## Caracterización de un recubrimiento rociado con plasma transferido por arco de alambre.

IIS. Jesús Cruz Banda <sup>[1]</sup>, Dr. Carlos Poblano <sup>[2]</sup>.
[1] Alumno del Posgrado, [2] CIATEQ Querétaro <u>Jesus.cruz.banda@gmail.com</u> carlos.poblano@ciateq.mx

### Resumen.

La presente investigación tiene el objetivo de caracterizar un recubrimiento de acero 1080 rociado térmicamente con plasma sobre un cilindro de combustión interna para entender si ofrece ventajas sobre la fundición de hierro gris. Utilizando metalografías se pudo cuantificar el porcentaje de porosidad y de óxidos, partículas no fundidas y espesor del recubrimiento; se puede concluir que la porosidad y los óxidos de wustita ofrecen ventajas sobre la fundición de hierro gris. Usando microscopia electrónica con el fin de detectar diferencias composicionales dentro del recubrimiento y del sustrato metálico. Usando un micro durómetro y un nano indentador se obtuvieron las durezas de las fases del recubrimiento que se concluye que ofrece una dureza superior cuando se compara con la fundición de hierro gris. Usando difracción por rayos X se evaluó la composición del recubrimiento. Usando el método de laser flash se evaluaron las propiedades térmicas de difusividad y conductividad térmica, se concluye que los valores obtenidos del recubrimiento son similares a los de la fundición de hierro gris.

Palabras Clave. Recubrimiento, plasma, caracterización.

Introducción.

En la actualidad la industria automotriz está trabajando muy fuerte en la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> que nos lleva a demandar tecnologías que ayuden a mejorar el rendimiento de combustible que impacta de manera directa en la economía de la población, una de estas tecnologías es la de aplicar recubrimientos en cilindros de combustión interna que ofrezcan oportunidades de reducción de peso y propiedades tribológicas. Estas tecnologías deben cumplir con los requerimientos de los cilindros de combustión interna.

Otra perspectiva de la reducción de emisiones es la de reutilizar componentes automotrices en sus especificaciones originales mediante el uso de diferentes tecnologías, evitando de esta manera el proceso de fusión de estos componentes. Con ello se impacta de manera positiva en la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> al requerirse menor energía para producirlos.

Una de las tecnologías existentes en el mercado que pudieran cumplir los requerimientos de los cilindros de combustión interna es la tecnología de rociado térmico. El rociado térmico consiste en usar diferentes tipos de energía para llevar el material de aporte al estado plástico o de fusión, dentro o fuera de una pistola de rociado, para posteriormente ser proyectado sobre una superficie preparada, conocida como sustrato.



Fig. 1 Esquema de un proceso de rociado térmico.

Entre las tecnologías más conocidas de rociado térmico se encuentran 4:

a). Rociado con flama. En esta tecnología la fuente de energía calorífica se da por la combustión de oxiacetileno.

b). Arco eléctrico con alambres gemelos. La fuente de energía se produce al crear un arco eléctrico entre los dos alambres.

c). Combustible-oxígeno de alta velocidad. En esta tecnología el oxígeno se mezcla con algún combustible líquido o gaseoso para producir una llama de alta energía y elevada velocidad que resulta en recubrimientos muy densos.

d). Rociado con plasma. En esta tecnología la energía se produce al generar plasma mediante una mezcla de gases que reciben una descarga entre un ánodo y un cátodo para así generar el plasma. El material a rociar puede estar en presentación de polvo o alambre, según se seleccione el sistema.

Las tecnologías mencionadas arriba han sido desarrolladas para poder ser aplicadas en cilindros de combustión interna. Cada una ofrece diferentes características a considerar cuando se selecciona alguna de ellas.

En especial llama la atención la tecnología de rociado térmico con plasma, que ofrece una superficie porosa, que para algunas aplicaciones no es aceptable, pero para el caso de un cilindro de combustión interna resulta atractivo por el aspecto de retención de aceite.

El objetivo general de esta investigación es caracterizar la estructura, microestructura y las propiedades químicas, mecánicas y térmicas de un recubrimiento aplicado a un cilindro de combustión interna mediante rociado térmico por plasma de alambre rotatorio.

# Fundamentos.

Entre las funciones principales de un cilindro de combustión interna se encuentran las siguientes:

- Guía el ensamble del pistón
- Retiene una película de lubricante
- Soporta la presión de la combustión
- Soporta las cargas de tensión y compresión de cabeza y bloque.
- Soporta las temperaturas de combustión

Para predecir el funcionamiento de un recubrimiento en un cilindro de combustión interna se requiere caracterizarlo, buscando cubrir cada una de sus funciones.

Guía el ensamble del pistón. Durante el trabajo de un cilindro existen varios factores que tienen un impacto en emisiones y consumo de combustible. No todo el trabajo que se trasmite al pistón mediante los gases de combustión contenidos en el cilindro está disponible para su uso. Esa porción de trabajo que no se encuentra disponible usualmente es llamada fricción de trabajo [1]. Buscando una reducción en la fricción de trabajo el maquinado final de los recubrimientos con plasma en un cilindro de combustión interna es un paso muy importante, la superficie final se sugiere como acabado espejo, sin un patrón de bruñido de meseta [2].

Retiene una película de lubricante. Tradicionalmente se ha sugerido que un acabado superficial de bruñido de meseta provee un volumen de aceite necesario para tener un espesor de capa de aceite que va de 0 µm a 12 µm como mínimo y de 2.5 µm a 24 µm como máximo. También se considera que un patrón longitudinal provoca una fricción de trabajo más alta y que un patrón de ranura transversal proporciona una fricción más baja [3]. Los recubrimientos aplicados por rociado térmico en general contienen un cierto grado de porosidad. Para la mayoría de las aplicaciones los poros son una desventaja, para el caso de un cilindro de combustión interna, esta porosidad puede tomarse como una ventaja, si estos poros son abiertos durante el bruñido y los patrones de ranura transversal son reducidos al máximo, obteniendo una superficie acabado espejo; un volumen de aceite entre 0,050 – 0,070 mm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> será almacenado en las cavidades de los poros y 0,014 – 0,018 mm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> para la topografía del bruñido [4]. Fig. 2



Fig. 2 Esquema de las capacidades de almacenamiento de aceite de una superficie rociada térmicamente y bruñida.

Soporta la presión de la combustión. El ensamble de pistón conformado por pistón y anillos de pistón son los componentes que tienen una contribución mayor en la fricción total de un motor de combustión interna. Este ensamble en la mayoría de los motores contribuye con cerca de la mitad del total de la fricción y puede contribuir hasta un 75% en cargas ligeras. Los anillos de pistón por si solos contribuyen cerca del 20% del total de la fricción [4]. Fig. 3



Fig. 3 Fricción de trabajo de varios componentes medidos por motorizado de motor.

El trabajo de fricción de los anillos de pistón en un cilindro de combustión interna se ve reflejado en desgaste de ambos componentes que puede llegar a pérdida de potencia en el motor y mayor consumo de acetite y combustible. Recubrimientos de aceros al carbono aplicados con la tecnología de plasma en cilindros de combustión y atomizados con aire producen oxido de hierro (wustita, FeO) que es un óxido de alta temperatura, el cual debido al enfriamiento muy rápido a una temperatura ambiente. La wustita es una fase de óxido duro y auto-lubricante que es responsable de las excelentes propiedades tribológicas exhibidas en los recubrimientos Fe/FeO. Estos óxidos son significantemente más duros que la matriz del acero (430 HV0.3 comparada con 260HV0.3 del acero al bajo carbono). La wustita trabaja como auto-lubricante, similar a las laminillas de grafito de la fundición de hierro gris [4].

Soporta las cargas de tensión y compresión de cabeza y bloque de cilindros. La presión de los gases de combustión trasmite cargas de tensión-compresión sobre las paredes de un cilindro de combustión interna, aunado a la fricción de trabajo. En los recubrimientos aplicados con rociado térmico se debe asegurar que exista una buena resistencia al desprendimiento para evitar que se desprenda el material del recubrimiento dentro del cilindro y provoque una falla catastrófica en el motor. El valor de resistencia al desprendimiento es de 30 MPa para un cilindro de combustión interna [6].

Procedimiento.

Cilindros de combustión interna fueron rociados térmicamente con la tecnología de plasma transferido por arco de alambre (Plasma Transferred Wire Arc – PTWA por sus siglas en inglés) utilizando un recubrimiento de enlace base níquel y como recubrimiento superior acero AISI 1080. Posteriormente los cilindros de combustión interna fueron bruñidos a las especificaciones de diseño. La sección del cilindro de combustión interna se muestra en la figura 4 y 5.



Fig. 4 Sección de cilindro combustión interna. Fig. 5 Piezas recortadas a 90° en cilindro.

Para estudiar las características micro-estructurales del recubrimiento se realizó la preparación metalográfica de una muestra por sección. Las muestras fueron montadas en baquelita conductora (dopada con grafito), desbastadas con lija de SiC (P120 a P1200) y pulidas con pasta de diamante de 3 y 1 micrómetro. No se realizó ataque químico.

La microestructura de las muestras se observó en una micros onda JEOL JXA-8530F (FEG) que cuenta con un detector EDS (energy-dispersive spectroscopy) y cuatro detectores WDS (wavelength-dispersive spectroscopy). Con el fin de detectar diferencias composicionales dentro del recubrimiento y del sustrato metálico, el estudio estuvo basado en micrografías obtenidas con radiación de electrones retro dispersados.

Posterior al estudio por microscopia electrónica se realizó la determinación de la micro dureza de las fases presentes en el recubrimiento. Para tal fin se empleó un micro durómetro LECO M-400-H1 con capacidad máxima de 1 kgf. Las indentaciones se realizaron en la zona media del recubrimiento en la medida de lo posible empleando una carga de 100 gf. Las lecturas fueron convertidas a las escalas HRB y HRC dependiendo de la zona del recubrimiento a estudiar.

Los recubrimientos también fueron estudiados mediante la realización de mediciones de nano-indentación. Lo anterior con el fin de conocer la dureza de las fases presentes y el módulo de elasticidad de las mismas. Las mediciones se realizaron sobre las muestra empleadas en la caracterización micro estructural, solo que en este caso se les dio un pulido superfino con una solución coloidal. Las mediciones se realizaron en un nano indentador Hysitron Ubi 1 con punta Berkovich comercial y con una carga de 10 mN.

Se obtuvo en cada muestra una matriz de 5x5 indentaciones tal cual se observa en la Figura 6. Para cada indentación se obtuvo su respectiva curva esfuerzo-desplazamiento. La dureza y el módulo elástico del material se obtienen a partir de la región de descarga de dicha curva empleando la relación de Oliver-Pahrr.



Figura 6. Indentaciones realizadas sobre el recubrimiento, matriz de 5x5.

El resto de la caracterización del recubrimiento se realizó sobre la superficie del mismo. En primer lugar se evaluó la composición del recubrimiento mediante difracción de rayos X. Las muestras fueron analizadas en un Difractómetro Rigaku Ultima IV empleando radiación Ka de cobalto con ángulo rasante de 5°, un intervalo 20 de 10 a 90°, con paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 0.5° por minuto. La identificación de las fases presentes se realizó empleando patrones de difracción ICDD-PDF y mediante el software WINJADE 9.4.1.

Finalmente, se determinaron las propiedades térmicas del recubrimiento empleando un equipo Láser Flash Linseis LF1000 (Figura 7). Las mediciones se realizaron en las cuatro zonas de interés en muestras de 1.2 x1.5 cm de lado. Se determinó la difusividad térmica, conductividad térmica y el calor específico en cada caso.

El método de medición utiliza la incidencia de un pulso de haz láser de Nd:YAG que calienta una cara de la muestra. La energía luminosa absorbida se convierte en calor y difunde hacia el lado opuesto de la muestra, el incremento de temperatura debido a esta difusión de calor se registra con un detector de infrarrojo (InSb) enfriado con nitrógeno líquido. El efecto transiente del calentamiento del lado opuesto de la muestra constituyen los datos experimentales que se registran y ajustan con un modelo de difusión de calor que considera una fuente de calor instantánea y que la muestra absorbe y radia como un cuerpo negro, para esto la muestra se recubre con una delgada capa negra de grafito. El software de análisis del equipo incluye corrección por el tiempo finito del pulso del láser y correcciones no adiabáticas. Con esta medición y conociendo el grosor de la muestra se determina la difusividad térmica.

Para la determinación del calor específico, el equipo utiliza un método comparativo utilizando grafito como material de referencia, además del grosor se debe conocer la densidad y masa de la muestra a medir. El método comparativo entre el grafito, cuyas propiedades térmicas son bien conocidas, y la muestra permite obtener el Cp en función de la temperatura. De esta manera, conociendo la densidad de la muestra y midiendo la difusividad térmica y el Cp simultáneamente se obtiene la conductividad térmica a través de la relación:

κ=αρCp,

Donde  $\kappa$  = conductividad térmica (W/mK),  $\alpha$  = difusividad térmica (m<sup>2</sup>/s),  $\rho$  = densidad (kg/m<sup>3</sup>) y Cp calor específico (J/kgK).

Resultados y análisis de resultados.

### Evaluación micro estructural.

La Figura 7 muestra micrografías representativas de la estructura del recubrimiento en las secciones 1, 2, 3 y 4. Como se puede observar, el recubrimiento está formado por dos capas de material. La primera es una capa de enlace entre el sustrato y el recubrimiento superficial, y la segunda es el material que entra en contacto con el lubricante y que está muy cercano a la superficie del pistón. La morfología de ambas capas corresponde a la reportada tradicionalmente para recubrimientos producidos por plasma, esto es, con porosidad considerable y con una distribución y acomodo de splats irregular, a diferencia de otros procesos de proyección térmica que producen recubrimientos más homogéneos y compactos. En general se observó que la interface entre ambas capas de material es irregular y en algunos casos no se encontró presencia de la capa superficial, quedando el recubrimiento de enlace expuesto en la superficie de deslizamiento.

El análisis de las características micro estructurales del recubrimiento se realizó siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E2109-01, la cual establece que se deberá estudiar una superficie de recubrimiento que tenga una longitud de 1 pulgada, lo anterior con el fin de obtener información estadística confiable. Para tal fin, fue

necesario obtener en el microscopio electrónico de barrido un total de 158 imágenes, sobre las cuales se realizó el análisis correspondiente, haciendo uso del microscopio electrónico (JEOLJSM-6390LV).



Figura 7. Micrografías del recubrimiento en las cuatro zonas estudiadas.

La determinación del contenido de óxidos, partículas no fundidas, porosidad y espesor de los componentes del recubrimiento se realizó mediante análisis de imágenes empleando el software JMicroVision 1.2.7. (Nicolas Roduit, University of Geneva, Department of Geology).

La Figura 8 muestra un par de imágenes del análisis realizado sobre una sección del recubrimiento con una gran cantidad de fases; se puede observar cómo se diferencian las múltiples fases del recubrimiento para su análisis mediante colores. En el software se asigna un color para cada tonalidad en la escala de grises, la cual corresponde a una fase en particular. En la Figura a) se observa la porosidad en negro rodeada de un contorno azul y los óxidos presentes en café. Por otro lado, en la figura b) se observa claramente las dos capas de material que conforman el recubrimiento. La fase en azul más fuerte corresponde al recubrimiento de enlace, mientras que la fase en azul claro es el recubrimiento superior.



Figura 8. Análisis de imagen en dos muestras diferenciando las fases presentes.

La Tabla 1 muestra un resumen estadístico de las mediciones por zona. La zona 1 es la que presentó menor porosidad, mientras que la zona dos fue la que presentó los niveles más altos. Las zonas 3 y 4 presentaron valores en un rango intermedio. En todos los casos la porosidad medida se encuentra dentro de los valores reportados en la literatura para procesos de rociado térmico por plasma atmosférico.

Zona	% óxidos	% porosidad	Partículas no fundidas	Espesor (µm)
			(por campo)	
	Media :3.8	Media :8.1	Media :1.4	Media :75.9
1	Desv. std.:3.7	Desv. std.:3.0	Desv. std.:1.1	Desv. std.:2.7
	Error std.: 0.5	Error std.: 0.4	Error std.: 0.14	Error std.: 0.39
	Media :1.1	Media :18.4	Media :2.6	Media :185.8
2	Desv. std.:1.6	Desv. std.:3.6	Desv. std.:0.9	Desv. std.:4.6
	Error std.: 0.2	Error std.: 0.6	Error std.: 0.16	Error std.: 0.8
	Media :4.4	Media :13.6	Media :1.4	Media :104.2
3	Desv. std.:1.6	Desv. std.:2.8	Desv. std.:0.8	Desv. std.:4.5
	Error std.: 0.6	Error std.: 0.4	Error std.: 0.12	Error std.: 0.7
	Media :7.5	Media :11.8	Media :2.4	Media :173.7
4	Desv. std.:3.2	Desv. std.:3.3	Desv. std.:0.9	Desv. std.:1.8
	Error std.: 0.6	Error std.: 0.6	Error std.: 0.17	Error std.: 0.35

Tabla 1. Resumen de los resultados del análisis de imágenes.

Finalmente, la composición química de ambos recubrimientos fue verificada en la micro sonda. El recubrimiento de enlace está formado principalmente por una matriz de níquel, mientras que el recubrimiento externo es primordialmente una aleación base hierro, la Figura 9 muestra los espectros obtenidos para cada caso.



Figura 9. Espectros EDS, a) recubrimiento de enlace y b) recubrimiento superficial.

#### Micro dureza.

En la fig. 10 se muestra un resumen de la dureza por zona. Las barras de error de los resultados de dureza para el recubrimiento superficial muestran que en las tres zonas estudiadas la dureza es similar; en la zona 1 no fue posible medir esta propiedad ya que prácticamente no se encontró capa de recubrimiento. Para el caso del recubrimiento de enlace se observa que la zona 1 presenta los valores de dureza más elevados. Las barras de error de los resultados de las zonas 3 y 4 muestran que ambas zonas presentan durezas similares, mientras que la zona 2 mostró el registro estadístico más bajo. La dureza registrada para ambas zonas corresponde a las de las fases determinadas mediante análisis por EDS en el microscopio electrónico para cada recubrimiento. La capa de aleación base níquel al ser empleada como enlace requiere ser dúctil y de menor dureza que el recubrimiento superficial, el cual deberá tener propiedades mecánicas específicas para la aplicación, en este caso dureza y resistencia al desgaste que permitan operar al motor re-manufacturado sin contratiempos. Es importante señalar que los resultados de dureza reportados para el recubrimiento pueden estar afectados por el espesor del mismo y por la presencia de múltiples defectos, típicos de los sistemas rociados por plasma, como porosidad, segundas fases u óxidos.



Figura 10. Resumen de las mediciones de dureza por zona.

Nano indentación. La Tabla 2 muestra los resultados promedio de las 25 mediciones por zona para la dureza y el módulo elástico mediante nano indentación. Las mediciones fueron realizadas en el recubrimiento superficial. Las lecturas se convirtieron a escala HV con el fin de ser comparadas con los resultados de micro indentación ya presentados. Si bien las mediciones mediante nano indentación no coinciden con las obtenidas en el micro durómetro, éstas siguen la misma tendencia observada en la Figura 10. Esto es, la zona 3 muestra la mayor dureza, seguida por la zona 2 y quedando la final la zona 4, con la menor dureza. En este caso como el área de trabajo es mucho más pequeña que la que se tiene en las mediciones de micro dureza, fue posible medir la dureza del recubrimiento superficial de la zona 1, cuya dureza es similar a la medida en la muestra 2.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4				
Módulo Elástico (GPa)								
Recubrimiento superficial	204.3	195.7	226.4	149.9				
Dureza, GPa (HV)								
Recubrimiento superficial	4.64 (473)	4.86 (496)	5.21 (531)	3.69 (376)				

Tabla 7. Resultados de dureza y módulo elástico para ambos recubrimientos.

### Propiedades Térmicas.

La Figura 11 muestra los resultados para la difusividad térmica del sustrato (hierro gris) y de las cuatro zonas recubiertas. Se observa en todos los casos una disminución de esta propiedad; el sustrato presentó las lecturas más bajas comparadas con las registradas para las zonas con recubirimiento. Se observa una clara influencia del espesor sobre esta propiedad ya que las zonas 1 y 3 que presentaron los espesores de recubrimiento más bajos mostraron los valores más elevados de difusividad. La muestra 1 presentó la difusividad más elevada de todas las muestras y el espesor de níquel más pequeño; por el contrario, la zona 2 que tenía el recubrimiento en la difusividad por la presencia del recubrimiento, comparada con la medida en el material base.



Figura 11. Difusividad térmica del sustrato y del recubrimiento en 4 zonas.

En la Figura 12 se muestran los resultados de conductividad térmica medidos en el sustrato y en las 4 zonas del recubrimiento. A diferencia de la difusividad térmica, en este caso no se observó influencia del espesor sobre la conductividad; se espera sin embargo una influencia importante de la porosidad en esta propiedad. Con el fin de observar dicha influencia se pueden comparar las secciones 2 y 4, las cuales poseen espesores de recubrimiento base y exterior similares, pero diferente porosidad. La zona 4 posee una porosidad de 11.8%, mientras que la zona 2 de 18.4%, tal incremento en porosidad provoca una disminución considerable de la conductividad térmica, como puede observarse en la Figura 12 para ambas muestras. Tener una calidad deficiente en el recubrimiento sin duda impacta en la conductividad térmica del sistema, ya que teniendo espesores de recubrimiento de níquel pequeños y/o recubrimientos con elevada porosidad resulta en valores de conductividad similares a los del material base. En general, para el rango de temperatura estudiado se observó un incremento en la conductividad térmica alrededor de los 50°C, disminuyendo y manteniéndose constante hasta la temperatura máxima de prueba (230 °C).



Figura 12. Conductividad térmica del sustrato y recubrimiento.

## Conclusiones.

\_ En general se puede mencionar que las propiedades estructurales, micros estructurales, mecánicos y térmicos del recubrimiento aplicado por plasma rotatorio en la camisa son variables dependiendo de la zona de estudio.

\_ La microestructura del recubrimiento presenta características típicas de una aleación aplicada mediante rociado térmico por plasma, es decir, con cantidades elevadas de porosidad y óxidos.

\_ El espesor del recubrimiento varía en zonas ubicadas de forma opuesta a 180°. Lo anterior sugiere que la aplicación por plasma rotatorio o el maquinado del recubrimiento base níquel no fueron realizados cuidando la concentricidad que permitiera obtener un recubrimiento de espesor homogéneo.

\_ Como el recubrimiento base presentó un espesor constante en toda la circunferencia se presume que éste fue aplicado o maquinado de forma homogénea, a diferencia del recubrimiento superficial.

\_ Las propiedades de resistencia mecánica del recubrimiento superficial fueron superiores a las del recubrimiento de enlace debido a que se requieren propiedades superiores de resistencia a la abrasión, mientras que en el recubrimiento de enlace se busca un coeficiente de expansión térmica similar al sustrato y ductilidad para favorecer el anclaje mecánico.

\_ Las propiedades térmicas del recubrimiento se ven afectadas por el contenido de porosidad y el espesor de las capas del sistema.

## Referencias bibliográficas.

[1] John B. Heywood INTERNAL COMBUSTION ENGINE FUNDAMENTALS 1988 by McGraw-Hill, Inc.

[2] Dr. Peter Ernst and Kevin Fletcher SUMEBore – thermally sprayed protective coatings for cylinder liner surfaces. Sulzer Metco

[3] Peter Andersson, Jaana Tamminen & Carl-Erik Sandström, Piston ring tribology A literature survey, VTT RESEARCH NOTES 2178, ESPOO 2002

[4]K. Bobzin, F. Ernst, J. Zwick, T. Schlaefer; D. Cook, K. Kowalsky; K. Bird; D. H. Gerke, R.E. Sharp, K. R. Raab; S. Lindon. THERMAL SPRAYING OF CYLINDER BORES WITH THE PTWA INTERNAL COATING SYSTEM. ICEF07-1745. ASME Internal Combustion Engine Division Fall 2007 Technical Conference ICEF07 October 14 - 17, 2007, Charleston, South Carolina, USA

[5] Willard W. Pulkrabek ENGINEERING FUNDAMENTALS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE Prentice Hall

[6] Barbezat, G., Low-Cost High-Performance Coatings Produced by Internal Plasma Spraying for the Production of High Efficency Engines, International Thermal Spray Conference 2003, Orlando, FL, May 5-8, 2003, USA, pp. 139-142