ISSUE

Mechanical data and approvals update.

GENERAL

A continuous solid corrosion resisting chromium-nickel wire for welding of austenitic chromium nickel alloys of 18% Cr - 8% Ni-type.

OK Autrod 347Si has a good general corrosion resistance. The alloy is stabilized with Niobium to improve the resistance against intergranular corrosion of the weld metal. The higher silicon content improves the welding properties, such as wetting. Due to the niobium content this alloy is recommended for use at higher temperatures.

Shielding Gas: M12, M13 (EN ISO 14175)

Alloy Type: Austenitic (with approx. 8 % ferrite) 19% Cr - 9% Ni - Nb

CLASSIFICATIONS Wire Electrode

EN ISO 14343-A G 19 9 Nb Si
SFA/AWS A5.9 ER347Si
Werkstoffnummer ~1.4551

APPROVALS

CE EN 13479
DB 43.039.13
NAKS/HAKC
VdTÜV 09734

CHEMICAL COMPOSITION

	All Weld Metal (%)		
	Nom	Min	Max
C	0.04		0.08
Si	0.7	0.65	1.00
Mn	1.7	1.0	2.5
P	0.005		0.030
S	0.010		0.020
Cr	19	19.0	21.0
Ni	9.8	9.0	11.0
Mo	0.1		0.3
Nb	0.6		1.0
Cu	0.1		0.3
N			0.08
Others tot			0.50

MECHANICAL PROPERTIES OF WELD METAL

Properties	All Weld Metal		
	As welded		Tested at 400°C. As welded
	Min	Typ	
Rp0.2 (MPa)	350	440	340
Rm (MPa)	550	640	460
A4-A5 (%)	25	37	26
at 20°C (J)		110	
at -60°C (J)		80	



Product Data Sheet

OK Autrod 347Si

G 'Gas-shielded metal-arc welding'

Prepared by Mats Linde	Qualified by Tero Tolonen	Approved by Kristina Willstrand	Reg no EN006066	Cancelling EN004989	Reg date 2013-05-02	Page 2 (2)
---------------------------	------------------------------	------------------------------------	--------------------	------------------------	------------------------	---------------

ECONOMICS & CURRENT DATA

Dimension (mm) Ø	Current (A)		W Nom	 Nom	H		Feed		U	
	Min	Max			Min	Max	Min	Max	Min	Max
0.8	55	160	12		1.0	4.1	4.0	17.0	15	24
1.0	80	240	15		1.5	6.0	3.5	18.0	15	28
1.2	100	300	18		1.6	7.5	3.0	14.0	15	29
1.6	230	375	22		5.2	8.6	5.5	9.0	23	31

- W** = Gas consumption (l / min)
|| = Recovery, g weld metal / 100g wire (%)
H = Deposit rate (kg weld metal / hour arc time)
Feed = Feeding rate (m/min)
U = Arc voltage (V)

Ficha técnica polvo de proyección térmica: NiCrAlY o NiCoCrAl[Ta,HfSi]Y



Material Product Data Sheet
Nickel [Cobalt] Chromium Aluminum Yttrium
(Ni[Co]CrAl[Ta, HfSi]Y) Powders

Powder Products:
Amdry™ 962 series, Amdry 963, Amdry 964,
Amdry 365 series, Amdry 386 series, Amdry 997,
SPM4-2667

1 Introduction

NiCrAlY and NiCoCrAlY alloys are thermal spray coating materials that are known for their excellent resistance to oxidation and hot corrosion. Coatings of these materials are used as bond coats for ceramic top coats or by themselves to resist corrosion at temperatures up to 980 °C (1800 °F) if applied using atmospheric plasma spray (APS), or up to 1050 °C (1920 °F) if applied using HVOF or ChamPro™ controlled atmosphere plasma spray (LPPS™, LVPS™ or VPS).

The chromium and aluminum in these coatings provide protection through the formation of a continually replenishing oxide scale. The addition of yttrium acts to improve the adhesion of this oxide layer. This dense, well-adherent scale is critical for the prolonged life of high temperature ceramic coating systems such as thermal barrier coatings and ceramic abrasion systems. The alumina acts as an oxygen diffusion barrier that helps to delay bond coat oxidation.

The chromium oxide scale is beneficial to combat hot corrosion and sulfidation. In these applications, higher chromium to aluminum ratios are favorable for chromium oxide scale formation.

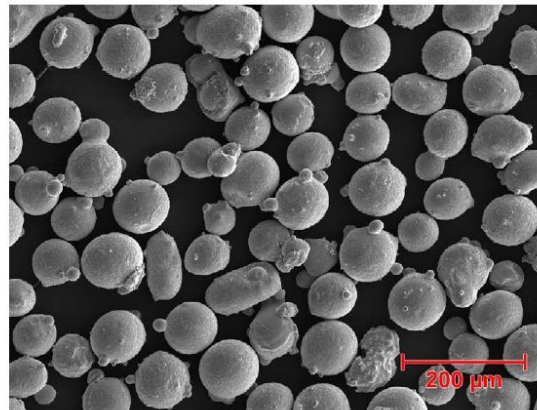
The presence of cobalt in NiCoCrAlY alloys improves coating ductility and hot corrosion resistance. Hafnium in the Amdry 386 series products increases the adhesion of the thermally-grown oxide layer. The addition of tantalum in Amdry 997 provides superior oxidation resistance to the coating at high temperatures.

These products can be used as overlay coatings on turbine engine components to improve their performance and service life, even under harsh environmental conditions.

Gas atomization ensures excellent chemical homogeneity and high purity which results in consistent coating results.

Quick Facts

Classification	Alloy, nickel-based
Chemistry	NiCrAlY or NiCoCrAl[Ta, HfSi]Y
Manufacture	Gas atomization
Morphology	Spheroidal
Purpose	Oxidation and hot corrosion resistance
Service Temperature	
APS	≤ 980 °C (1800 °F)
HVOF or ChamPro	≤ 1050 °C (1920 °F)
Process	Atmospheric plasma spray, HVOF or ChamPro™



SEM photomicrograph of Amdry 962 showing the powder exterior morphology typical of these gas atomized products.

1.1 Typical Uses and Applications

- Bond coat for thermal barrier and ceramic abrasion applications
- Coatings applied to alloys of iron-, nickel- or cobalt-based substrates to minimize oxidation and extend life at higher temperatures
- Resist oxidation and hot corrosion on aerospace and industrial gas turbine hot-section components, such as turbine buckets, blades, vanes, shrouds and combustors.
- Repair and restoration of superalloy substrates and parts
- Protect heat-treating fixtures
- Protect exhaust manifolds and ducts

2 Material Information

2.1 Chemical Composition

Product	Chemical Composition (wt. %)								
	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Y	Hf	Si	Other
Amdry 962	Bal.	---	21.0 – 23.0	9.0 – 11.0	---	0.8 – 1.2	---	---	< 1.0
Amdry 9621	Bal.	---	21.0 – 23.0	9.0 – 11.0	---	0.8 – 1.2	---	---	< 1.0
Amdry 9624	Bal.	---	21.0 – 23.0	9.0 – 11.0	---	0.8 – 1.2	---	---	< 1.0
Amdry 9625	Bal.	---	21.0 – 23.0	9.0 – 11.0	---	0.8 – 1.2	---	---	< 1.0
Amdry 963	Bal.	---	24.0 – 25.0	5.0 – 7.0	---	0.3 – 0.5	---	---	< 1.0
Amdry 964	Bal.	---	30.0 – 32.0	10.0 – 12.5	---	0.4 – 0.9	---	---	< 1.0
Amdry 365-1	Bal.	20.0 – 26.0	14.0 – 20.0	11.0 – 14.0	---	0.1 – 0.8	---	---	≤ 1.0
Amdry 365-2	Bal.	20.0 – 26.0	14.0 – 20.0	11.0 – 14.0	---	0.1 – 0.8	---	---	≤ 1.0
Amdry 365-4	Bal.	20.0 – 26.0	14.0 – 20.0	11.0 – 14.0	---	0.1 – 0.8	---	---	≤ 1.0
Amdry 386	Bal.	19.0 – 26.0	14.0 – 21.0	11.0 – 14.0	---	0.2 – 0.8	0.1 – 0.5	0.1 – 0.7	≤ 1.0
Amdry 386-2	Bal.	19.0 – 26.0	14.0 – 21.0	11.0 – 14.0	---	0.2 – 0.8	0.1 – 0.5	0.1 – 0.7	≤ 1.0
Amdry 386-2.5	Bal.	19.0 – 26.0	14.0 – 21.0	11.0 – 14.0	---	0.2 – 0.8	0.1 – 0.5	0.1 – 0.7	≤ 1.0
Amdry 386-3	Bal.	19.0 – 26.0	14.0 – 21.0	11.0 – 14.0	---	0.2 – 0.8	0.1 – 0.5	0.1 – 0.7	≤ 1.0
Amdry 386-4	Bal.	19.0 – 26.0	14.0 – 21.0	11.0 – 14.0	---	0.2 – 0.8	0.1 – 0.5	0.1 – 0.7	≤ 1.0
Amdry 997	Bal.	20.0 – 26.0	18.0 – 23.0	6.0 – 11.0	2.0 – 6.0	0.3 – 0.9	---	---	N.R.
SPM4-2667	Bal.	19.0 – 26.0	14.0 – 21.0	11.0 – 14.0	---	0.2 – 0.8	0.1 – 0.5	0.1 – 0.7	≤ 1.0

N.R. = not reported

2.2 Particle Size Distribution

Product	Nominal Particle Size Distribution (µm)	Manufacturing Method	Morphology
Amdry 962	-106 +53	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 9621	-90 +45	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 9624	-37 +11	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 9625	-74 +45	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 963	-90 +45	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 964	-106 +37	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 365-1	-45 +5	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 365-2	-75 +38	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 365-4	-45 +20	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 386	-63 +5	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 386-2	-88 +16*	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 386-2.5	-63 +22*	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 386-3	-125 +53	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 386-4	-90 +38	Gas Atomized	Spheroidal
Amdry 997	-38 +5	Gas Atomized	Spheroidal
SPM4-2667	-88 +38	Gas Atomized	Spheroidal

Upper particle size analysis by screen analysis; lower particle size analysis by laser diffraction (Microtrac); except as noted.
* Upper and lower particle size analysis by laser diffraction (Microtrac)
Other particle size distributions are available on request.

2.3 Key Selection Criteria

- The key differences between these materials are percentages of the key elements in the alloys and the particle size distributions. Choose the material best suited for the spray process to be used (please refer to Section 2.5) and the service environment.
- In many cases, the requirement to meet a specific customer/OEM specification will dictate which material should be used (see Section 2.6).
- Amdry 962 and the Amdry 962x family of materials have a general-purpose chemistry that is used for many applications requiring high-temperature oxidation resistance.
- Amdry 963 has lower aluminum and higher chromium content that may be better suited to service environments where hot corrosion or sulfidation is an issue.
- Amdry 964 has higher chromium and aluminum content in the nickel matrix and may see longer service life, depending on the environment and/or the composition of the substrate. HVOF cuts are available on a custom-order basis.
- Amdry 997 is a premium grade NiCoCrAlTaY gas atomized powder that produces thermal spray coatings having excellent surface resistance against oxidation and hot corrosion at high temperatures. The addition of tantalum significantly enhances the coating's high temperature oxidation resistance.
- The use of ChamPro processes (LVPS, LPPS™ and VPS) with suitable cuts of the materials (Amdry 365-1 and Amdry 997) produces superior low oxide coatings that machine well and closely resemble wrought alloys in their characteristics.
- Amdry 386 series and SPM4-2667 provide better adhesion between coating layers when a suitable particle size distribution is chosen for the spray process used.

2.4 Related Products

- Oerlikon Metco also offers CoCrAlY and CoNiCrAlY products. The benefit of these materials are chemistries that produce coatings with a balanced combination of high temperature oxidation resistance and hot corrosion resistance.
- For bond coat and salvage and repair applications at service temperatures below 980 °C (1800 °F) an MCrAlY material may not be required and a nickel aluminum, nickel chromium aluminum or nickel chromium material could be considered. .
- Alternative choices for lower temperature salvage applications may be coating materials similar to Hastelloy, Inconel or Tribaloy. Coatings of these materials are typically harder and more wear resistant than MCrAlY materials.
- Other proprietary MCrAlY materials supplied by Oerlikon Metco are customer-specific and supplied to OEM-qualified users. Please refer to the datasheet for Proprietary MCrAlYs.
- For qualifying volumes, Oerlikon Metco is capable of developing and producing unique customized MCrAlY chemistries and particle size distributions to meet specific requirements. Please contact your Oerlikon Metco Account Representative for further information.
- Oerlikon Metco offers a substantial portfolio of thermal barrier ceramic products that meet various requirements and customer specifications for which these NiCrAlY and NiCoCrAlY materials are often used as a bond coat. .
- These NiCrAlY and NiCoCrAlY materials are also used as bond coats with Oerlikon Metco's high temperature, ceramic abrasable materials.

2.5 Recommended Spray Process and Spray Guns

Product	Atmospheric Plasma Spray	HVOF	ChamPro (LVPS™, LPPS™, VPS)
Amdry 962	●		
Amdry 9621	●		
Amdry 9624		●	●
Amdry 9625	●		
Amdry 963	●		
Amdry 964	●	a	
Amdry 365-1		●	●
Amdry 365-2	●		
Amdry 365-4		●	
Amdry 386			●
Amdry 386-2	●	●	
Amdry 386-2.5		●	
Amdry 386-3	●		
Amdry 386-4	●		
Amdry 997		●	●
SPM4-2667	●		

^a An HVOF cut of Amdry 964 is available on a custom order basis

2.6 Customer Specifications

Product	Customer Specifications
Amdry 962	CFM International CP 6023 Chromalloy BZ 003 Type 53 GE B50A892 GE B50TF162 GE B50TF192, Class A GKN Aerospace PM 819-44 MTU MTS 1333 Snecma DMR 33.090 Turbomeca LA 657 Ed. 1, PD 2, Ind. 0 U. S. Military USAF 461204 (material only for bond coat)
Amdry 9621	GE B50AG16, Class A, except Section 4
Amdry 9625	Honeywell EMS 57737, Type II Honeywell M3960
Amdry 963	Rolls-Royce Corporation EMS 56719 Rolls-Royce Corporation PMI 1351 Rolls-Royce plc RRMS 40050
Amdry 964	Chromalloy BZ 003 Type 40 Honeywell 91547-52564 (Bond Coat) Honeywell EMS 52439, Class E Honeywell EMS 57737, Type 1 Light Helicopter LHM 3315
Amdry 365-1	Pratt & Whitney PWA 1365-1
Amdry 365-2	Avio 4800M/42 Canada Pratt & Whitney CPW 387 GKN Aerospace PM 819-51 Hamilton Sundstrand ESR 1488 Jet Avion JA 1365-2 Pratt & Whitney PWA 1365-2
Amdry 386	Pratt & Whitney PWA 1386-1 Chromalloy C-76 Howmet CD 1115
Amdry 386-2	Pratt & Whitney PWA 1386-2
Amdry 386-2.5	Pratt & Whitney PWA 1386 (chemistry only)
Amdry 386-3	Pratt & Whitney PWA 1384-2
Amdry 386-4	GKN Aerospace PM 819-88 Pratt & Whitney PWA 1384-1 Siemens MAT 870022 U. S. Military USAF 461206 (material only for bond coat)
Amdry 997	Turbomeca LA 657 PF1 Ind. 0
SPM4-2667	Chromalloy C-77

3 Coating Information

3.1 Key Thermal Spray Coating Information

Please consult Oerlikon Metco Coatings Solutions Centers (CSC) when coating and application development support is required for NiCrAlY coatings. CSC has experience in optimizing spray parameters for specific customer needs. Types of support that CSC can provide include information on higher surface profile coatings, low oxide coatings, high density coatings, heat-treatment recommendations, material coverage, material deposition, and thickness limits.

3.2 Post-Coating Heat Treatment

Post-coat heat treatment of NiCrAlY coatings homogenizes the deposit as well diffusing the coating into the substrate, enhancing bond strength. Post-coat heat treatment also results in precipitation of intermetallic phases of Beta Ni-Al that act as reservoirs for the formation of thin, dense, protective alumina scales that enhances bonding between the top coat and the MCrAlY bond coat. In addition, the heat treatment relaxes the deposition stresses due to thermal spray processes.

The heat treatment procedure for a NiCrAlY coating depends on the substrate chosen and the OEM specification. If no heat treatment specification is defined, a diffusion heat treatment in a controlled atmosphere of 2 to 4 hours at 1080 to 1200 °C (1975 – 2200 °F) can be used as a starting point. A benefit of NiCrAlY coatings is their high percentage of aluminum content compared to that of the substrate material. Too high a concentration of aluminum in superalloy substrates results in brittle phases and reduced mechanical

strength. Since coatings are not structural by nature, they can have high levels of aluminum to promote Thermally Grown Oxide (TGO) development and maintenance of an aluminum reservoir in service.

Studies performed by Oerlikon Metco demonstrate that post-coat heat treatment in vacuum (0.5 mbar and 6.67 E-04 mbar) affects the characteristics of TGO (thermally grown oxides) and significantly improved TBC thermal cycling lifetime. The post-coat heat treatment in vacuum can generate a very thin, continuous and dense alumina layer with uniform thickness at the interface between the top coat and bond coat, which leads to a steady and uniform growth of alumina TGO thereafter when the TBC is exposed to a high temperature.

3.3 Coating Parameters

Please contact your Oerlikon Metco Account Representative for parameter availability. For specific coating application requirements, the services of Oerlikon Metco's Coating Solution Centers are available.

Recommended Spray Guns

Atmospheric Plasma	HVOF	ChamPro
Metco 9MBM	DiamondJet series	SimplexPro 03C
Metco F4MB-XL series	WokaStar series	
TriplexPro-210	WokaJet series	
SimplexPro series		

3.4 Typical Coating Results

Specification	Typical Data	
Recommended Spray Process	See Section 2.4	
Surface Roughness RA	As Sprayed	9 to 10 µm 350 to 400 µin
Macrohardness HRB	90 to 95	
Porosity (vol. %)	< 5	
Bond Strength	Grit Blasted	> 62 MPa > 9000 psi
	Unblasted	> 55 MPa > 8000 psi
Maximum Service Temperature	1050 °C 1920 °F	

Data provided is typical, but will vary significantly depending on the product chosen, the spray process, spray parameters and spray gun used

4 Commercial Information

4.1 Ordering Information and Availability

Product	Order No.	Package Size	Availability	Distribution
Amdry 962	1001052	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 9621	1019247	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 9624	1032598	5 lb (approx. 2.25 kg)	Special Order	Global
Amdry 9625	1001053	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 963	1001054	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 964	1001055	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 365-1	1001073	5 lb (approx. 2.25 kg)	Special Order	Global
Amdry 365-2	1001040	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 365-4	1077116	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 386	1001041	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 386-2	1068951	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 386-2.5	1063702	10 lb (approx. 4.5 kg)	Stock	Global
Amdry 386-3	1058241	10 lb (approx. 4.5 kg)	Stock	Global
Amdry 386-4	1058826	10 lb (approx. 4.5 kg)	Special Order	Global
Amdry 997	1001062	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
SPM4-2667	1038647	10 lb (approx. 4.5 kg)	Special Order	Global

4.2 Handling Recommendations

- Store in the original container in a dry location.
- Tumble contents gently prior to use to prevent segregation.
- Open containers should be stored in a drying oven to prevent moisture pickup.

4.3 Safety Recommendations

See the SDS (Safety Data Sheet) for the product of interest localized for the country where the material will be used. SDS are available from the Oerlikon web site at www.oerlikon.com/metco (Resources – Safety Data Sheets).

Product	SDS Index No.
Amdry 962	50-424
Amdry 9621	50-424
Amdry 9624	50-424
Amdry 9625	50-424
Amdry 963	50-794
Amdry 964	50-795
Amdry 365-1	50-781
Amdry 365-2	50-781
Amdry 365-4	50-781
Amdry 386	50-783
Amdry 386-2	50-783
Amdry 386-2.5	50-783
Amdry 386-3	50-783
Amdry 386-4	50-783
Amdry 997	50-797
SPM4-2667	50-783

Information is subject to change without prior notice.

DSM-0248.2 – NiCrAlY and NiCoCrAlY Powders
© 2020 Oerlikon Metco

oerlikon
metco

www.oerlikon.com/metco
info.metco@oerlikon.com

Ficha técnica polvo de proyección térmica: NiCrAl



Material Product Data Sheet
Nickel Chromium – Aluminum Thermal Spray Powders

Thermal Spray Powder Products:
Metco 443NS, Amdry 960, Amdry 510

1 Introduction

Metco™ 443NS and Amdry™ 960 are aluminum clad nickel chromium alloyed powders that undergo an exothermic reaction when sprayed. The reaction is vigorous enough to assure more consistent bonding to the substrate and better interparticle bonding than that obtained non-exothermic materials.

Plasma-sprayed Metco 443NS and Amdry 960 coatings are self-bonding and can be used for high temperatures oxidation and corrosion resistant coatings. They are recommended as a bond coat for ceramic top coats and for salvage and buildup of worn or mismachined parts made of nickel, nickel alloys or machinable corrosion-resistant steels.

Thermosprayed Metco 443NS and Amdry 960 coatings are not self-bonding. They should only be used on surfaces that have been properly prepared using a standard method of surface preparation. These coatings are recommended as abrasible coatings for high temperature performance in machine element clearance control applications and as a bond coat for ceramic top coats.

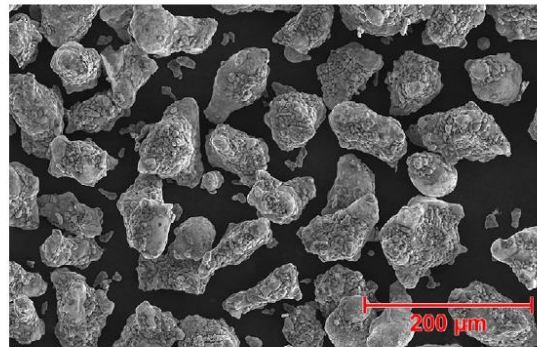
Amdry 510 is a gas atomized NiCrAl alloyed powder. Coatings sprayed with Amdry 510 have a long service life against spallation and exhibit superior resistance to oxidation and corrosive gas attack.

1.1 Typical Uses and Applications

- Bond coat for thermal barrier coatings in turbine engine components and heat treating fixtures.
- Abradable coatings for machine element clearance control and turbine engine components.
- Salvage and restoration of worn or mismachined nickel, nickel alloy or machinable corrosion-resistant steel substrates.

Quick Facts

Classification	Composite or alloy, nickel-based
Chemistry	NiCrAl
Manufacture	Mechanically clad or gas atomized
Morphology	Irregular or spheroidal
Apparent Density	1.4 – 4 g/cm ³
Purpose	Wear and corrosion protection
Service Temperature	≤ 980 °C (1800 °F)
Process	Atmospheric plasma spray, combustion powder Thermospray™ or HVOF



Morphology of Metco 443NS, a mechanically clad powder

2 Material Information

2.1 Chemical Composition

Product	Chemical Composition (nominal wt. %)				
	Ni	Cr	Al	Others (max)	Organics (max)
Metco 443NS	Bal.	15.5 – 21.5	4.0 – 8.0	7.0	4.0
Amdry 960	Bal.	16.0 – 21.0	4.5 – 7.0	7.0	4.0
Amdry 510	Bal.	19.0 – 25.0	8.0 – 12.0	2.0	–

2.2 Particle Size Distribution and Other Characteristics

Product	Nominal Particle Size Distribution (µm)	Morphology	Manufacturing Method
Metco 443NS	–125 +45	Irregular	Mechanically Clad
Amdry 960	–125 +45	Irregular	Mechanically Clad
Amdry 510	–44 +22	Spheroidal	Gas Atomized

Particle size equal to or above 45 µm determined by sieve analysis; below 45 µm by laser diffraction (Microtrac). Other particle size distributions are available on request.

2.3 Key Selection Criteria

- Choose the product that meets the required customer material specification
- Metco 443NS and Amdry 960 have coarse particle size distributions and can be applied using atmospheric plasma spray (APS) or combustion powder Thermospray™. APS coatings of these powders are self-bonding.
- Amdry 510 has a fine particle size distribution and can be applied using HVOF when low porosity and low oxide content are required in the coatings. Coatings sprayed with Amdry 510 provide better oxidation resistance, corrosion resistance and longer service life than Metco 443 and Amdry 960.

2.4 Related Products

- Coatings plasma-sprayed with nickel-chromium alloyed powder, such as Metco 43C-NS, Metco 43F-NS, and Metco 43VF-NS can also be used to resist oxidation and corrosive gases up to 980 °C (1800 °F). However, coatings of Metco 443 and Amdry 960 are self-bonding and have better oxidation resistance, can be applied thicker, have equivalent as-sprayed surface roughness as bond coats for ceramics and are more easily machined.
- Metco 450NS and Amdry 956 are mechanically clad composite materials of nickel and aluminum, exhibit an exothermic reaction during the spray process and self-bond

to steel substrates. They are often used for salvage and buildup. However, the service temperatures of these coatings are lower (max. 800 °C, 1475 °F) compared to those sprayed using the products in this data sheet.

- Metco 444 is a nickel, chromium, molybdenum, aluminum composite powder. It was especially developed to produce machinable “stainless” type coatings with low shrink, good wear and excellent corrosion resistance properties for hard bearing applications. Coatings of Metco 444 are self-bonding without thickness limits. However, the maximum service temperature of coatings of Metco 444 is 870 °C (1600 °F), lower than that of the plasma-sprayed Metco 443NS and Amdry 960 coatings.
- Metco 442 is also a self-bonding stainless composite powder that produces coatings having a high macro-hardness of 39 HRC as a result of precipitation hardening. However, the service temperature of coatings with Metco 442 is up to 760 °C (1400 °F).
- Metco 461NS is a patented, nickel chromium-aluminum-cobalt-yttria composite powder designed to produce self-bonding coatings that can be used for oxidation and corrosion resistant applications at temperatures up to 980 °C (1800 °F). The formation of Al₂O₃-Y₂O₃ during spraying improves high temperature cohesive strength within the coating and aids in applications where flexing is important.

2.5 Customer Specifications

Product	Customer Specification
Metco 443NS	Avio 4800M/12 Canada Pratt & Whitney CPW 369 CFM International CP 6006 Chromalloy BZ-003 Type 4 GE B50A890 GE B50TF119, Class A GKN Aerospace MTL 116 GKN Aerospace PM 819-47 Honeywell 91547-M3956 Honeywell EMS 57748, Type I, Class 2 Honeywell FP 5045, Type XVIII MTU MTS 1077 Pratt & Whitney PWA 1347 Rolls-Royce Corporation EMS 56772 Rolls-Royce OMAT 3/135 Rolls-Royce plc MSRR 9507/14 Rolls-Royce plc RRMS 40038 Snecma DMR 33.018
Amdry 960	CFM International CP 6006 GE B50A890 GE B50TF119, Class A GKN Aerospace PM 819-47 Honeywell 91547-M3956 Honeywell EMS 57748, Type I, Class 2, except paragraph 1.3.2 MTU MTL 116 Pratt & Whitney PWA 1347 Rolls-Royce OMAT 3/135 Rolls-Royce plc MSRR 9507/14 Rolls-Royce plc RRMS 40038 Snecma DMR 33.018

3 Coating Information

3.1 Key Thermal Spray Coating Information

Specification	Typical Data	
	Metco 443NS and Amdry 960	Amdry 510
Recommended Process	Atmospheric plasma spray or combustion powder Thermospray™	Atmospheric plasma spray or HVOF
Macrohardness	HRB	80 – 90
Microhardness	DPH300	200 – 260
Porosity	vol. %	< 5
Oxide Content	vol. %	1 – 20
Surface Roughness Ra		
as sprayed	µm	8.9 – 20.3
	µin	350 – 800
machined	µm	0.5 – 1.5
	µin	20 – 60
ground (60 grit SiC)	µm	5 – 20
	µin	0.1 – 0.5
Bond Strength *	MPa	51.7 – 68.9
	psi	7500 – 10000

Note: Data provided is typical and variability can be expected. Changes in spray process, equipment or parameters can significantly change coating results.

* Using FM 1000 Epoxy Tape

DSMTS-0091.5 – NiCrAl Powders

©2017 Oerlikon Metco

3

3.2 Coating Parameters

Please contact your Oerlikon Metco Account Representative for parameter availability. For specific coating application requirements, the services of Oerlikon Metco's Coating Solution Centers are available.

Recommended Spray Guns

Atmospheric Plasma	Combustion Powder	HVOF
Metco 9MB series	Metco 5P-II	DiamondJet series
Metco F4 series	Metco 6P-II series	WokaJet series
TriplexPro series		WokaStar series
SimplexPro series		

4 Commercial Information

4.1 Ordering Information and Availability

Product	Order No.	Package Size	Availability	Distribution
Metco 443NS	1000300	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
	1000596	25 lb (approx 11 kg)	Stock	Global
Amdry 960	1001051	5 lb (approx. 2.25 kg)	Stock	Global
Amdry 510	1002396	10 lb (approx. 4.5 kg)	Special Order	Global

4.2 Handling Recommendations

- Store in the original container in a dry location.
- Tumble contents gently prior to use to prevent segregation.
- Open containers should be stored in a drying oven to prevent moisture pickup.
- Remove desiccant prior to use, if applicable.

4.3 Safety Recommendations

See the SDS (Safety Data Sheet) in the localized version applicable to the country where the material will be used. SDS are available from the Oerlikon web site at www.oerlikon.com/metco (Resources – Safety Data Sheets).

Product	SDS No.
Metco 443NS	50-173
Amdry 960	50-173
Amdry 510	50-424

Information is subject to change without prior notice.

DSMTS-0091.5 – NiCrAl Powders
© 2017 Oerlikon Metco

oerlikon
metco

www.oerlikon.com/metco
info.metco@oerlikon.com