

INFORME PUBLICABLE

PROYECTO / ACTUACIÓN: CIIP-20152004

E!9756-Nuevos recubrimientos Cerámicos por Suspensión con propiedades superiores de desgaste y Aislamiento

ACRÓNIMO: SuperWEAR

EMPRESAS: Talleres Mecánicos Comas (TMC), S.L.U.
Stern Hidraulica, S.A.

EMPRESA: TComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP 20152004	

1. INTRODUCCIÓN

E!9756 Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)

SuperWEAR es un proyecto europeo bilateral (España-Alemania) aprobado en la última convocatoria de Eurostars de 2015 en 14ª posición de un total de 230 proyectos elegibles. Financiado por CDTI en España y el BMBF en Alemania, este proyecto tiene un presupuesto de 1.690.309€ y una duración de 30 meses (que finalmente se ha extendido a 36 meses).

Antecedentes

En los últimos años, los recubrimientos de cromo electrolítico están siendo minuciosamente analizados debido a sus problemas ambientales y de salud. La tecnología de proyección térmica tiene el potencial de ofrecer una alternativa muy prometedora a estos recubrimientos. Los recubrimientos de metal duro (WC-Co, WC-CoCr, Cr₃C₂-NiCr) o basados en óxidos cerámicos (Cr₂O₃) son el estado del arte para aplicaciones anti-desgaste/corrosión. Pero los polvos de carburos y las correspondientes operaciones de acabado superficial son costosos y el Cr₂O₃ es relativamente difícil de procesar (baja eficiencia de deposición y eventual formación de Cr(VI) durante la proyección). Por lo tanto, las soluciones para sus reemplazos que sean adecuadas para las aplicaciones industriales están siendo investigadas desde hace tiempo.

Como se propone en este proyecto, se espera que se produzca un mayor progreso en este ámbito gracias a las tecnologías de proyección emergentes, como la denominada **Proyección Térmica de Suspensiones (STS)**, que, en lugar de polvo, emplea una alimentación alternativa (**suspensiones o “slurries”** de partículas finas en un solvente) en los procesos de proyección de APS (Proyección Atmosférica por Plasma) y HVOF (Proyección Térmica de Alta velocidad). La proyección de suspensiones permite obtener **recubrimientos con una estructura mucho más homogénea**.

Objetivos

El proyecto se basa en el desarrollo y escalado de nuevos recubrimientos basados en óxidos cerámicos con propiedades superiores de resistencia al desgaste y a la corrosión además de propiedades aislantes, basadas en el sistema ternario **Al₂O₃-TiO₂-Cr₂O₃**, empleando una nueva tecnología emergente de deposición, la **Proyección Térmica de Suspensiones (STS)**. Para poder proyectar estas suspensiones, es necesario implementar en los equipos de proyección térmica actuales de las PYMEs aplicadoras un alimentador de líquidos y un hardware especial para la pistola de proyección. Durante el transcurso de este proyecto, se ha implementado el hardware de proyección térmica por suspensión en las PYMES del consorcio (TComas y OBZ) que lo han probado en un ambiente industrial.

La composición ternaria de los nuevos recubrimientos combinará las buenas propiedades aislantes del Al₂O₃ y la alta dureza del Cr₂O₃ con una destacada resistencia a la fractura y la

EMPRESA: TMComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP 20152004	

notable resistencia a la corrosión del TiO_2 , de forma que se puedan diseñar recubrimientos a medida para las diferentes aplicaciones seleccionadas. Esto servirá como alternativa a los recubrimientos de cromo electrolítico y a los recubrimientos de metal duro (WC-Co, WC-CoCr, Cr_3C_2 -NiCr) o de base cerámica (Cr_2O_3) resistentes al desgaste producidos por técnicas convencionales de proyección térmica.

El recubrimiento proyectado por STS puede mejorarse con la aplicación de un post-tratamiento de sellado de los poros remanentes. El proyecto pretende realizar la primera implementación del sistema STS en los equipos HVOF disponibles en las instalaciones de las PYMEs del proyecto (TMComas y OBZ), demostrando sus ventajas en los componentes seleccionados: cilindros para aplicaciones hidroeléctricas, vástagos de pistones off-shore, válvulas industriales, componentes de bombas y rodamientos de bolas con propiedades aislantes.

Los recubrimientos cerámicos obtenidos mediante la técnica STS ofrecen interesantes ventajas en comparación con los recubrimientos de proyección térmica tradicionales: una estructura altamente refinada, una superficie menos rugosa y porosa, menores espesores, propiedades mejoradas de resistencia al desgaste y a la corrosión y buenas propiedades aislantes. Gracias a este nuevo método (STS) será posible generar recubrimientos de alta calidad, con destacados acabados superficiales y unas propiedades frente al desgaste superiores; con lo que se espera una mayor eficiencia de los componentes proyectados y una vida en servicio más prolongada. Por lo tanto, para muchos sectores industriales, estos nuevos recubrimientos STS pueden representar una alternativa económica y ecológica a los recubrimientos de cromo duro producidos por técnicas convencionales de electrodeposición. En este proyecto, donde las PYMEs aplicadoras de la tecnología de proyección térmica están actualmente operando a la vanguardia, se demostrarán también los beneficios de estos nuevos recubrimientos frente a las técnicas de proyección térmica convencionales (HVOF, APS) en diferentes sectores industriales.

El proyecto SuperWEAR cuenta con un consorcio internacional muy competitivo que cubre toda la cadena de producción, lo que permite tener una posición fuerte y de colaboración dentro de los mercados propuestos. Forma parte del consorcio, la empresa alemana de hardware de Proyección Térmica (GTV: Verschleiss-Schutz), que desarrollará y comercializará componentes de hardware específico para la proyección de suspensiones en las cabinas de proyección (HVOF) existentes en las instalaciones de los aplicadores de recubrimientos. Están también 2 productores de recubrimientos, uno español (Talleres Mecánicos Comas (TMComas)) y otro alemán (OBZ innovation), que tras instalar en sus cabinas de proyección los componentes de hardware desarrollados por GTV, generarán recubrimientos de proyección térmica de suspensión (STS) específicos para las aplicaciones seleccionadas dentro del consorcio. Termina la cadena de producción un usuario final español (Stern Hidráulica) que validará los nuevos recubrimientos desarrollados en los cilindros hidráulicos.

Además, también participan 2 centros tecnológicos: Fraunhofer, que posee un gran conocimiento de la técnica de proyección con suspensión y que tiene la capacidad de

EMPRESA: TComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP 20152004	

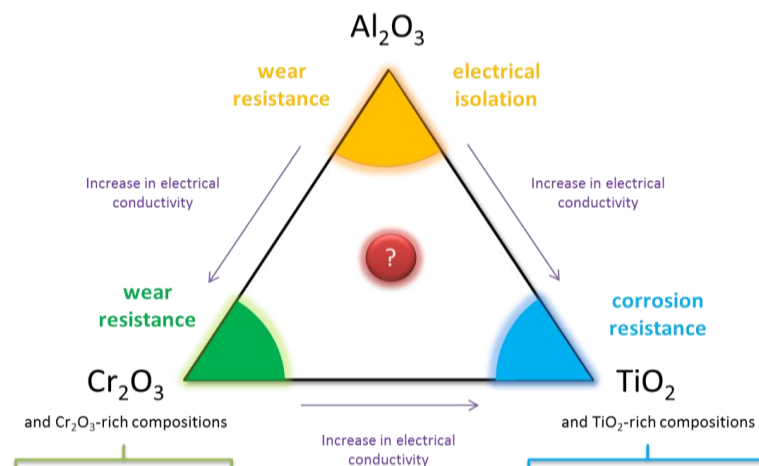
poder producir las suspensiones experimentales necesarias, e IK4-TEKNIKER, centro experto en la caracterización básica y avanzada tribológica y frente a corrosión de los recubrimientos.



2. RESUMEN DE LOS RESULTADOS PRINCIPALES DEL PROYECTO

Para la consecución de los objetivos del proyecto SuperWEAR se ha seguido la siguiente estrategia:

- 1- Definición de las especificaciones
- 2- Desarrollo de las suspensiones basadas en una composición ternaria de óxidos cerámicos (Al_2O_3 - TiO_2 - Cr_2O_3)



- 3- Desarrollo de un hardware especial para la proyección de las suspensiones
- 4- Desarrollo y caracterización de los nuevos recubrimientos STS adaptados a los segmentos de mercado seleccionados. Se contemplaron formulaciones diferentes para cada aplicación.
- 5- Optimización y escalado del proceso, fabricación de demostradores y validación.

EMPRESA: TComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP 20152004	

El proyecto comenzó con la definición tanto de las especificaciones de los componentes seleccionados, como de la estrategia de implementación de la tecnología STS. Los componentes seleccionados inicialmente fueron:

Cilindros hidráulicos para aplicaciones hidroeléctricas y Off-Shore (a), válvulas industriales (b) y componentes para bombas y rodillos para transporte (c). Figura 1

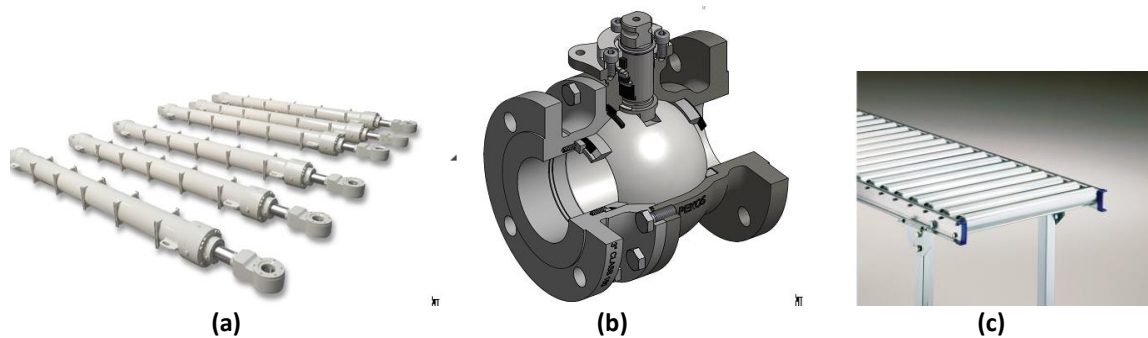


Fig. 1-Demostradores: Cilindros hidráulicos (a), válvulas industriales (b), rodillos para transporte (c)

A continuación, se procedió al desarrollo de los recubrimientos STS que consta de 2 pasos fundamentales: en primer lugar, es necesario la generación de suspensiones estables con la concentración adecuada de los polvos que se quieren proyectar ($\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$). El siguiente paso es la optimización de los parámetros de proyección hasta conseguir los recubrimientos con las propiedades requeridas para cada aplicación.

Una vez seleccionadas las materias primas (polvos) de las suspensiones (teniendo en cuenta tanto parámetros técnicos y económicos como los aspectos de salud y seguridad) el Fraunhofer IKTS desarrolló varias suspensiones ternarias y secundarias en base agua de diferentes composiciones.

El siguiente paso, fue su proyección. Se seleccionó la tecnología S-HVOF como la más prometedora para conseguir que los recubrimientos pudieran cumplir con las especificaciones definidas.

Fraunhofer IWS trabajó en el desarrollo y optimización de varias combinaciones de recubrimientos STS a nivel de laboratorio. Durante su desarrollo, se prestó especial atención no sólo a las propiedades funcionales de los recubrimientos, sino también a lograr un proceso estable y reproducible. IWS generó diversos recubrimientos empleando diferentes boquillas e inyectores para la pistola suministrados por GTV, pero usando un alimentador de suspensiones diferente al suministrado por GTV a las PYMES.

Los nuevos recubrimientos STS desarrollados a escala de laboratorio fueron composiciones binarias ricas en alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$), otras ricas en Titania ($\text{TiO}_2\text{-5\%Cr}_2\text{O}_3$) y otras ricas

EMPRESA: TComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP 20152004	

en Cr_2O_3 (Cr_2O_3 puro; composiciones binarias de Cr_2O_3 -5% TiO_2 y ternarias de Cr_2O_3 -5% TiO_2 -5% Al_2O_3)

Estos nuevos recubrimientos desarrollados se compararon con el recubrimiento de referencia basado en **romo electrolítico** de los cilindros hidráulicos de Stern, así como con los recubrimientos de proyección de referencia (**Cr_3C_2 -NiCr** para la aplicación de vástagos off-shore y **WC-CoCr y Cr_2O_3** para la aplicación de válvulas industriales de bola). Se llevó a cabo una caracterización muy exhaustiva que incluía ensayos básicos (microestructura, dureza, espesor, análisis por Difracción de Rayos X y adherencia), así como ensayos avanzados (ensayos de corrosión en cámara de niebla salina y por métodos de impedancia, tribo-corrosión, tribológicos y de abrasión).

Con los resultados obtenidos a partir de todos estos ensayos se creó una base de datos que ha permitido al consorcio seleccionar los recubrimientos STS más prometedores para cada aplicación y compararlos, en cada caso, con el de referencia. Además, Fraunhofer IWS e IKTS obtuvieron información con la que centrarse en la optimización de los mejores candidatos.

Del análisis de los resultados de estos ensayos se concluyó que, para los nuevos desarrollos, el mejor compromiso de propiedades se obtenía con el recubrimiento de la zona rica en **Cr_2O_3** , el recubrimiento **STS de 95% Cr_2O_3 -5% TiO_2** .

Durante la optimización y desarrollo de las nuevas suspensiones, se vio que el 95% Cr_2O_3 -5% TiO_2 presenta buenas propiedades frente a la fricción, pero su resistencia a la corrosión era del orden de la del cromo electrolítico; por ello, para intentar mejorar sus propiedades frente a la corrosión, se trabajó en el desarrollo de nuevos sellantes optimizados para este recubrimiento mediante la tecnología de sol-gel. Se demostró que el empleo de estos **sellantes sol-gel** desarrollados, así como algunos **sellantes en base epoxi** comerciales, **mejoraban** considerablemente **la resistencia frente a la corrosión** de los nuevos recubrimientos STS.

De forma paralela GTV, trabajó en el diseño y optimización de los componentes del hardware de alimentación, adaptándolos a las necesidades de los fabricantes de recubrimientos del consorcio, OBZ y TComas.

EMPRESA: TComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP	
	20152004	



Fig. 2- Hardware de alimentación desarrollado por GTV (izqda). Proceso de proyección del prototipo de cilindro con la suspensión 95%Cr₂O₃ -5%TiO₂ (derecha)

Durante la última fase del proyecto la actividad se centró en el escalado industrial de los recubrimientos STS en las instalaciones de TMC y OBZ, con el alimentador optimizado de GTV, y en la proyección de los recubrimientos más prometedores para cada aplicación sobre los demostradores. El principal reto de la industrialización de los recubrimientos de proyección de suspensiones es la estabilidad del proceso y la eficiencia de la deposición, especialmente de los recubrimientos ricos en Cr₂O₃. Debido a esta baja estabilidad, fue necesario realizar un gran trabajo para lograr recubrir los demostradores.

Finalmente, OBZ consiguió proyectar con éxito mediante la tecnología STS los demostradores seleccionados en el proyecto: manguitos de sellado con 95%Cr₂O₃ -5%TiO₂, juntas rotativas con 97%Al₂O₃-3%TiO₂ y rodillo para transporte con Al₂O₃.



Fig. 3- Rodillo de transporte recubierto con Al₂O₃ por OBZ

Todos estos demostradores fueron probados por clientes potenciales y estas pruebas de validación revelaron la necesidad de optimizar aún más el recubrimiento, en lo que OBZ sigue trabajando.

EMPRESA: TComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP 20152004	

El demostrador seleccionado por Stern era un cilindro hidráulico, encargado de bascular las grúas de pluma horizontales, empleadas habitualmente para la construcción de edificios. (Fig.). Se trata de un cilindro de grandes dimensiones (más de 3 metros de longitud), y en este proyecto no ha sido posible solucionar las dificultades técnicas que entraña el recubrir mediante la tecnología de Proyección Térmica de Suspensiones un vástago de ese tamaño. Por ello, TMC y Stern decidieron como plan de contingencia, trabajar en paralelo en otras vías alternativas al cromo duro electrolítico que fueran válidas para este cilindro demostrador. De entre los diferentes recubrimientos comerciales analizados, se decidió que un candidato interesante a analizar para la aplicación de vástagos sería el aporte por láser de una aleación muy prometedora denominada **ULTIMET** (aleación en base cobalto). TMC fabricó las probetas de ULTIMET necesarias para que fueron ensayadas con el resto de los recubrimientos candidatos, obteniéndose unos resultados muy prometedores, especialmente con respecto a las propiedades de resistencia frente a corrosión y tribocorrosión.

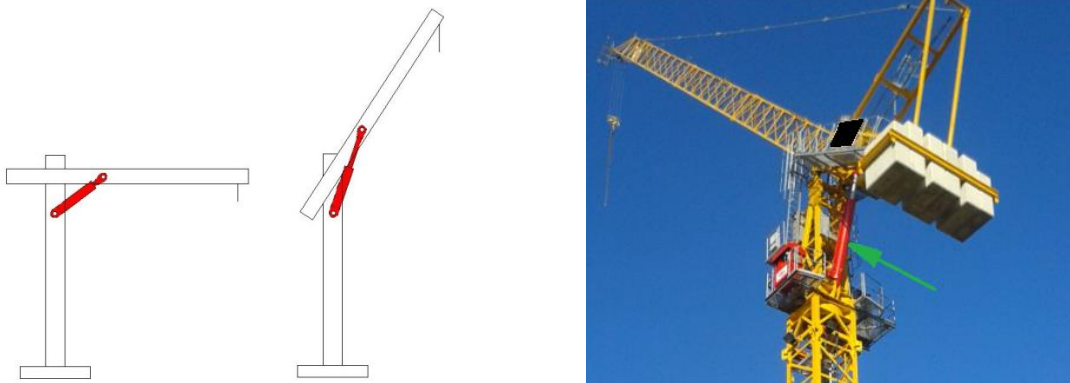


Fig. 4- Tipo de trabajo del cilindro demostrador

A modo de demostradores, TMC proyectó en sus instalaciones el recubrimiento de **95%Cr₂O₃ -5%TiO₂** mediante la tecnología STS y el **ULTIMET** mediante aporte por láser sobre el prototipo de eje definido en el marco de este proyecto para su validación en el banco de sistemas de sellado TESSA disponible en IK4-TEKNIKER (ver Fig.). A pesar de que los ejes recubiertos no cumplen con las dimensiones del demostrador seleccionado inicialmente, son perfectamente válidos como demostradores de otros cilindros hidráulicos de menor tamaño.

EMPRESA: TComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP 20152004	

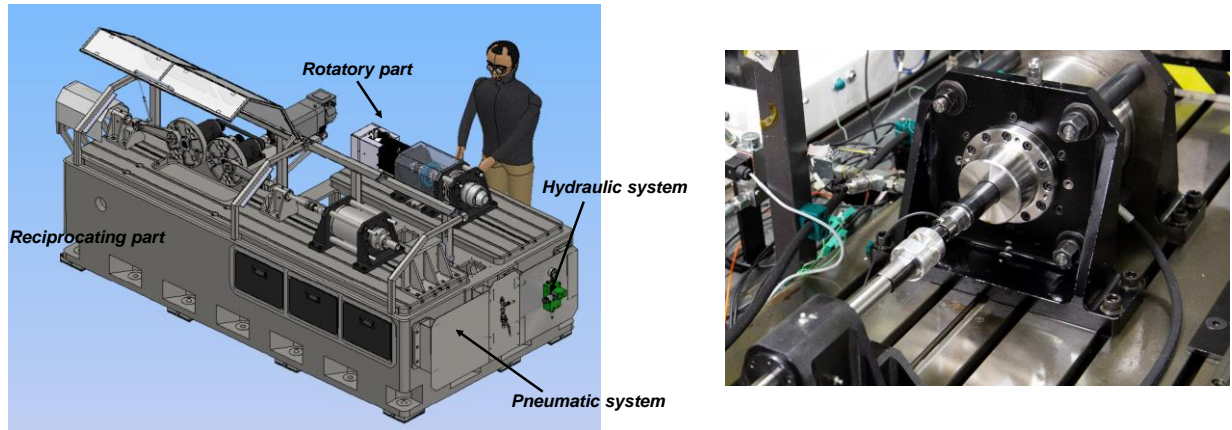


Fig. 5- Esquema del banco de ensayos TESSA (izqda). Prototipo de eje recubierto con 95%Cr₂O₃-5%TiO₂ (de color negro) ensayado en el banco TESSA (dercha)

Se trata de un banco de gran modularidad que permite ensayar diferentes configuraciones de ensayos (vástagos y juntas de pistones, juntas para movimiento recíproco o rotatorio, juntas neumáticas (aire, He, N₂, ...) y juntas hidráulicas (aceite), otras (cojinetes, rodamientos, ...)) en un amplio rango de condiciones de ensayo: movimiento recíproco, rotatorio u oscilatorio, un amplio rango de presiones (0-200bar) y velocidades (módulo rotatorio: 0-2500rpm; módulo recíproco >5mm/s).

De acuerdo a las especificaciones del cilindro hidráulico de STERN, la configuración de ensayo elegida fue un ensayo con movimiento recíproco, lubricado por el sistema hidráulico con el aceite de referencia a una presión inicial de referencia de 40bar. La cinemática del ensayo se definió con una amplitud de 88mm y 0,5mm/s como velocidad lineal de referencia. El prototipo de eje recubierto por STS con 95%Cr₂O₃ -5%TiO₂ y el prototipo aportado por láser con **ULTIMET** fueron sometidos a un **ensayo de validación de 100.000 ciclos** y comparados con y las referencias de Stern (cromo duro) y TMC (Cr₃C₂-NiCr).

De estos ensayos se concluyó que el **nuevo desarrollo de aporte por láser ULTIMET** presentan un **comportamiento frente a la fricción y desgaste muy similar** al cromo duro y y al **Cr₃C₂-NiCr**. El recubrimiento STS 95%Cr₂O₃ -5%TiO₂ presentaba una fricción mas alta al inicio del ensayo, pero tras la formación en el eje de una capa de transferencia con el material polimérico de la junta, ésta se redujo a valores muy parecidos al resto de los candidatos. Tras el ensayo de desgaste, las fugas en todas las superficies estaban entre 2 y 4 bares, por tanto, se consideró que después de 100.000 ciclos el sistema de sellado continuó funcionando bien para todas las alternativas ensayadas, incluido el recubrimiento experimental de STS.

Finalmente, en vista de estos resultados de validación y la imposibilidad de solventar en el marco de este proyecto las dificultades asociadas a la proyección mediante STS de un eje de grandes

EMPRESA: TComas y Stern Hidráulica	Nº Proyecto	
TITULO PROYECTO: Nuevos Recubrimientos Cerámicos por Suspensión con Propiedades Superiores de Desgaste y Aislamiento (E-SuperWEAR)	CIIP 20152004	

dimensiones, se decidió aplicar sobre el eje del cilindro demostrador el recubrimiento de aporte por láser ULTIMET. (Fig.). Una vez finalizado el montaje, el cilindro fue sometido a las pruebas de validación dictadas por Stern, que son incluso más estrictas que las realizadas habitualmente con sus cilindros estándares. Tras las pruebas, STERN confirma que tanto el cilindro como el recubrimiento han soportado los requerimientos exigidos, con lo que se da la conformidad al cilindro.

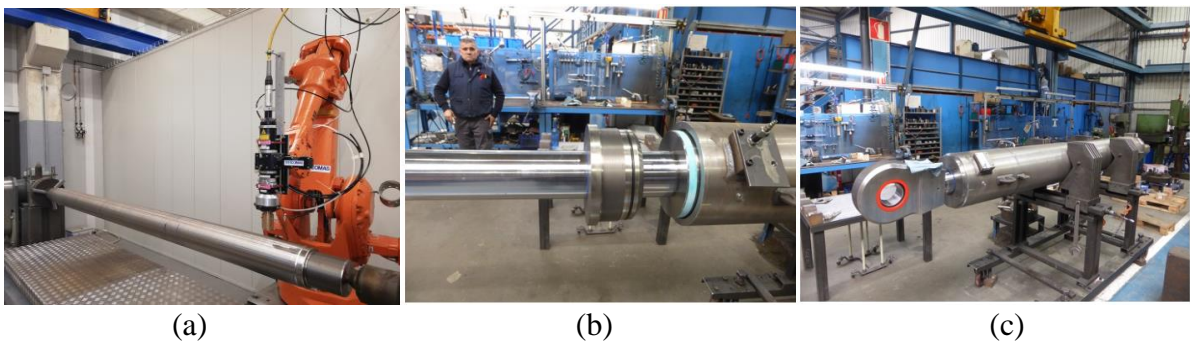


Fig. 6- Eje del demostrador sobre el equipo de laser cladding de TComas a punto para ejecutar el recargue láser con ULTIMET (a). Montaje del demostrador en Stern Hidráulica (b) y (c)