

Microestructura y oxidación cíclica en atmósferas con contenidos de oxígeno variables de un recubrimiento NiCrBSiFe proyectado térmicamente por plasma y HVOF*

V. Higuera-Hidalgo**, F.J. Belzunce-Varela*** y J. Riba-López***

Resumen

Se ha llevado a cabo un estudio experimental sobre la influencia del proceso de proyección en la microestructura, resistencia a la oxidación y adherencia de los recubrimientos NiCrBSiFe proyectados térmicamente por plasma y llama a alta velocidad (HVOF), para lo que se han realizado ensayos en dos ambientes diferentes: en una atmósfera convencional (21 % de O₂), a 800 y 1000 °C (1.073 y 1.273 K), respectivamente, y en un ambiente simulativo de una turbina de gas y del generador de vapor de una central eléctrica de ciclo combinado (10-11 % de O₂), a las mismas temperaturas. Se ha puesto de manifiesto que la microestructura, porosidad, contenido de óxidos y microdureza de estas capas varían significativamente con el sistema de proyección utilizado y que la microdureza de estas capas disminuye apreciablemente tras largos mantenimientos a alta temperatura (1.000 °C). También, la ganancia de peso por oxidación de los recubrimientos NiCrBSiFe y la adherencia entre la capa y el sustrato dependen de la morfología del recubrimiento aunque, en cualquier caso, la formación de óxidos protectores de silicio y cromo justifican el buen comportamiento observado, incluso a la temperatura más alta (1.000 °C).

Palabras clave

Recubrimientos. HVOF y proyección por plasma. Oxidación cíclica. Microestructura. Adherencia.

Microstructure and high temperature cyclic oxidation in atmospheres with variable oxygen contents of plasma and HVOF NiCrBSiFe sprayed coatings

Abstract

The influence of thermal spraying procedure (plasma and HVOF) on the microstructure, high temperature oxidation resistance and adherence of NiCrBSiFe coatings has been examined. Two different series of oxidation tests have been carried out, in air (21% oxygen) at 800 and 1,000 °C (1,073 y 1,273 K) and in a simulated gas turbine environment (10% oxygen) representative of a combined-cycle power generation plant, at the same temperatures. Coating microstructure, porosity, oxide content and microhardness are highly dependent on the spraying procedure and coating hardness also significantly decreases after long maintenances at high temperature (1,000 °C). Finally, the oxidation weight gain and the adherence of NiCrBSiFe coatings are also dependent on the morphology of the coating but, nevertheless, the oxidation behaviour of these coatings was very good as protective chromium and silicon oxides were always formed.

Keywords

Coatings. HVOF and plasma spraying. Cyclic oxidation. Microstructure. Adherence.

* Trabajo recibido el día 14 de marzo de 2006 y aceptado en sus forma final el día 27 de junio de 2006.

** Universidad de Oviedo, Dpto. Construcción e Ingeniería de la Fabricación. Campus Universitario, 33203 Gijón, Asturias, España. E. mail: vhiguera@uniovi.es, belzunce@uniovi.es, jriba@uniovi.es

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

1. INTRODUCCIÓN

A causa de las severas condiciones de operación de los materiales en una planta energética de potencia clásica, quemando carbón pulverizado o en un ciclo combinado e incluso en los sistemas de escape, asientos y válvulas de los motores alternativos de combustión interna, deben elegirse éstos de forma que garanticen la fiabilidad de los correspondientes procesos. Así, en los recalentadores de las calderas, tanto de una planta convencional como de ciclo combinado, la temperatura de entrada de los gases se sitúa en el entorno de los 700 °C y se utilizan aceros aleados al *Cr-Mo* e inoxidable austeníticos, como el AISI 304 o incluso el AISI 310 en las regiones más calientes; mientras que en el caso de los motores alternativos las temperaturas son del orden de los 500 °C, pero la presencia de productos como los óxidos de vanadio y sodio incrementa notablemente su corrosividad. Bajo estas condiciones tan extremas, el metal estructural que constituye estos elementos se oxida de forma muy severa, por lo que es muy importante analizar estos fenómenos a fin de alargar la vida del material y mejorar la fiabilidad del proceso mediante un mantenimiento predictivo que evite paradas no programadas por fallo de los componentes, lo que conllevaría altísimos costes. De este modo, con el fin de conocer la vida útil de cualquier componente que deba trabajar a alta temperatura en ambientes oxidantes-corrosivos, es preciso determinar, con la mayor precisión, la estabilidad a largo plazo de los materiales utilizados y la cinética de aquellos procesos en situaciones similares a las de su servicio. De cualquier manera, es bien sabido que la mejor y más práctica forma de aumentar la resistencia a la oxidación de las aleaciones de base hierro consiste en la aleación con cromo, ya que este elemento se oxida selectivamente para formar una capa protectora (adherente, continua y compacta) de Cr_2O_3 [1 y 2].

Por otro lado, el uso de recubrimientos protectores y, más concretamente, los procesos de aplicación basados en la proyección térmica son cada día más utilizados industrialmente, aunque el desarro-

llo de elementos protectores frente a los mecanismos de desgaste imperantes en multitud de instalaciones que trabajan en ambientes muy exigentes mediante el empleo de técnicas de deposición de materiales por proyección térmica, requiere un profundo conocimiento de las características de estos productos y un amplio estudio de su comportamiento cuando son sometidos a condiciones de servicio muy severas [3].

La finalidad del presente trabajo es analizar la influencia que tiene el tipo de proyección térmica empleado sobre la microestructura y propiedades de un recubrimiento tipo NiCrBSiFe y sobre su comportamiento frente a la oxidación cíclica, utilizando para ello las técnicas de proyección por plasma y llama de alta velocidad, HVOF.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

En el presente trabajo se empleó como material de sustrato el acero inoxidable austenítico AISI 310 (25 % Cr-19 % Ni). Todas las probetas empleadas fueron realizadas a partir de perfiles calibrados de acuerdo a la norma ASTM C633 [4]. Como material de recubrimiento se utilizaron polvos de la aleación NiCrBSiFe, cuya composición química y granulometría se recogen en la tabla I y figura 1. Estas granulometrías eran, en cada caso, las más adecuadas a cada uno de los sistemas de proyección.

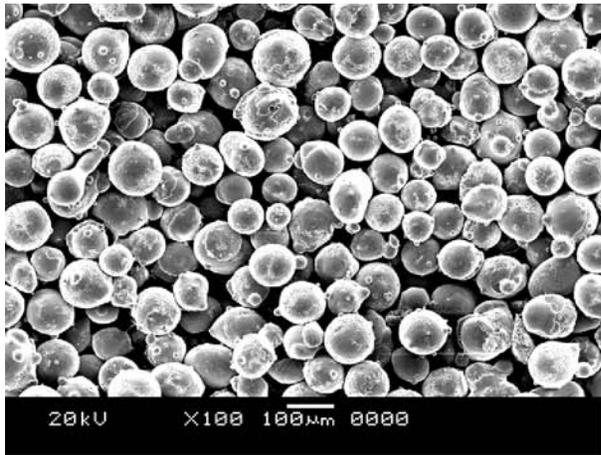
2.2. Proyección térmica

Antes de proceder a la proyección térmica del recubrimiento, los sustratos fueron granallados conforme a los procedimientos descritos en la tabla II, donde se muestran también los valores de rugosidad media (R_a) obtenidos en cada caso después del proceso de preparación superficial. Los parámetros de proyección empleados se exponen en la tabla III.

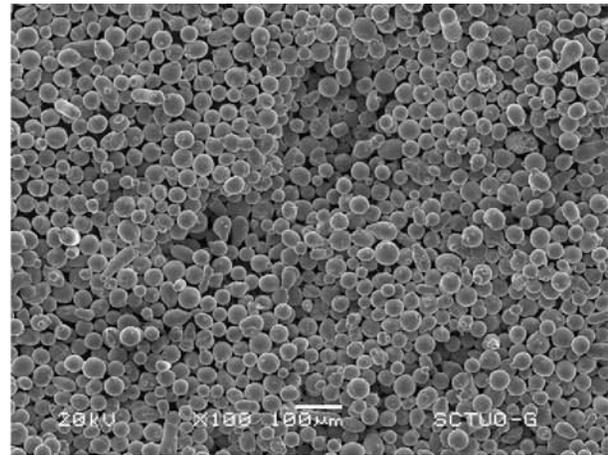
Tabla I. Composición química del material NiCrBSiFe

Table I. Composition of coating material NiCrBSiFe

Composición Química	%Ni	%Cr	%B	%Si	%Fe	%C
Proyección Plasma						
Granulometría 44-105 µm	69,0	17,7	3,7	4,3	4,2	0,9
Proyección ^a HVOF						
Granulometría 16-44 µm	68,6	18,0	3,7	4,5	4,2	0,9
aHVOF-High velocity oxyfuel						



a) Granulometría 44-105 µm (plasma)



b) Granulometría 16-44 µm (HVOF)

Figura 1. Morfología de la aleación NiCrBSiFe empleada en las proyecciones.

Figure 1. Morphology of NiCrBSiFe powders.

Tabla II. Preparación superficial mediante granallado

Table II. Grit blasting procedures

Granallado Abrasivo	Plasma Acero angular	HVOF Alúmina
Presión aire (MPa)	0,7-1	0,55
Rugosidad, Ra (µm)	11,7	5,4

La diferencia entre los dos sistemas de proyección térmica utilizados en este trabajo se basa en la fuente energizante utilizada y el tipo de pistola empleado [5].

La característica fundamental de un proceso de proyección térmica por arco plasma, APS (Atmospheric Plasma Spraying), es conseguir a través de un arco eléctrico de elevada energía, disociar e ionizar un gas, generalmente inerte, para formar el estado plasma, caracterizado por alcanzar velocidades de proyección del orden de 600 m/s y temperaturas de 10.000 K. El material que se proyecta se incorpora a este chorro, donde se calienta y se acelera hasta su impacto con la superficie del sustrato que se desea recubrir [6]. En lo que se refiere a un proceso de Llama a Elevada Velocidad, HVOF (High Velocity Oxy Fuel), la elevada energía característica del proceso se consigue en una combustión controlada en la que se obtiene un

Tabla III. Parámetros más significativos de la proyección térmica efectuada

Table III. Thermal spraying parameters

Recubrimiento:	Plasma	HVOF
Aleación micropulverizada Granulometría (µm)	NiCrBSiFe 44-105	NiCrBSiFe 16-44
Proyección térmica:		
Espesor recubrimiento (µm)	487±43	367±12
Potencia arco	400A/70-80V	—
Gas de transporte	Nitrógeno	Nitrógeno
Distancia proyección (mm)	125	250
Gas plasmógeno y presión (MPa)	N2/H2 - 0.34	—
Combustible	—	Propileno
Flujo combustible (lpm)	—	89
Flujo oxígeno (lpm)	—	139
Flujo aire comprimido (lpm)	—	384

flujo de gases de postcombustión a una temperatura de 3.400 K y velocidades de las partículas del material que se proyecta superiores a los a 700 m/s [7].

2.3. Ensayos

El espesor del recubrimiento, la microestructura, porosidad y contenido de óxidos, se determinaron empleando técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido. La porosidad y la fracción volumétrica de óxidos fueron evaluados de acuerdo a la norma ASTM E562 [8]. Para la determinación de la microdureza Vickers se empleó una carga de 200 g.

Previamente a los ensayos de oxidación cíclica y con las probetas en estado bruto de proyección, las superficies de éstas fueron sometidas a un lijado con papel de grano 600.

Los ensayos de oxidación cíclica a 800 °C (1.073K) y 1.000 °C (1.273K) se realizaron en un horno metalúrgico en atmósfera normal (21% de oxígeno libre) y en un combustor experimental de 300 kW de potencia [9] patentado por el equipo investigador (Patente: ES 2 191 504 B1), empleando propano como combustible. La composición de los gases de combustión se mantuvo durante todo el ensayo con un contenido en oxígeno libre del 10 % y 0 ppm. de CO. Cada ciclo de oxidación realizado en el citado combustor consistió en un calentamiento hasta 800 °C (1.073K) ó 1.000 °C (1.273K), temperatura que se mantuvo durante cuatro horas, seguido de un período de enfriamiento, hasta alcanzar los 100 °C. Se llevaron a cabo un total de 10 ciclos idénticos (40 h). La duración del mantenimiento a alta temperatura en el horno metalúrgico fue de 8 h y se llevaron a cabo 20 ciclos hasta completar 160 h de ensayo.

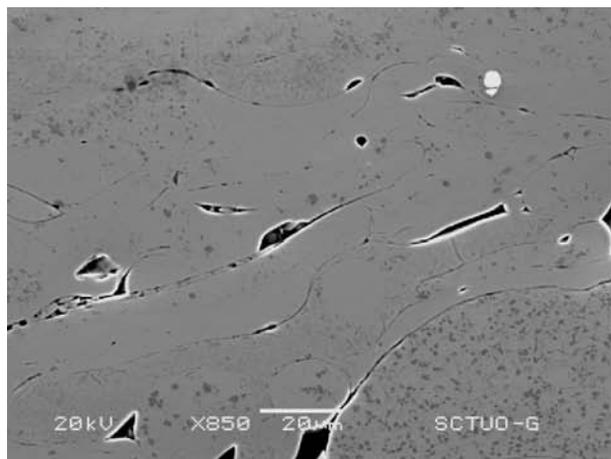
Los ensayos de adherencia fueron realizados de acuerdo con la norma ASTM C 633 [7] y tras estos ensayos las probetas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido para identificar los micromecanismos de fallo operativos.

3. RESULTADOS

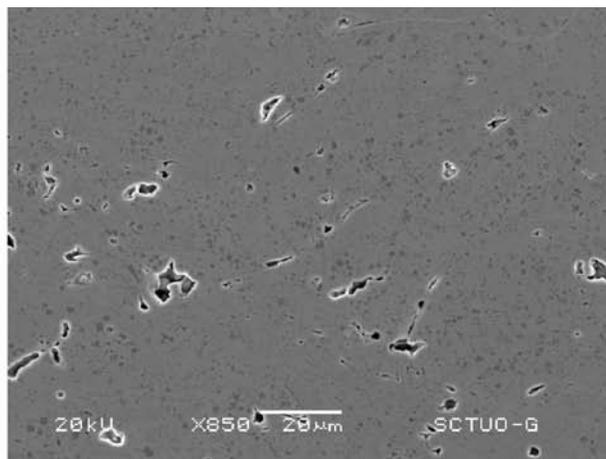
3.1. Microestructura y microdureza de los recubrimientos

La figura 2 muestra la microestructura general de las capas proyectadas por plasma y HVOF. Debe destacarse la mayor densidad de capa obtenida, así como la ausencia de óxidos, en los recubrimientos realizados mediante HVOF, en relación al recubrimiento proyectado por plasma, lo que se puede justificar en virtud de la menor temperatura y mayor velocidad de impacto de las partículas contra el sustrato típicos de aquél proceso de proyección.

Los procesos previos de acondicionamiento superficial como el granallado, afectan a la microdureza de la zona tratada. Se produce una deformación plástica en frío que se manifiesta en un significativo incremento de la dureza del sustrato. La proyección posterior afecta de nuevo a la microdureza superficial del sustrato receptor (AISI 310), aumentándola de forma considerable, especialmente en el caso de la proyección por HVOF (415 HV, de acuerdo con la figura 3), alcanzando dicho endurecimiento hasta una profundidad de unos 300 μ m. La proyección por plasma provoca un endurecimiento algo menor, alcanzando ahora un valor máximo de 370 HV, aunque la distancia afectada resulta algo mayor en virtud del granallado previo realizado.



a) Proyección plasma



b) Proyección HVOF

Figura 2. Microestructura de los recubrimientos NiCrBSiFe.

Figure 2. Microstructure of NiCrBSiFe coatings.

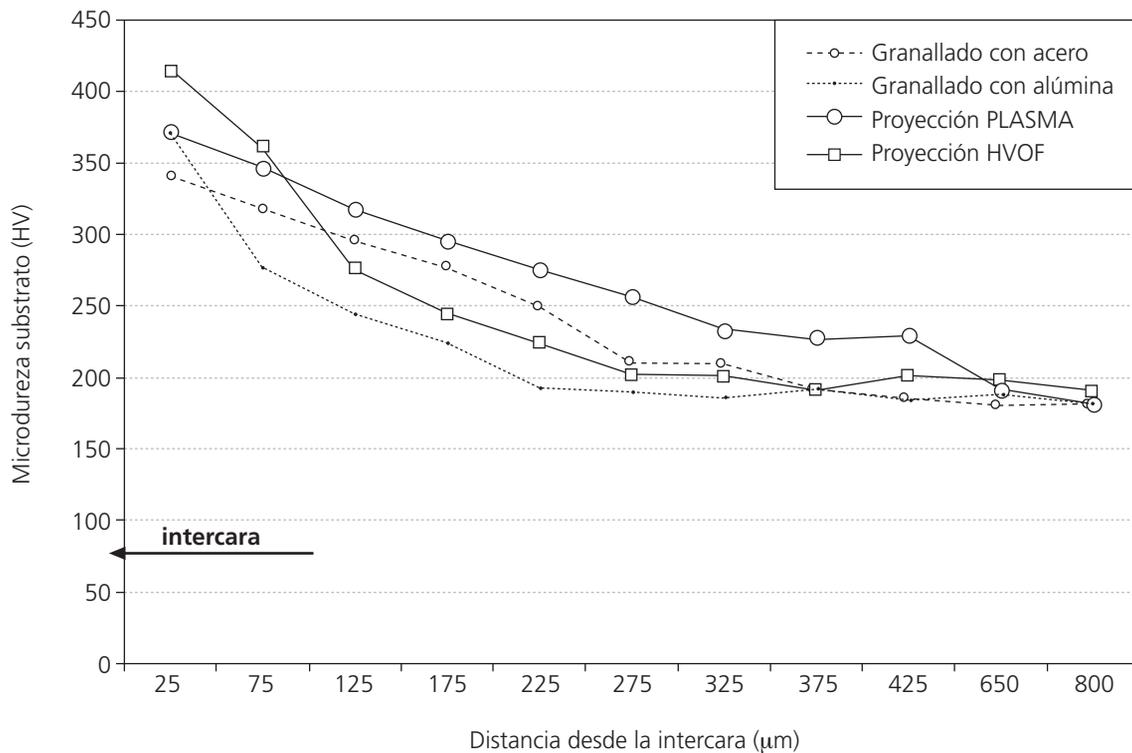


Figura 3. Variación de la microdureza de los sustratos AISI 310 recubiertos por proyección térmica de polvos NiCrBSiFe (distancias medidas desde la intercara sustrato-capas).

Figure 3. As-sprayed substrate microhardness profiles (distances are measured from the coating-substrate interface).

El tipo de técnica de proyección empleada influye en la microestructura de las capas. Las capas HVOF se caracterizan por poseer una menor porosi-

dad que las capas proyectadas por plasma y la práctica ausencia de óxidos, tal y como se refleja en la tabla IV.

Tabla IV. Porosidad y fracción volumétrica de óxidos de las capas

Table IV. Coating porosity and volume fraction of oxides.

Recubrimiento: NiCrBSiFe	Plasma	HVOF
Porosidad Vv % en sección transversal	5,9±0,9	3,3±0,6
Porosidad Vv % en sección superficial	4,8±1,6	2,2±0,5
Óxidos Vv % en sección transversal	1,4±0,6	≈0
Óxidos Vv % en sección superficial	0,7±0,4	≈0

Tabla V. Microdureza de las capas

Table V. Coatings microhardness

Recubrimiento: NiCrBSiFe	Plasma	HVOF
Microdureza, tras proyección HV	659±59	774±45
Microdureza, tras 160 h. a 800°C	571	588
Microdureza tras 160 h. a 1000°C	292	232

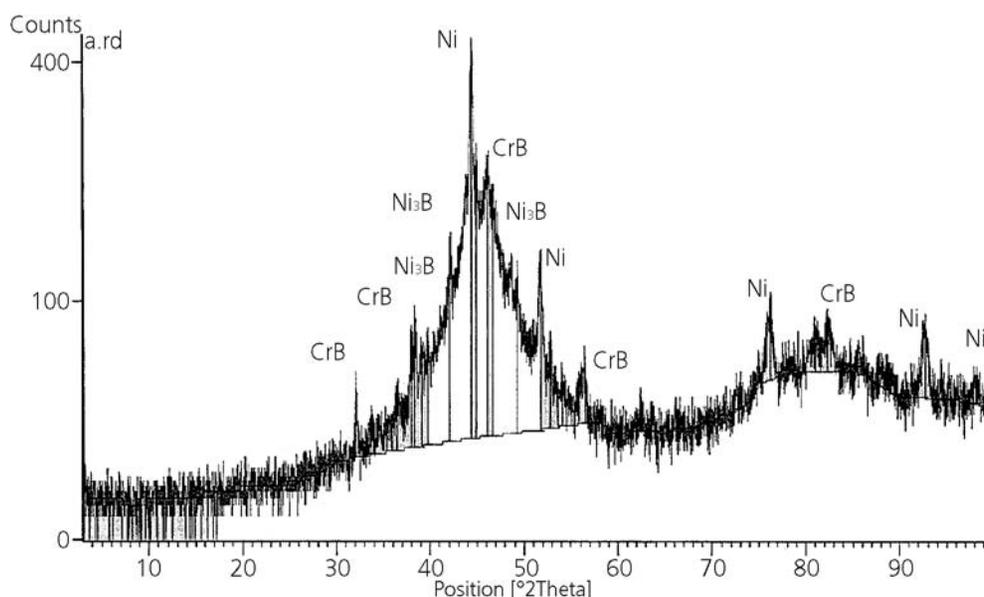


Figura 4. Difractograma de rayos X de la capa de NiCrBSiFe proyectada mediante plasma.

Figure 4. X-ray diffraction pattern of thermal-sprayed NiCrBSiFe coating.

En la tabla V se exponen las microdurezas de las capas NiCrBSiFe, justo tras la proyección y también tras permanencias de 160 h a 800 y 1.000 °C. Tras la

proyección, las capas de NiCrBSiFe tienen una dureza muy alta, ya que en virtud de su composición química (especialmente debido a la presencia de silicio y

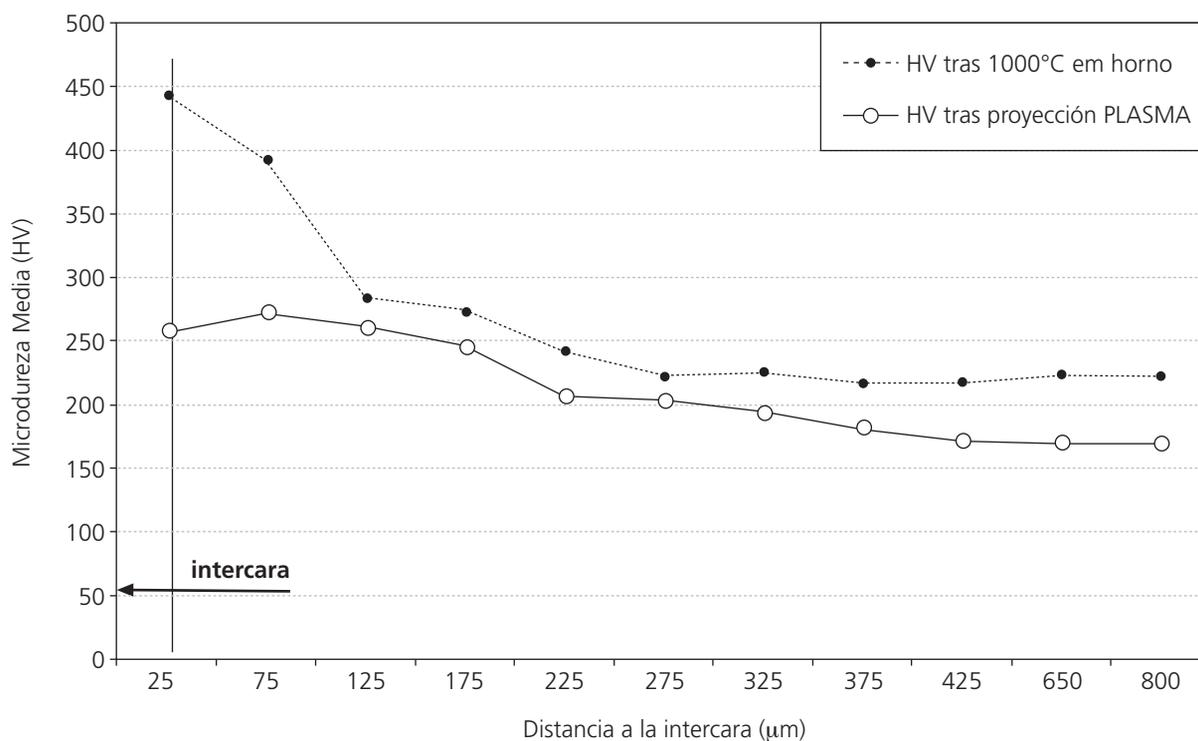


Figura 5. Recristalización del sustrato 310 deformado en frío tras permanecer 160 h a 1.000 °C (distancias medidas desde la intercara sustrato-capa).

Figure 5. Recrystallization of cold strained substrate after 160 h. of maintenance at 1,000 °C (distances are measured from the coating-substrate interface).

Tabla VI. Ecuaciones de ajuste de los resultados de los ensayos de oxidación cíclica al aire (21 % oxígeno) del recubrimiento NiCrBSiFe proyectado por plasma y HVOF a 800 y 1.000 °C.

Table VI. Regresion equations of the cyclic oxidation results in air (21 % oxygen) of plasma and HVOF projected NiCrBSiFe coatings at 800 and 1 000 °C

Material/Temperatura	Ecuación de ajuste	R ²
NiCrBSiFe-PLASMA 800°C	$y=3,958\ln(x)+4,9426$ (1)	0,9692
NiCrBSiFe-PLASMA 1.000°C	$y=-0,0028x^2+0,9826x+26,419$ (2)	0,9925
NiCrBSiFe-HVOF 800°C	$y=1,9761\ln(x)+8,6811$ (3)	0,949
NiCrBSiFe-HVOF 1.000°C	$y=-0,0038x^2+0,9473x+18,771$ (4)	0,915

boro) y la alta velocidad de enfriamiento, se genera un producto parcialmente amorfo o nanocristalino [10 y 11]. La figura 4 muestra el difractograma obtenido con uno de estos productos, caracterizado por picos anchos de la solución sólida rica en níquel junto con la presencia de otros picos menores correspondientes a los compuestos Ni₃B y CrB [12-14]. Por otro lado, la capa proyectada por HVOF muestra una dureza superior, que se puede justificar en virtud de la mayor velocidad de impacto y la menor temperatura de las partículas en el momento del impacto contra el sustrato en comparación con la proyección

por plasma. Por otro lado, después de un largo mantenimiento a 800 °C, solo se observa una leve disminución de dureza mientras que, a 1.000 °C, el proceso de cristalización ya se completa en ambos productos y la dureza de las capas desciende considerablemente. La dureza final del recubrimiento proyectado por plasma, tras su cristalización completa (mantenimiento a 1.000 °C), es algo mayor que en el caso de la proyección por HVOF, lo que se puede justificar porque la mayor porosidad de estos recubrimientos (véase la tabla IV) permite la entrada de oxígeno para formar una cierta cantidad de óxidos internos.

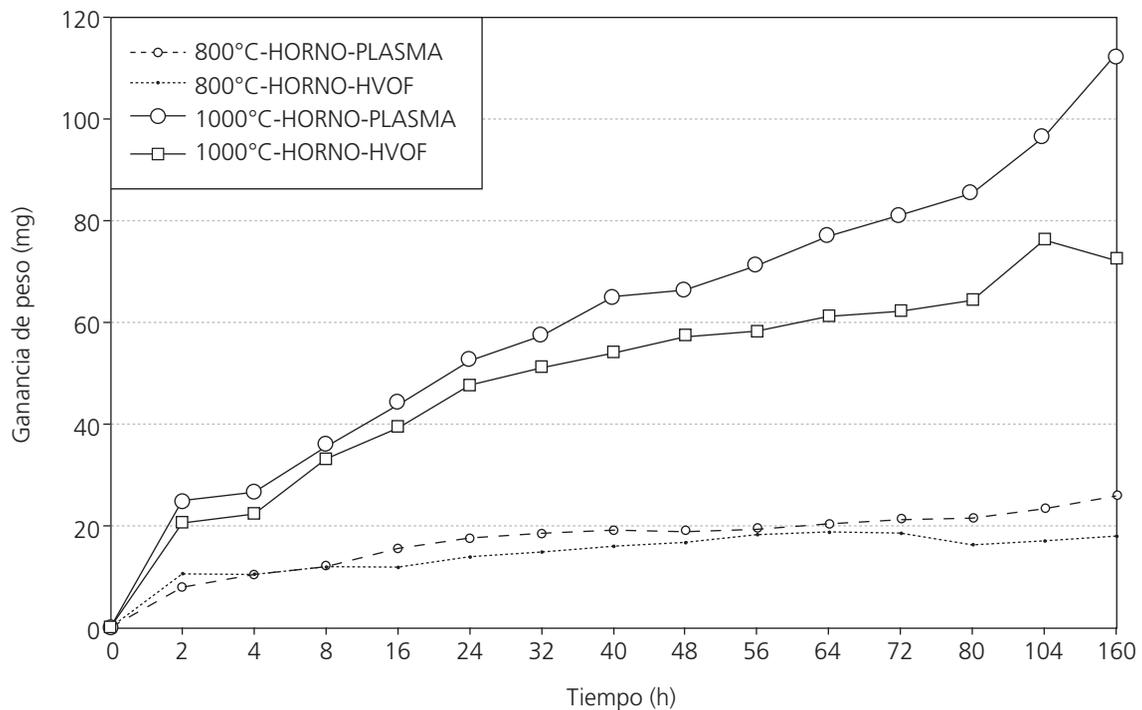


Figura 6. Ganancia de peso debida a la oxidación de los recubrimientos de NiCrBSiFe a 800 y 1.000 °C al aire (21 % de oxígeno).

Figure 6. Oxidation weight gain of NiCrBSiFe coatings in air at 800 and 1,000 °C (21% oxygen).

Tabla VII. Ecuaciones de ajuste de los resultados de oxidación cíclica del recubrimiento NiCrBSiFe proyectado por plasma y HVOF a 800 y 1,000 °C en atmósferas con 10 % de oxígeno.

Table VII. Regression equations of the cyclic oxidation results in 10 % oxygen atmospheres of plasma and HVOF projected NiCrBSiFe coatings at 800 and 1,000 °C

Material/Temperatura	Ecuación de ajuste	R ²
NiCrBSiFe-PLASMA 800°C	$y=0,7773\ln(x)+5,6413$ (7)	0,93
NiCrBSiFe-PLASMA 1.000°C	$y=2,71\ln(x)+17,05$ (8)	0,939
NiCrBSiFe-HVOF 800°C	$y=0,5747\ln(x)+2,7726$ (9)	0,9
NiCrBSiFe-HVOF 1.000°C	$y=3,5274\ln(x)+7,104$ (10)	0,956

Además, después de las permanencias a 1.000 °C se ha observado igualmente la recristalización del sustrato, que había sido endurecido por el granallado y la proyección térmica, como se pone de manifiesto en la figura 5.

3.2. Oxidación cíclica al aire

La figura 6 muestra la ganancia de peso experimentada por los recubrimientos NiCrBSiFe en los ensayos de oxidación cíclica al aire realizados a las dos temperaturas indicadas. Lógicamente, la oxidación es apreciablemente mayor a 1.000 °C y, a ambas temperaturas, se observa un ritmo de oxidación inferior en el caso de los recubrimientos proyectados por HVOF, lo que sin duda está relacionado con la menor porosidad de estas capas, ya que el oxígeno se introduce a través de la porosidad abierta de las capas para generar capas de óxido protectoras. Los ajustes de tipo parabólico (1.000 °C) y logarítmico (800 °C) realizados sobre estas curvas nos permiten asegurar el carácter protector de las capas de óxido formadas sobre estos recubrimientos.

La figura 7 corresponde a una micrografía de la superficie de uno de estos recubrimientos tras oxidación cíclica, obtenida utilizando el microscopio electrónico de barrido. El espectro, que también se adjunta, refleja que se trata de óxidos mayoritariamente de silicio y cromo. Con los dos tipos de proyección se obtuvieron análogos resultados.

3.3. Oxidación cíclica en contacto con gases de post-combustión con contenidos del 10 % de oxígeno libre

La figura 8 muestra ahora la ganancia de peso que experimentan los recubrimientos proyectados de

NiCrBSiFe en su exposición a 800 y 1.000 °C en un ambiente que reproduce el existente en el interior de una turbina de gas y generador de vapor operando en un ciclo combinado (10 % de oxígeno libre). A 800 °C, apenas se observa oxidación mientras que, a 1.000 °C, se constata, de nuevo, el mejor comportamiento de los recubrimientos obtenidos por HVOF en virtud de las mismas razones ya comentadas. Por otro lado, se han obtenido, ahora, leyes de ajuste de tipo logarítmico, que confirman el carácter protector de los óxidos que se forman sobre estos recubrimientos en las condiciones de ensayo utilizadas. El examen realizado sobre los óxidos superficiales con la microsonda electrónica ha mostrado que, igual que ocurría en los ensayos al aire, se han encontrado siempre óxidos mixtos de cromo y silicio.

Finalmente, en la figura 9 se comparan los resultados de oxidación cíclica obtenidos con los dos recubrimientos en las dos series de ensayos efectuados a 1.000 °C: tal y como cabía esperar, la oxidación disminuye ligeramente en el caso de los ensayos realizados en el ambiente simulativo de las condiciones de trabajo de una turbina de gas/generador de vapor de una central de ciclo combinado, en virtud del menor contenido de oxígeno libre existente en estas instalaciones (10-11 % frente a 21 %).

3.4. Adherencia

El procedimiento de proyección afecta, también, significativamente al valor de la adherencia sustrato-recubrimiento ya que inmediatamente después de la proyección se han obtenido valores medios en torno a 52 MPa para la proyección HVOF y 22 MPa en el caso de la proyección por plasma (véase la figura 10). Estos valores se mantienen después de efectua-

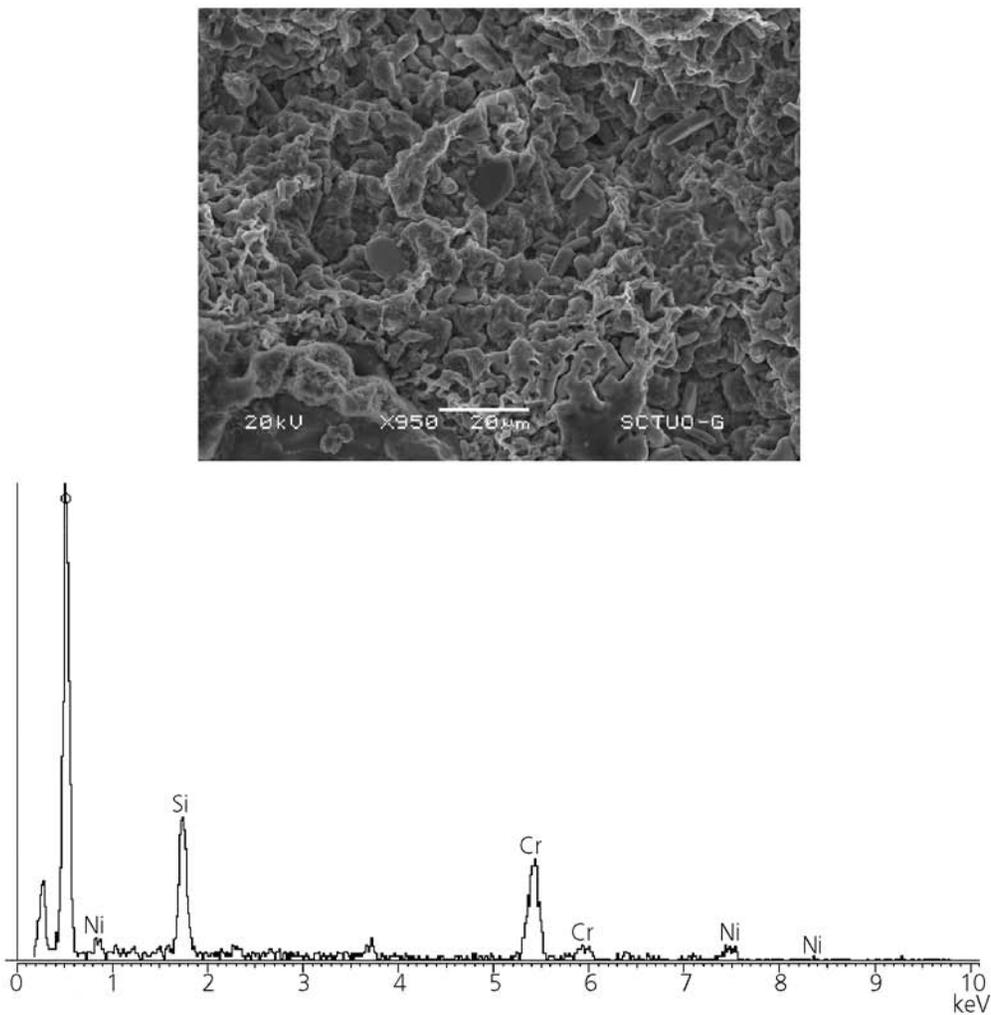


Figura 7. Oxidos superficiales de silicio y cromo formados en la superficie del recubrimiento NiCrBSiFe proyectado por plasma tras oxidación cíclica al aire a 1.000°C durante 160 h.

Figure 7. Silicon and chromium oxides on the surface of plasma-sprayed NiCrBSiFe after 160 h. of air oxidation at 1,000 °C.

dos los ensayos cíclicos en el combuster a 800 °C y al aire a 800 y 1.000 °C y solamente descienden significativamente después de los ensayos cíclicos a 1.000 °C realizados en el combuster experimental, obteniéndose valores de 8 y 18 MPa respectivamente para los recubrimientos proyectados por plasma y HVOF. Este descenso está, sin duda, motivado por la relativamente alta velocidad de enfriamiento utilizada en estos ensayos, en los que la velocidad de enfriamiento entre 900 y 500 °C fué de 10 °C/min, mientras que la velocidad de enfriamiento en los ensayos realizados al aire era aproximadamente diez veces menor. De cualquier manera, se ha observado siempre una rotura a través del material de la capa de tipo cohesivo.

En el caso de la proyección por plasma, la presencia de finas láminas oxidadas junto a la porosidad típica de este tipo de recubrimientos (véase la figura

2a) originan superficies débiles que favorecen la fractura de la capa, tal y como se pone claramente de manifiesto en la figura 11, lo que supone una fuerte disminución de la adherencia en relación a la proyección HVOF.

4. CONCLUSIONES

La microestructura de los recubrimientos NiCrBSiFe depende de la técnica de proyección utilizada: la proyección por plasma da lugar a un recubrimiento con una mayor porosidad y fracción de óxidos que la proyección HVOF, mientras que este procedimiento permite conseguir una capa con una dureza ligeramente superior. La dureza de estos recubrimientos disminuye solo ligeramente tras mantenimientos prolongados a 800 °C, mientras que ya a partir de 1.000 °C se observa un descenso muy acusado de

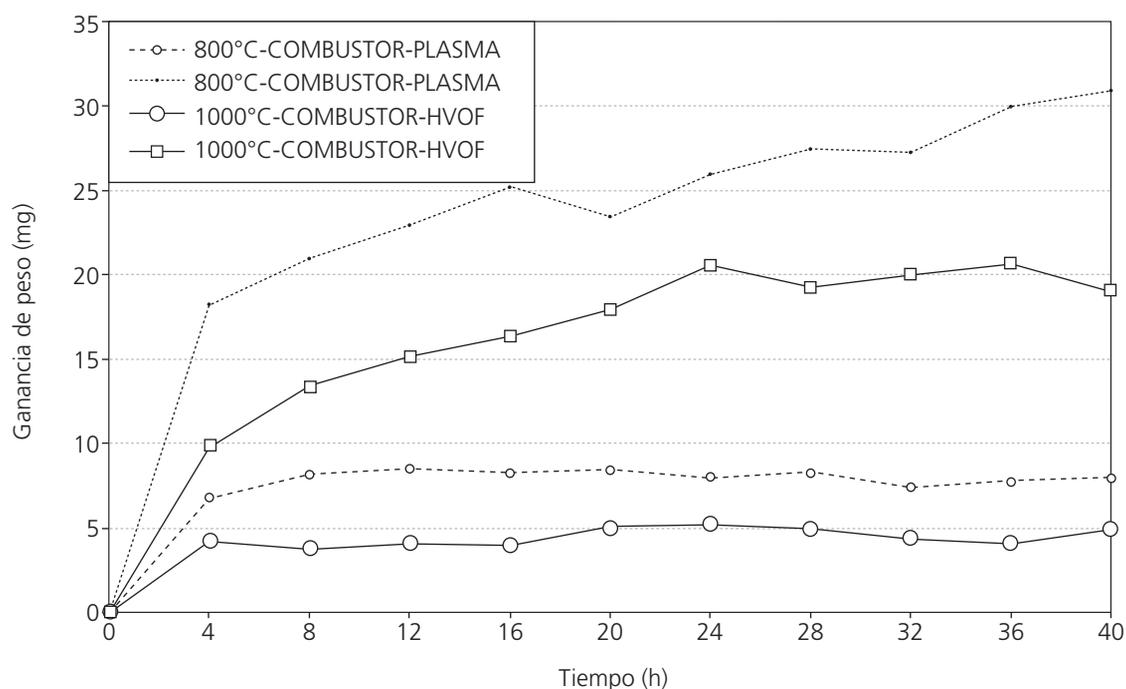


Figura 8. Ganancia de peso debida a la oxidación de los recubrimientos de NiCrBSiFe a 800 y 1.000°C en combustor experimental (10 % de oxígeno libre).

Figure 8. Oxidation weight gain of NiCrBSiFe coatings at 800 and 1,000°C in a postcombustion atmosphere (10% of free oxygen).

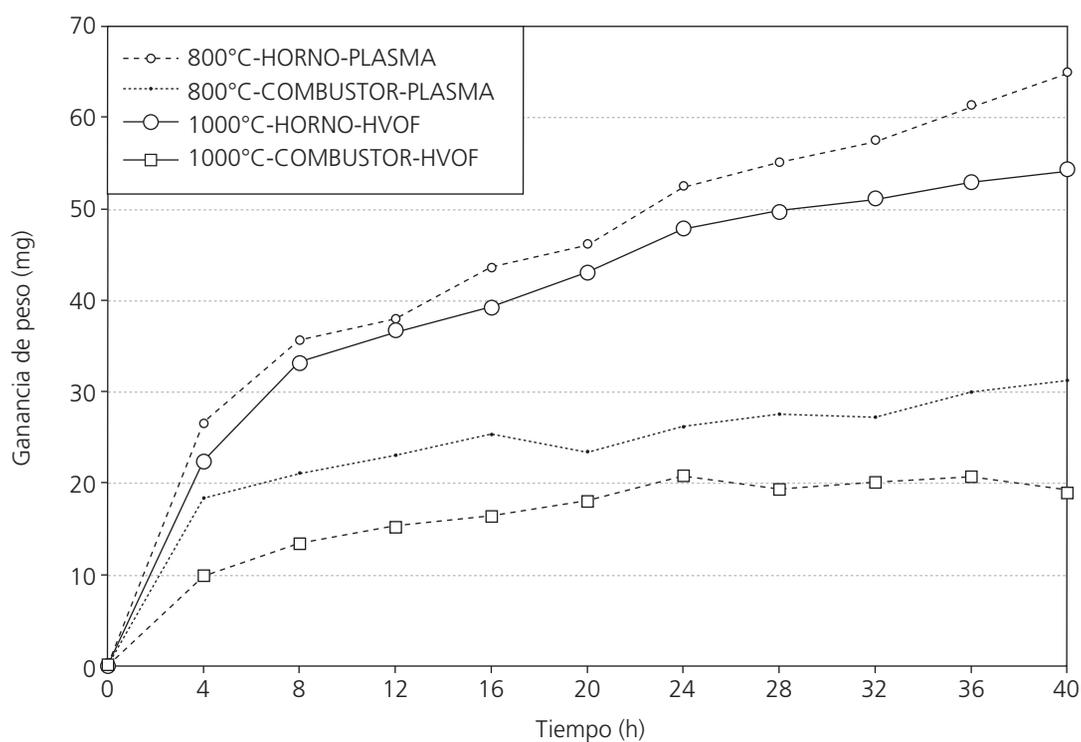


Figura 9. Ganancia de peso de los recubrimientos NiCrBSiFe a 1.000 °C en horno (21 % de O₂ libre) y combustor experimental (10% de oxígeno libre).

Figure 9. Oxidation weight gain comparison of NiCrBSiFe coatings in tests performed at 1,000 °C in air (21 % of oxygen) and in a postcombustion atmosphere with 10% of free oxygen.

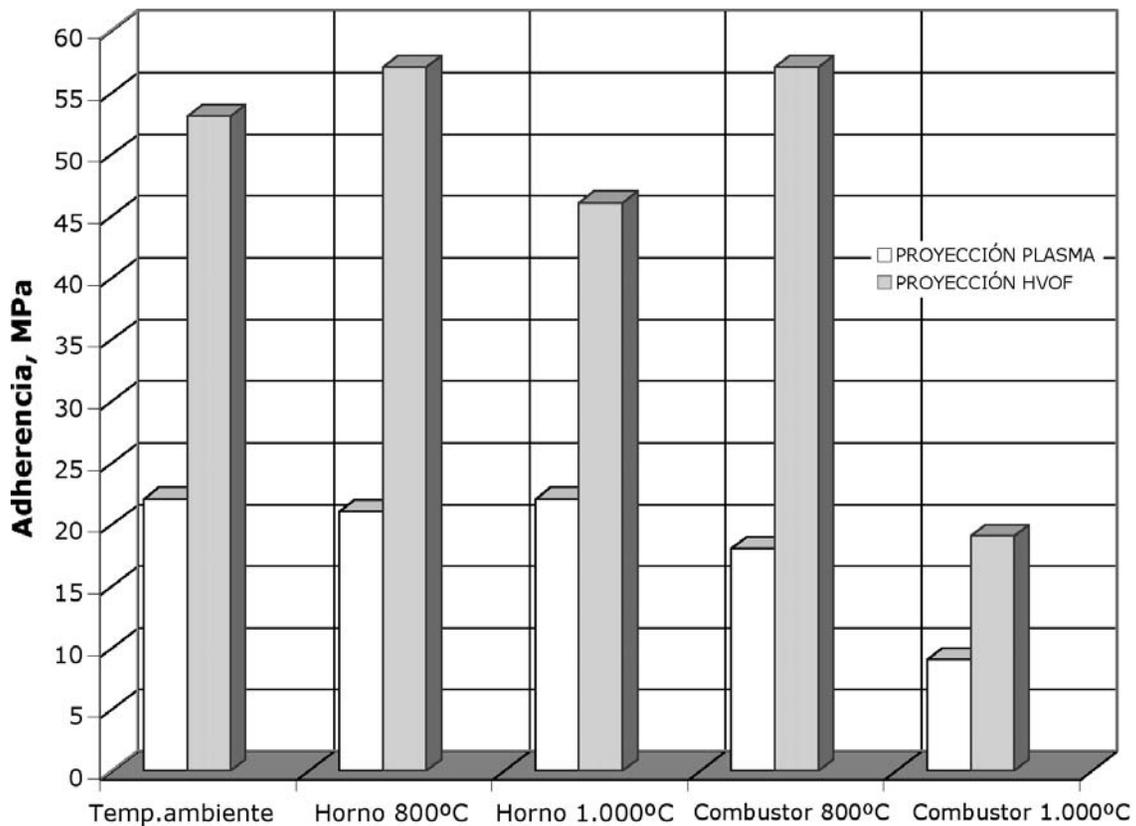


Figura 10. Valores medios de adherencia de las capas NiCrBSiFe proyectadas por plasma y HVOF directamente tras la proyección y después de los ensayos de oxidación cíclica.

Figure 10. Mean adherence values of NiCrBSiFe coatings in the as sprayed condition and after different cyclic oxidation tests.

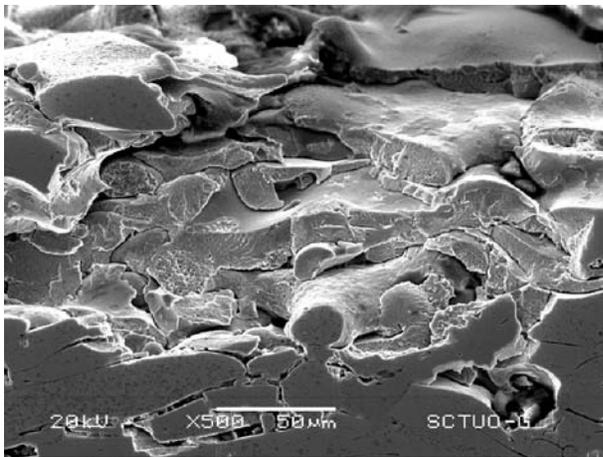


Figura 11. Fractura cohesiva de las capas NiCrBSiFe proyectadas por plasma.

Figure 11. Cohesive fracture of plasma-sprayed NiCrBSiFe coating.

la dureza de estas capas en virtud de su completa cristalización.

Tanto las capas proyectadas mediante plasma, como mediante HVOF, han mostrado un buen compor-

tamiento frente a la oxidación a 800 y 1.000 °C al aire y en atmósferas con 10 % de oxígeno libre, aunque en todos los casos fueron las capas proyectadas mediante HVOF las que dieron lugar a una oxidación ligeramente inferior, que se ha justificado en virtud de su mayor compacidad. Los óxidos superficiales formados en todos los casos fueron sílice y óxido de cromo, que tienen un carácter marcadamente protector.

El proceso de proyección también influyó notablemente en la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento. A este respecto, la proyección por plasma se caracteriza por generar unos óxidos laminares que actúan como superficies débiles que favorecen la rotura de la capa bajo cargas no muy altas. Por otro lado, la adherencia original de las capas se mantiene mientras no se sometan a velocidades de calentamiento/enfriamiento excesivas en el curso de los ciclos térmicos, en cuyo caso se ha constatado una fuerte pérdida de adherencia.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Principado de Asturias dentro del marco del Plan de Investigación

y Desarrollo Tecnológico e Innovación 2001-2004, a través de la FICYT (Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología) y la empresa Hidroeléctrica del Cantábrico. Proyecto número PC-CIS01-10.

REFERENCIAS

- [1] C.M., ABREU, M.J., CRISTÓBAL, X.R., NOVOA, G. PENA Y M.C. PÉREZ, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 224-229.
- [2] G.DI CAPRIO, *Los aceros inoxidables*, Edit. Grupinox, Barcelona, España, 1999, pp. 62-92 y 156-160.
- [3] V. HIGUERA, F.J. BELZUNCE Y S. POVEDA, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 347- 351.
- [4] ASTM C 633, *ASTM Standards* (1979, reapproved 1999), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- [5] S. GRAINGER Y J. BLUNT, *Engineering Coatings*, Abington Publishings, UK, 1998, pp. 119.
- [6] R.C. TUCKER, *Surface Engineering*, Vol. 5, ASM Handbook ASM Int., USA, 1994, pp. 497.
- [7] J.M. GUILLENAMY, S. ARMADA Y J.M. MIGUEL, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001)161-165.
- [8] ASTM E 562, *ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1976.
- [9] V. HIGUERA, F.J. BELZUNCE Y J. RIBA, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 204-211.
- [10] J.M. GUILLEMANY, J. NIN, C. LORENZANA, J.M. MIGUEL Y J.R. MIGUEL, *Bol.Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 43 (2004) 483-487.
- [11] M.P. PLANCHE, H. LIAO, B. NORMAND Y C. CODDET, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2005) 2.465-2.473.
- [12] C. NAVAS, R. COLAÇO, J. DE DAMBORENEA Y R. VILAR, *Surf. Coat. Tech.* (2006), (en imprenta).
- [13] J.M. MIGUEL, J.M. GUILLEMANY Y S. VIZCAÍNO, *Tribol. Int.* 36 (2003) 181-187.
- [14] T.S. SIDHU, S. PRAKASH Y R.D. AGRAWALL, (en imprenta).