UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES
VALPARAÍSO - CHILE

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS DUROS FABRICADOS VÍA ROCIADO TÉRMICO DEL TIPO COMBUSTIÓN DE OXÍGENO DEL ALTA VELOCIDAD (HVOF)

DANIELA LISETTE MIRANDA LOBOS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERA CIVIL METALÚRGICA

PROFESOR GUÍA : DRA. KAREM TELLO A.

DICIEMBRE 2020

AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar este trabajo y etapa de mi vida a mi madre Bernarda y a mi padre Edmundo, de quienes he recibido apoyo incondicional, por entregarme su confianza, contención y educación como resultado de su gran esfuerzo y amor. También a mis hermanos Claudio y Sebastián, por mostrarme su experiencia y orientarme con mucho cariño.

A mis profesores de universidad por la entrega de su conocimiento, siendo este hoy parte importante de mí y de mi entendimiento sobre la metalurgia y la vida, en especial a la académica Dra. Karem Tello por su tiempo, dedicación y entusiasmo para guiar mi trabajo de titulación como mujer profesional ejemplar. También a mis compañeros Matias e Ignacio con quienes nos nutrimos de conocimiento y compañerismo para el desarrollo de nuestros trabajos de titulación.

Al equipo de personas que integra el Departamento de Estructuras de ASMAR Valparaíso, quienes me entregaron los primeros conocimientos sobre el tema en estudio y despertaron mi interés por el proceso, en especial a Sergio Inostroza, José Medina y Luis Vidal por su experiencia, buena voluntad y apoyo para ejecutar las tareas que requería para mi trabajo de titulación.

Agradezco enormemente a mi familia Ayala-León por su inmenso cariño y acogida, en especial a Nicole por ser mi amiga y compañera de la vida. También a Alondra, Sebastián, Pablo, Sholey, Eric, Daniela, Valentina, Max, Pedro y Martin por ser motivación, ya que sin ellos mi paso por la universidad no tendría el mismo sentido. A todos aquellos que hicieron de mi paso por la universidad un hogar.

A la ciencia e investigadores mencionados en este trabajo por despertar mi curiosidad y abrir los campos de mi inteligencia.

RESUMEN

Los recubrimientos fabricados mediante el proceso de rociado térmico por combustión de oxígeno de alta velocidad (High Velocity Oxygen Fuel, HVOF por sus siglas en inglés) de la familia metal-cerámica WC-CoCr se destacan por su alta resistencia al desgaste abrasivo, corrosivo y a fenómenos de erosión-cavitación, siendo extensivo su uso en turbinas de centrales hidroeléctricas, aeronáutica, industria automovilística y una amplia gama de aplicaciones de ingeniería. Además de las propiedades que definen a los polvos con que se fabrican los recubrimientos, las variables del proceso referidos a la pistola y su operación también inciden en la calidad de los recubrimientos por lo que es fundamental realizar un estricto control de estas durante el rociado. Las variables que tienen mayor influencia en la microestructura del recubrimiento son el caudal de queroseno, el caudal de oxígeno y la estequiometría de la reacción de combustión que se produce en la pistola de rociado.

Este trabajo surge como una síntesis en consecuencia de una vasta recopilación de datos de la literatura para establecer el efecto del caudal de oxígeno y queroseno como variables más influyentes en las propiedades de la llama y a su vez el valor de las componentes térmicas y cinéticas de las partículas rociadas previo al impacto, determinando con ello la microestructura y propiedad mecánica de dureza de recubrimientos WC-CoCr fabricados por HVOF.

Con la comprensión de este estudio es posible obtener las bases para la manipulación de las variables más importantes y entender cómo estas determinan las características de las fases presentes en la microestructura y con ello la obtención de recubrimientos compactos de la familia cermet WC-CoCr con valores de porosidades menores al 1 % y alta microdureza en el rango de 1220-1400 (HV), lo que posiciona a estos recubrimientos en un mercado altamente competitivo y que cumple importantes estándares de la industria ingenieril.

ABSTRACT

Coatings manufactured using the thermal spray process known as combustion of High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) from starting powder material of the metal-ceramic family are characterized by their high resistance to abrasive wear and high resistance to corrosion and erosion-cavitation wear. These properties allow to use them in applications such as in hydroelectric power generation, aeronautic, automobile industry, among other engineering applications. In addition to the properties of the powders, the process variables are very important and it is essential to carry out a strict control over these variables.

This work arises as a necessity for deepening the knowledge of the HVOF process and to understand the effect of the process variables on the properties of the coatings. A vast compilation of data was carry out from the literature to establish the effect of the process variables and it was determined that the most influential variables in the properties of the flame and, in turn, over the thermal and kinetic components of the particles sprayed prior to impact are the flow rate of oxygen, flow rate of kerosene and the gas stoichiometry. Finally, these variables determine the microstructure and mechanical properties of WC-CoCr coatings manufactured by HVOF.

The understanding of this study, it is possible to obtain the basis for the manipulation of the most important variables and to understand how these determine the characteristics of the microstructure and to obtain compact coatings of the WC-CoCr family with porosity values lower than 1 % and high microhardness in the range of 1220-1400 (HV). These characteristics allow to position these coatings in a highly competitive market that meets important standards of the engineering industry.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN **1**

2. MARCO TEÓRICO **8**

2.1. Variables de entrada del proceso HVOF que afectan en la calidad de los recubrimientos WC-10Co-4Cr 8

2.1.1. Influencia del tipo de combustible y de la razón estequiométrica de gases 8

2.1.2. Distancia de rociado 11

2.1.3. Polvos Cermet de la familia WC-CoCr 12

2.2. Técnicas de caracterización de materias primas y recubrimientos 15

2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX) 15

2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido 17

2.2.3. Medición de propiedades de la partícula en vuelo 19

2.2.4. Preparación superficial del sustrato 20

2.2.5. Propiedades mecánicas de los recubrimientos 21

2.3. OBJETIVOS 21

2.3.1. Objetivo General 21

2.3.2. Objetivos Específicos 21

3. METODOLOGÍA DE TRABAJO **23**

4. RESULTADOS **25**

4.1. Caracterización microestructural 25

4.1.1. Microestructura típica de recubrimientos Cermet WC-CoCr . . . 26

4.1.2. Influencia del tamaño de los carburos de tungsteno WC en la microestructura y calidad de los recubrimientos duros WC-10Co-4Cr. 30

4.1.3. Efecto del flujo de queroseno y oxígeno en la temperatura y velocidad de las partículas en vuelo 35

4.2. Efecto de la temperatura y velocidad de las partículas en la microestructura y dureza de los recubrimientos 41

4.2.1. Porosidad interna de recubrimientos 41

4.2.2. Dureza de recubrimientos 43

4.2.3. Variaciones en propiedades del recubrimiento de acuerdo al tamaño de partículas de carburo de tungsteno. 47

5. CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES 50

5.1. Conclusiones 50

5.2. Recomendaciones para trabajos futuros 52

Bibliografía 54

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Características de polvos WC-10Co-4Cr wt. %. 14

4.1. Número atómico Z y temperatura de fusión de W, Co, Cr y C. 26

4.2. Propiedades de los recubrimientos medidos por Thakur *et al.* [1] 47

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Esquema de funcionamiento pistola JP-5000 de Flame Spray Technologies. [2] 3

1.2. Tipos de rociado térmico [2] 4

1.3. Comparación de durezas superficiales alcanzadas en materiales mediante la aplicación de diferentes procesos [3] (editada). 7

2.1. Efecto del tipo de combustible en HVOF con dis pistolas diferentes. En el caso de la pistola Wokajet 400 (mezcla oxígeno-queroseno) las partículas alcanzan altas velocidades y bajas temperaturas si se compara con la pistola DJ2600 (mezcla oxígeno-hidrógeno) en la cual las partículas alcanzan bajas velocidades pero altas temperaturas. [4] 9

2.2. Efecto de la distancia de rociado en la temperatura y velocidad de las partículas en vuelo medido con sensor Accuraspray-G3 L y rociado con pistola WokaJet 400 con caudal de 900 (nlpm) de Oxígeno y 0.39 (lpm) de queroseno [5]. 12

2.3. Polvos con morfología esférica de composición WC-10Co-4Cr wt. % (1350VM) de Praxair Surface Technologies [6] 13

2.4. Micrografía SEM-BSE de polvos WC-10Co-4Cr wt. %. (a) Imagen de baja magnificación de las partículas aglomeradas de polvo convencional, (b) imagen de alta magnificación. 15

2.5. Esquema de un difractómetro de rayos X. T: fuente de rayos X, S: muestra, C: detector, O: Eje de giro de la muestra y del detector [3] 16

2.6. difractograma de recubrimientos fabricados con polvos (a) WC-12Co wt. %, (b) WC-10Co-4Cr wt. % [7] 17

2.7. Interacción de electrones primarios con la materia. (a) Electrones retrodispersados, (b) Electrones secundarios, y (c) Emisión de un fotón de rayos X. [8] 17

2.8. Esquema de funcionamiento del sensor Accuraspray-G3 L [5]. 20

3.1. Metodología experimental 24

4.1. Micrografía SEM-BSE se la sección transversal de recubrimiento HVOF WC-CoCr rociado con la pistola Wokajet-400 [9]. 400X 27

4.2. Micrografía SEM-BSE de la sección transversal de recubrimiento HVOF WC-CoCr rociado con pistola Wokajet-400[4]. 2000X. 28

4.3. Detalle de microestructura a alta magnificación muestra partículas de carburo con morfología de bloques y algunos bordes redondeados, con variaciones de tamaños de 1 a 4 μm dentro de la matriz base de CoCr.[9]. 6000X. 28

4.4. Imagen SEM (BSE) de recubrimiento HVAF con polvos de WC-10Co-4Cr. El análisis EDS muestra que zonas de la matriz con variaciones de contraste corresponden a zonas con diferentes concentraciones de Cobalto (gris claro) y Cromo (gris oscuro).[10] 29

4.5. Imagen SEM (BSE) de recubrimiento HVOF de polvos de WC-10Co-4Cr. Se muestran halos de la fase W_2C alrededor de las partículas WC. La fase aglomerante es gris claro, indicando altos porcentajes de tungsteno presente.[10] 30

4.6. Difractogramas de rayos x realizado a los polvos iniciales de WC-10Co-4Cr y recubrimientos con pistolas de HVOF JP-8000 (JPcoating) y Jet Kote III (JKcoating) [11]. 31

4.7. Difractograma de rayos x de polvos 1350VM usados para recubrimiento HVOF [6] 31

4.8. (a) Imágenes SEM-BSE de la sección transversal del recubrimiento de polvo convencional mostrando una morfología de “splats”. Son visibles partículas de WC de morfología angular en la región oscura de la matriz y partículas redondeadas en la zona de la matriz aglomerante de contraste gris claro. (b) Aumento de la magnificación de la imagen BSE de partículas redondeadas de (a) que muestran una periferia rica en W [12]. 33

4.9. Difractograma de recubrimientos fabricados con polvos WC-17wt. %Co (arriba) convencional y polvos WC-12wt. %Co (abajo) nanoestructurados, ambos depositados bajo las mismas condiciones. 34

4.10. Diagrama de fase del sistema W-C-Co con 10 % wt. Co [13]. 34

4.11. Representación esquemática de la secuencia de eventos propuesta que representan el fenómeno de decarburización de partículas rociadas de polvo WC/Co, acompañado de la formación de las fases W_2C y carburos de tungsteno ternarios. [14] 35

4.12. Resultados de presión en la cámara de combustión (Pcc) a partir de nueve diferentes combinaciones de caudales de oxígeno y queroseno en cámara de combustión de pistola JP-8000. [15] 37

4.13. Efecto del aumento del aumento del caudal de queroseno en la velocidad de las partículas rociadas a caudal de oxígeno constante e igual a 900 (nlpm) en pistola WokaJet 400 a una distancia de rociado de 300 (mm). [4] . . . 38

4.14. Efecto del aumento del aumento del caudal de oxígeno en la velocidad de las partículas rociadas a caudal de queroseno constante e igual a 0.39 (lpm) con pistola WokaJet 400 a una distancia de rociado de 300 (mm). [4] . . . 39

4.15. Efecto del caudal de oxígeno en la temperatura de las partículas rociadas a caudal de queroseno constante por pistola WokaJet 400 a la distancia de rociado de 300 (mm). [4] 40

4.16. Efecto del caudal de queroseno en la temperatura de las partículas rociadas a caudal de oxígeno constante en pistola WokaJet 400 a la distancia de rociado de 300 (mm). [4] 40

4.17. Influencia de los flujos de queroseno y oxígeno en la porosidad de recubrimientos rociados a 300 (mm) con pistola WokaJet 400 utilizando polvos convencionales. [5] 42

4.18. Micrografías SEM-BSE de la sección transversal de recubrimientos WC-12Co wt. %. A la izquierda porosidad de 1.36 ± 0.05 % rociado con Ce=1.3 y Dr= 380 (mm), a la derecha porosidad de 0.21 ± 0.05 % con Ce=1.1 y Dr=326 (mm).[15] 43

4.19. Efecto de la temperatura en la transformación de fase WC a W_2C (decarburización) medido a través del índice de retención de carburos en recubrimientos HVOF rociados con pistola WokaJet400 [4] 45

4.20. Resultados de microdureza de la sección transversal medidos en función del índice de retención de carburos para diferentes recubrimientos fabricados con pistola WokaJet400 y rociados a una distancia de 300 (mm) [4]. . . . 46

4.21. Imágenes SEM-BSE de partículas aglomeradas de (a y b) WC-10Co-4Cr de polvo convencional, (c y d) WC-10Co-4Cr de polvo nanoestructurado.[1] 48

INTRODUCCIÓN

El aumento de la temperatura en el último siglo, principalmente causado por el efecto invernadero, ha resultado en una reducción de la criósfera a nivel global, incluyendo los glaciares en Chile. [16] Estos deshielos provocan la pulverización continua de rocas y con ello el aumento de los sedimentos que fluyen a través de ríos hacia zonas donde se localizan industrias hidroeléctricas para la generación de energía. Cerca del 28 % de la potencia instalada del sistema eléctrico de todo el territorio de Chile es aportada por la fuente renovable de energía hidroeléctrica [17], esto quiere decir que casi un tercio de la energía producida depende de la operación de las cerca de 110 turbinas tipo Pelton y Francis que operan en las centrales de energía hídrica. Como consecuencia de lo anterior, es que es de suma importancia que éstas se mantengan funcionando adecuadamente y esto, a su vez, depende de la calidad del material de la turbina expuesto a los flujos turbulentos de agua conteniendo partículas que impactan directamente sobre los rodetes que componen las turbinas, dejándolas altamente expuestas a desgaste.

Los rodetes de turbinas son piezas que poseen diámetros que varían entre 1 a 3.4 (m) y en su mayoría fabricados de acero fundido con 13 % Cr-4 % Ni (Acero inoxidable martensítico tipo CA6NM J91540 de Steel Founders Society of America), de dureza 270-310 (HB). Por lo tanto, considerando el gran volumen de la pieza, costo de fabricación, transporte, mantenimiento y operación exige la búsqueda de procesos que mejoren las propiedades de estos materiales para satisfacer las necesidades de la industria y así extender la vida útil de las piezas y su desempeño, logrando con ello la reducción de mantenimientos y costos por recambio de piezas entre otras cosas.

El proceso de rociado térmico HVOF es una técnica para la fabricación de recubri-

mientos que se lleva a cabo mediante la proyección de partículas de polvos aceleradas en la boquilla de una pistola a velocidades de hasta 2300 (m/s). El recubrimiento se aplica con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y/o químicas superficiales de un material llamado sustrato otorgando mejoras en: (a) resistencia al desgaste, (b) resistencia térmica (barrera térmica), (c) control dimensional de espesor, (d) resistencia a la corrosión y oxidación y, (e) propiedades eléctricas (resistencia y conductividad).

A lo largo del tiempo, las pistolas de HVOF han experimentado grandes cambios en función de la optimización y mejora de la eficiencia del proceso. En 1981 la primera pistola fue patentada por James Browning llamada *Jet Kote*[18]. Posteriormente, fueron desarrolladas nuevas pistolas en términos de diseño, configuración y tecnología para reducir su desgaste, obtener mejoras en el sistema de enfriamiento, en la eficiencia de combustión, lograr reducción en costos de operación y en la facilidad de mantención. Los modelos disponibles comercialmente se encuentran categorizados en tres generaciones: la primera y segunda generación se caracterizan por operar a potencias máximas alrededor de 80 (kW) y alcanzar presiones en la cámara de combustión en el rango de 3 a 5 (bar); por otra parte, la tercera generación de pistolas poseen una capacidad de operación a potencias entre 100 a 200 (kW) y presiones en la cámara de combustión que alcanzan el rango entre 8 a 12 (bar). No obstante, todas las pistolas operan bajo el mismo principio básico, algunas que se destacan son: Top Gun de GTV [19], JP5000 y JP8000 de PRAXAIR-TAFA [2], Jet Kote II, Jet Kote III de KENNAMETAL STELLITE [20], y Diamond Jet (DJ), Hybrid (DJH-2600) y WokaJet400 de OERLIKON METCO [21].

La Figura 1.1 muestra la pistola modelo TAFA JP-5000 de Praxair Surface Technologies [2]. Se observa la cámara de combustión donde ingresa el flujo de combustible queroseno y el flujo de oxígeno, los gases producto de la combustión alcanzan temperaturas cercanas a 3000 (°C) logrando calentar y llevar a un estado semi fundido los polvos suministrados radialmente al interior de la pistola mediante el uso de gas nitrógeno (gas carrier). Los polvos interactúan un tiempo corto con la llama y, finalmente, impactan en el sustrato logrando, de esta manera, la unión entre el sustrato y el recubrimiento. El recubrimiento obtenido posee espesores que varían en el rango de 0.15 a 6 (mm).

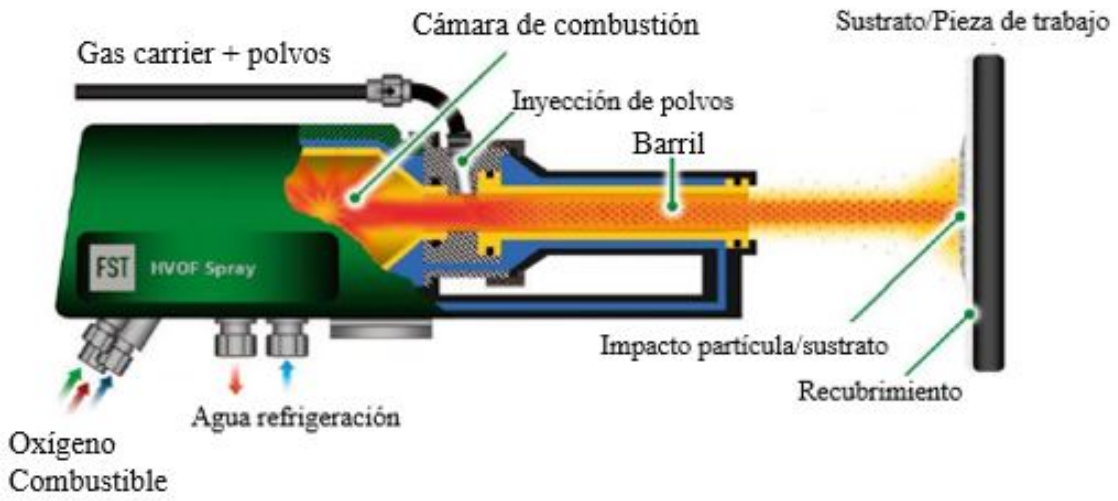

Figura 1.1: Esquema de funcionamiento pistola JP-5000 de Flame Spray Technologies. [2]

El potencial de los recubrimientos duros fabricados con la aleación WC-Co vía HVOF se ha explotado para una variedad de aplicaciones de ingeniería debido a su excelente resistencia al desgaste abrasivo. La adición de pequeñas cantidades de cromo aumenta la resistencia a la corrosión [7] motivo por el cual los revestimientos HVOF con composición 10 wt. % Co, 4 vol. % Cr y 5.3 wt. % C (W balance) son ampliamente empleados en ambientes débilmente ácidos o en soluciones salinas.

En la industria aeronáutica se ha postulado el uso de este tipo de polvos en HVOF para fabricar recubrimientos en reemplazo del proceso conocido como cromado o *hard chrome electroplating* (EHC) [5], empleado comercialmente para producir recubrimientos resistentes al desgaste abrasivo y corrosivo y cuyo uso ha sido limitado ya que el baño de ácido crómico utilizado para realizar el recubrimiento contiene cromo hexavalente (Cr^{+6}), el cual tiene efectos adversos en la salud, como por ejemplo alergias o aumento en el riesgo de cáncer [22], y en el medio ambiente. Considerando lo anterior, es que a pesar que el proceso HVOF en sí mismo puede ser más caro que el cromado, el costo durante el tiempo de vida total, el impacto en la salud y medio ambiente es mucho menor. [9]

Otras propiedades por las cuales se desea realizar recubrimientos es para otorgar a los materiales el efecto de barrera térmica y para mejorar propiedades eléctricas, tales como, conductividad y resistividad eléctrica. De esta manera, se ha ampliado el uso de

recubrimientos HVOF a industrias del área de minería, construcción, turbinas aéreas, barcos y botes, molinos, entre otras. La Figura 1.2 presenta los diferentes tipos de rociado térmico en función de la velocidad y temperatura que alcanza la partícula en el proceso. El proceso HVOF se ha desarrollado con el tiempo en cuanto a diseño de pistolas (generaciones) para alcanzar mayores velocidades de partículas, sin embargo respecto al proceso HVOF, los procesos HVAF (High Velocity Air-Fuel) y cold spray alcanzan velocidades muy superiores a este y por otra parte temperaturas relativamente bajas respecto a otros procesos como rociado plasma y arco eléctrico.

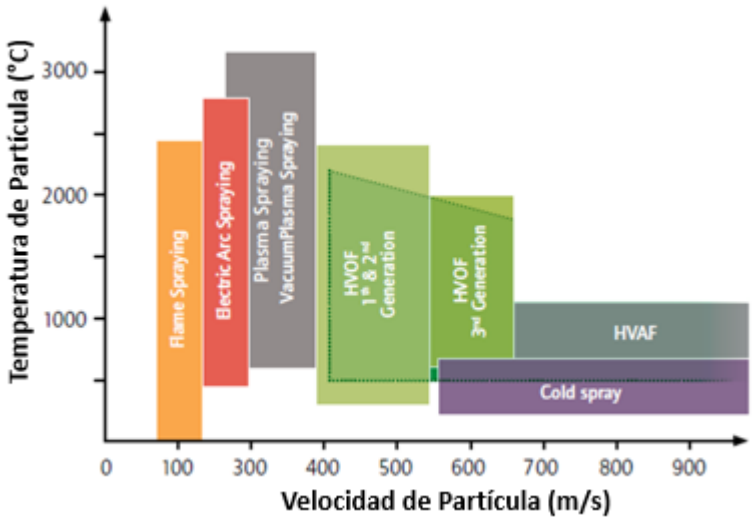

Figura 1.2: Tipos de rociado térmico [2]

Se ha reportado que la alta velocidad de partículas en el proceso HVOF reduce el sobrecalentamiento de la partícula, previniendo la oxidación y decarburización observada en recubrimientos rociados por Plasma [18], además de poseer bajos valores de porosidad respecto a aquellos recubrimientos fabricados por ese mismo proceso [18]. Estudios comparativos de los procesos HVOF y cold spray revelaron que en este último proceso se alcanzan menores temperaturas y por ende menor grado de decarburización de los carburos de tungsteno (WC) en el recubrimiento. Además, cold spray alcanza mayores velocidades de partícula, generando recubrimientos más densos y duros debido a la alta deformación plástica que experimentan los polvos. Kumar *et al.*[6] mostró que los recubrimientos obtenidos vía HVAF, proceso muy similar a cold spray, alcanzaron mayor resistencia a la abrasión y cavitación que recubrimientos fabricados con HVOF, sumado a un aumento en los valores

de esfuerzos compresivos. Por ejemplo, los esfuerzos compresivos observados en HVOF alcanzaron valores de hasta 300 (MPa) mientras que en HVAF éstos son mayores y del orden de 360-500 (MPa), favoreciendo la calidad del recubrimiento [6]. En la Figura 1.2 se observa que en el proceso de recubrimiento por plasma se alcanzan temperaturas cercanas a 3000 (°C) y menores velocidades de partículas respecto al proceso HVOF [2]. Lo anterior resulta en un aumento en el contenido de óxidos y en la porosidad de los recubrimientos.

En base a los antecedentes anteriores, los recubrimientos fabricados con el procesos HVOF poseen un lugar importante dentro de las técnicas de rociado térmico conocidas actualmente. Ahora bien, existe una variedad de alternativas comercialmente disponibles que compiten con la tecnología de recubrimientos por rociado térmico, que corresponden a métodos para endurecimiento superficial de aceros, entre los cuales destacan:

1. Métodos difusionales:

   Carburización: involucra el calentamiento de un acero de bajo contenido de carbono sobre la temperatura A3 (campo austenítico del diagrama de fase Fe-C) donde la solubilidad del carbono es alta en un ambiente rico en carbono proveniente de hidrocarburos gaseosos como, por ejemplo, metano (CH_4), propano (C_3H_3), y butano (C_4H_{10}). Luego de esto, la pieza es sometida a un temple para obtener una microestructura martensítica en la capa superficial. La superficie carburizada puede alcanzar valores de microdureza de hasta 900 (HV) y una profundidad de hasta 4 (mm) [23].

   Nitruración: es un proceso en el cual el nitrógeno difunde dentro de la superficie de un acero aleado a temperaturas entre 495 a 565 (°C). Durante el proceso, se desarrolla una capa en la superficie rica en nitruros del tipo Fe_2N. La superficie nitrurada alcanza espesores entre 25 (μm) a 0.7 (mm) y valores de microdureza en el rango 900-1000 (HV) [23].

2. Métodos químicos:

   Electroplating con cromo duro (EHC): proceso de electroplatinado donde el cromo es depositado desde una solución líquida ácida rica en Cr. Se obtienen recubrimientos

de espesor en el rango de 2 a 250 (μm) y valores de microdureza cercanas a 950 (HV).

3. Procesos de soldadura (hardfacing):

   Plasma Transfered Arc Welding (PTAW): es comúnmente considerado como un proceso de rociado térmico, pero históricamente se ha estudiado como un proceso de recubrimiento por soldadura. En este caso, se produce un arco eléctrico de corriente continua entre el cátodo de tungsteno y la pieza de trabajo. El material de aporte (que dará lugar al recubrimiento) es alimentado en forma de polvo. La temperatura del arco es muy superior al de una llama, por lo tanto, se produce la fusión del metal de aporte y del metal base. Lo anterior, resulta en una unión metalúrgica en la cual la interfase se caracteriza por contener fases resultantes de la interdifusión de elementos entre el recubrimiento y el metal base. Si se requiere, puede utilizarse auxiliarmente un gas protector.

En el esquema de la Figura 1.3 se muestra a modo comparativo las durezas correspondientes a algunos de los procesos más arriba mencionados. Cabe destacar que el proceso HVOF aumenta alrededor de 4 veces la dureza superficial de componentes de turbinas y, comparado con los tratamientos de endurecimiento superficial, alcanza comparativamente valores similares a los procesos de nitruración, carburizado y EHC. Bajo las consideraciones anteriores, el valor de los recubrimientos HVOF radica en ser un proceso de unión mecánica en el cual no existe dilución entre el sustrato y el material del recubrimiento pero que al mismo tiempo permite a un material, que posee pobres propiedades de resistencia superficial, mejorar su comportamiento superficial permitiendo la operación de piezas y estructuras a menores costos.

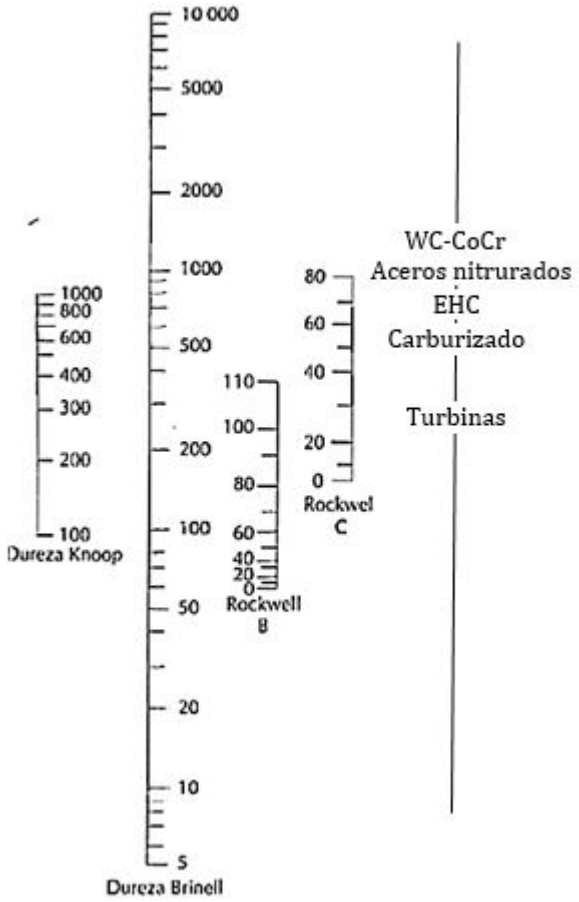

Figura 1.3: Comparación de durezas superficiales alcanzadas en materiales mediante la aplicación de diferentes procesos [3] (editada).

MARCO TEÓRICO

2.1 Variables de entrada del proceso HVOF que afectan en la calidad de los recubrimientos WC-10Co-4Cr

El efecto de las diferentes variables de proceso que pueden afectar la calidad del recubrimiento en cuanto a microestructura y propiedades mecánicas han sido estudiadas a nivel experimental y mediante modelación computacional. Investigadores han indicado que las variables del proceso con mayores efectos en la calidad del recubrimiento son: (a) tipo de combustible, (b) caudal de queroseno y oxígeno, (c) distancia de rociado, (d) tasa de alimentación de polvos, (e) flujo de gas alimentador de polvos (gas carrier) y, (f) geometría de la pistola. (g) tamaño de los carburos de tungsteno en polvos, A continuación se describirán cada una de las variables mencionadas.

2.1.1 Influencia del tipo de combustible y de la razón estequiométrica de gases

El **tipo de combustible** utilizado determinará principalmente la presión y temperatura en la cámara de combustión, las que a su vez, afectan la velocidad y temperatura de la partícula en la llama. Los combustibles gaseosos como hidrógeno e hidrocarburos producen baja presión, mientras que el combustible líquido de queroseno genera alta presión en la cámara de combustión [18]. Como se observa en la Figura 2.1, los sistemas que utilizan combustible líquido como hidrógeno alcanzan comparativamente menor velocidad y mayor temperatura en la partícula (marcador cuadrado lleno) que aquellos que utilizan combustible líquido queroseno (marcador triangular negro) [24, 25, 4]. En consecuencia, en el sistema

hidrógeno-oxígeno la partícula posee un mayor tiempo de residencia en la llama y, por ende, los carburos WC experimentan un mayor grado de decarburización ($WC \rightarrow W_2C$). Lo anterior resulta en la aparición de la fase dura W_2C embebida en una matriz fragilizada y endurecida por el enriquecimiento de W y C en solución sólida.

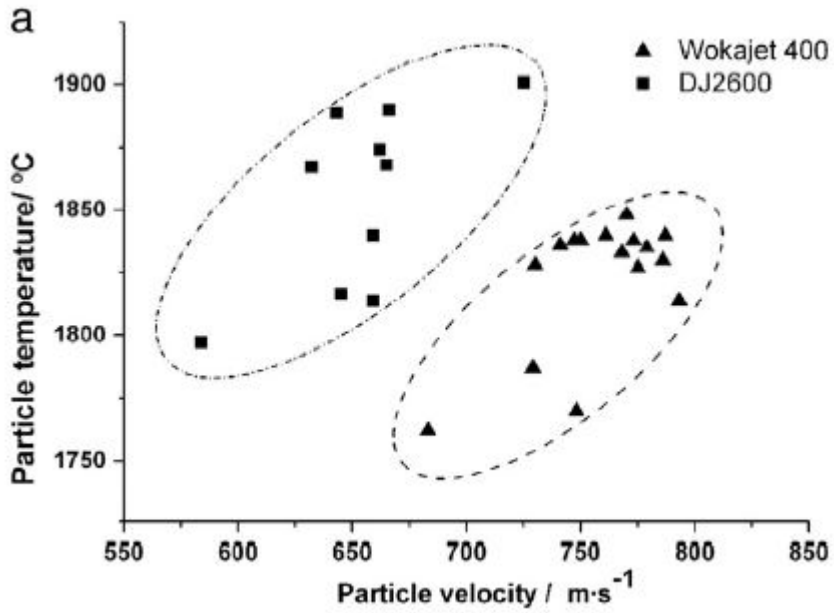

Figura 2.1: Efecto del tipo de combustible en HVOF con dis pistolas diferentes. En el caso de la pistola Wokajet 400 (mezcla oxígeno-queroseno) las partículas alcanzan altas velocidades y bajas temperaturas si se compara con la pistola DJ2600 (mezcla oxígeno-hidrógeno) en la cual las partículas alcanzan bajas velocidades pero altas temperaturas. [4]

En los sistemas HVOF el queroseno y oxígeno reaccionan en la cámara de combustión, donde los gases resultantes pasan a través de una garganta convergente-divergente y acelerados por el barril para salir de la pistola con velocidad supersónica (número mach mayor a 1). Los polvos son inyectados previo a la garganta, así, los gases de combustión con partículas de polvos son propulsados a través de la boquilla para impactar el sustrato, como se muestra en la Figura [2].

El queroseno es una mezcla de fracciones de petroleo relativamente no volátiles. Típicamente consiste en 60 % de parafinas, 32 % de naftenos y 7,7 % de aromáticos (% en volumen). En consecuencia, se debe tener en cuenta que el queroseno no tiene una fórmula química definida ya que es una mezcla de múltiples moléculas individuales de diferentes tamaños de la familia de los alcanos C_nH_{2n+2} con cantidades de átomos de carbono en

la molécula de queroseno en el rango de 9 a 17. Las propiedades promedio generales del queroseno son muy equivalentes al dodecano, $C_{12}H_{26}$ [26]. En base a lo anterior, Picas *et al.* determinó la razón estequiométrica de combustión asumiendo que la ecuación de combustión puede ser representada en la Ecuación (2.1):

$$2C_{12}H_{26} + 37O_2 \rightarrow n_1CO_2 + n_2CO + 13H_2O \tag{2.1}$$

donde los coeficiente n_1 y n_2 dependen de variables como la presión en la cámara de combustión, la razón entre combustible y oxígeno, flujo másico, geometría de la torcha, entre otras variables [9]. Esta reacción es altamente exotérmica, por lo que la llama alcanza su temperatura máxima cuando el flujo de oxígeno es suficiente para producir la combustión completa del queroseno. La razón estequiométrica queroseno/oxígeno es posible calcular conociendo los caudales molares de alimentación tanto de queroseno ($Q_{queroseno}$) como de oxígeno (Q_{O_2}) se presentan en las Ecuaciones (2.2) y (2.3), respectivamente.

El caudal volumétrico de gas oxígeno queda expresado en unidades de NLPM, que incluye una "N"previa a la unidad de volumen que indica su condición de "Normal", esto es, cuando un gas se encuentra en condiciones estándar de presión y temperatura (denominadas condiciones normales) cuando su presión es 0,101325 (Mpa) y su temperatura es de 273,15 (K).

$$Q_{queroseno}\left(\frac{mol}{min}\right) = Q_{queroseno}\left(\frac{l}{h}\right) \cdot 0,835\left(\frac{g}{cm^3}\right) \cdot \frac{10^3}{1}\left(\frac{cm^3}{l}\right) \cdot \frac{1}{60}\left(\frac{l}{min}\right) \cdot \frac{1}{170}\left(\frac{mol}{g}\right) \tag{2.2}$$

$$Q_{O_2}\left(\frac{mol}{min}\right) = Q_{O_2}(NLPM) \cdot \frac{1}{22,4}\left(\frac{mol}{l}\right) \tag{2.3}$$

Con lo cual es posible determinar el valor del coeficiente estequimétrico de combustión dado por la Ecuación (2.4).

$$C_e = \frac{1}{18,5} \frac{Q_{O_2}}{Q_{queroseno}} \tag{2.4}$$

De acuerdo a la Ecuación (2.4), si el C_e es igual a 1 significa que la reacción es completa, de otra manera, para valores de coeficiente estequiométrico menores a 1, es correcto hablar de una combustión incompleta, debido a la falta de oxígeno para realizar la combustión, por el contrario si es mayor a 1 la combustión contiene cierto caudal de oxígeno en exceso.

2.1.2 Distancia de rociado

La **distancia de rociado** corresponde a la longitud recorrida por las partículas entre el extremo de salida de la boquilla de la pistola y la superficie del sustrato. Estudios mencionan la dificultad para comprender este efecto ya que la distancia óptima varía significativamente de acuerdo con el sistema oxígeno-tipo de combustible empleado y de la configuración de la pistola, por lo que es altamente dependiente de las características de la llama generada por efecto del flujo de gases que ingresan a la cámara de combustión, motivos por los cuales que no se ha llegado a consensos sobre su efecto [27]. Sin embargo, se ha determinado que la distancia de rociado es uno de los parámetros críticos del proceso y que depende de diversos factores tales como: (a) de las especificaciones iniciales del fabricante de las pistolas de proyección respecto al tipo de pistola de rociado y de la configuración de combustión utilizada, (b) caudal de alimentación, granulometría y tipo de polvo de rociado y, (c) de las especificaciones del propio proveedor de los polvos de aporte.

En la Figura 2.2 perteneciente a resultados del estudio de Punset [5] muestra que cuando aumenta la distancia de rociado para un caudal determinado de combustible y oxígeno, la trayectoria que debe recorrer la partícula hacia el sustrato es mayor, dando tiempo para que la partícula disminuya su temperatura al entrar en contacto con lás moléculas de aire a temperatura ambiente. Así mismo, las partículas experimentan una disminución de velocidad como consecuencia del intercambio de momentum a lo largo del eje entre la pistola y el sustrato. En consecuencia, podría verse afectada la calidad de la adhesión y

ocurrir una baja significativa en la dureza, además de generarse un aumento en la porosidad del recubrimiento [28]. La influencia de distancia de rociado en los esfuerzos residuales es pequeña, sin embargo, un aumento en la distancia de rociado tiende a disminuir los esfuerzos residuales [29]. Pattison *et al.*[30] da cuenta que la velocidad de impacto de partículas y la eficiencia de deposición aumentan a medida que la distancia de separación aumenta desde cero, pero luego se reduce después de un punto de operación óptimo, lo que esta en concordancia con los resultados de Punset en su tesis doctoral [5].

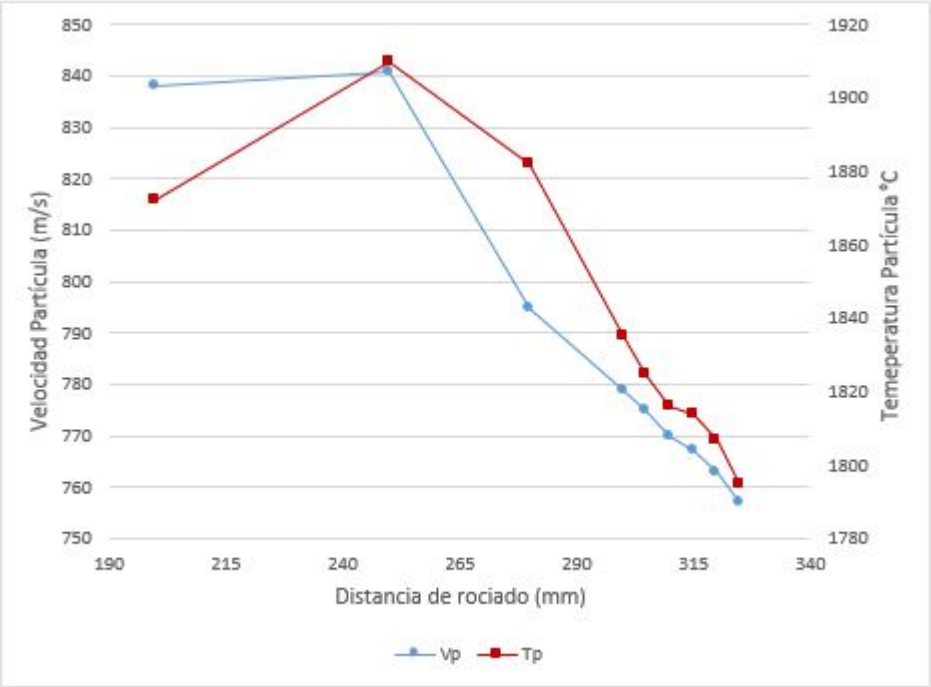

Figura 2.2: Efecto de la distancia de rociado en la temperatura y velocidad de las partículas en vuelo medido con sensor Accuraspray-G3 L y rociado con pistola WokaJet 400 con caudal de 900 (nlpm) de Oxígeno y 0.39 (lpm) de queroseno [5].

2.1.3 Polvos Cermet de la familia WC-CoCr

Los materiales empleados para la fabricación de recubrimientos se encuentran disponibles comercialmente y son extensamente utilizados en la alimentación del proceso en forma de polvos. Los polvos metal-cerámicos (cermet) de la familia WC-Co están formados por un compuesto intermetálico duro correspondiente a carburos de tungsteno (WC) embebidos en una fase metálica aglomerante (binder) de Co. Las partículas que conforman este polvo

poseen cierto grado de porosidad en la superficie como se observa en la Figura 2.3, la que puede ayudar a su calentamiento homogéneo durante el rociado. Estos polvos de WC-Co son empleados típicamente para usos de alta resistencia al desgaste, sin embargo, la resistencia a la corrosión de estos materiales es insuficiente para muchas aplicaciones, por lo que para tales casos se prefiere el uso de polvos disponibles comercialmente de composición WC-CoCr, donde la adición de cromo a la fase aglomerante entrega mejoras significativas de resistencia a la corrosión respecto a las aleaciones WC-Co. Las aleaciones de composiciones WC-10 %Co-4 %Cr y WC-6 %Co-8 %Cr en este sentido toman gran importancia y son ampliamente utilizadas en aplicaciones de rociado térmico.

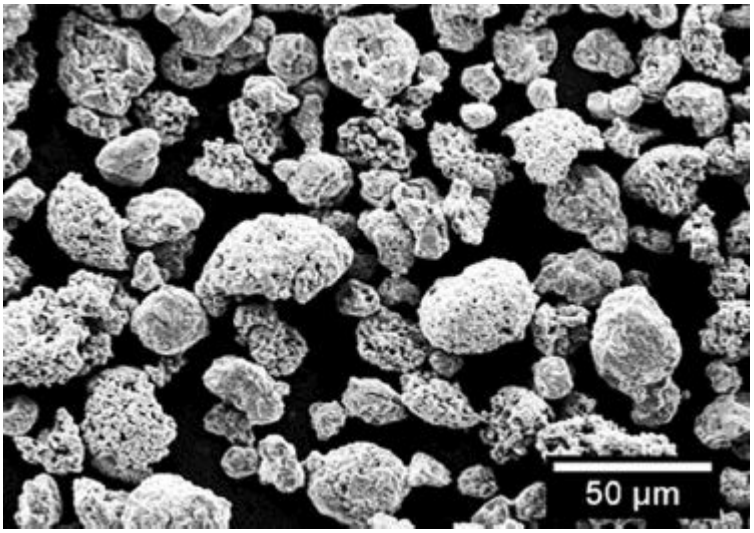

Figura 2.3: Polvos con morfología esférica de composición WC-10Co-4Cr wt. % (1350VM) de Praxair Surface Technologies [6]

En la interacción de las fases duras con la matriz aglomerante de Co, el sistema ternario W-C-Co es caracterizado por el equilibrio aparente entre la fase dura WC (carburo primario) y la fase metálica aglomerante de Co. La formación de carburos ternarios ocurre cuando existe una deficiencia de carbono, estos carburos son conocidos como η-carburos del tipo M_6C (en el rango de composición $W_{4-3}Co_{2-3}C$) y $M_{12}C$ (W_6Co_6C) y los κ-carburos W_3CoC. La fase $W_{4-3}Co_{2-3}C$ aparece en aquellas composiciones con menor deficiencia de carbono donde el compuesto W_3Co_3C es el más estable [31].

En particular, los polvos de composición WC-10 %Co-4 %Cr corresponden a 76.4WC-15.8Co-7.8Cr vol %. Así, la relación Co:Cr es 2:1 en volumen. Éstos son fabricados

mediante diferentes técnicas que producen variaciones en la morfología de los polvos y fases presentes, no obstante, los antecedentes bibliográficos convergen en que los polvos de la familia WC-CoCr posee la fase WC como fase principal con presencia de fases secundarias Co y los η-carburos M_6C y $M_{12}C$, observados como peaks de menor intensidad en difractogramas de las Figuras 4.6 y 4.7, donde la fase M_6C corresponde al compuesto Co_3W_3C y la fase $M_{12}C$ al compuesto Co_6W_6C. Otras características importantes de este polvo se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Características de polvos WC-10Co-4Cr wt. %.

Características Polvos	
Composición másica	10 %Co ; 5.3 %C; 4 %Cr; W balance
Distribución tamaño de polvos	-41 / +16 (μm)
Densidad	41 (g/cm^3)
Fase Principal	WC
Fases Secundarias	Co ; M_6C; $M_{12}C$

Existen básicamente dos tipos de polvos de la familia WC-Co-Cr disponibles comercialmente, la diferencia entre ellos radica en la distribución de tamaños de las partículas de WC. Uno de ellos es el polvo convencional que posee carburos primarios con tamaños del orden de 2-5 (μm), por otro lado, los polvos nanoestructurados son fabricados con partículas de WC en el rango de 70-500 (nm).

Thakur *et al.* [32] en su investigación analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE) los polvos de composición WC-10Co-4Cr wt. %, con morfología esférica y distribución de tamaño +15/-45 (μm), esto es, polvos con distribución de tamaños sobre 15 (μm) y bajo 45 (μm). Las Figuras 2.4 (a) y (b) muestran los polvos convencionales con tamaño de carburos en el orden de 2-4 (μm), mientras que en las Figuras 2.4 (c) y (d) se pueden observar polvos nanoestructurados con partículas de carburo WC en el orden de 200-500 (μm).

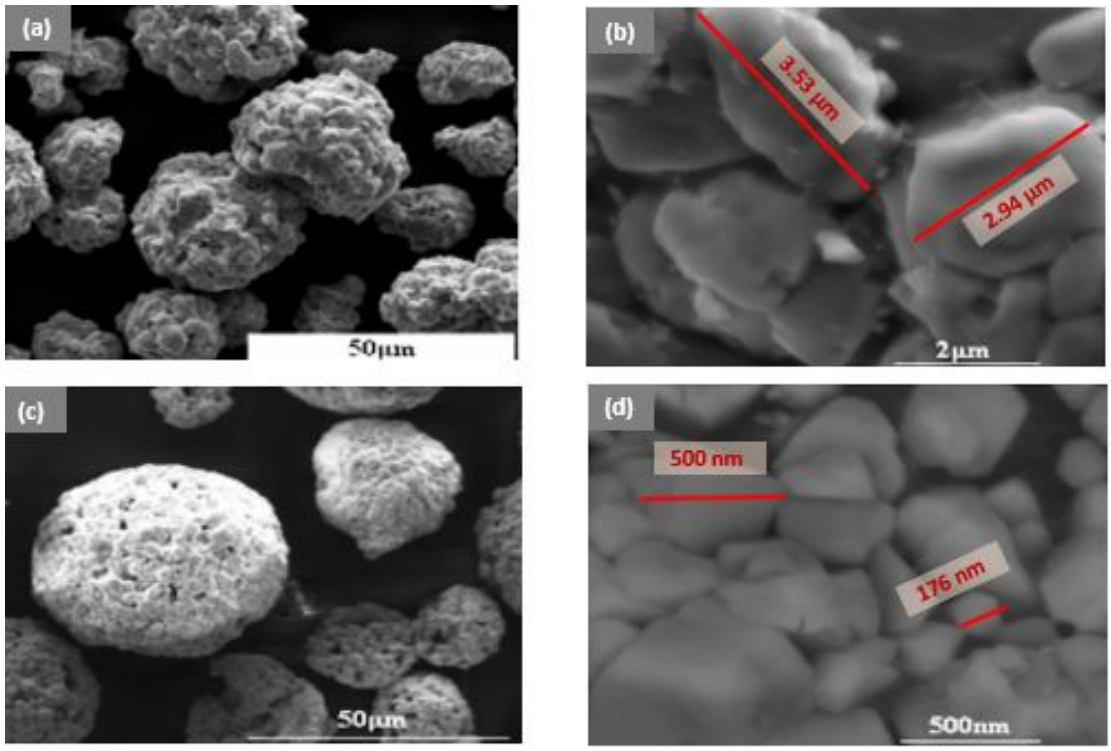

Figura 2.4: Micrografía SEM-BSE de polvos WC−10Co−4Cr wt. %. (a) Imagen de baja magnificación de las partículas aglomeradas de polvo convencional, (b) imagen de alta magnificación mostrando las partículas de carburo WC en polvos convencionales, (d) imagen en baja magnificación de las partículas aglomeradas de polvo nanoestructurado y (d) imagen de alta magnificación mostrando finas partículas de carburo WC en polvos nanoestructurado [32] (Editada).

2.2 Técnicas de caracterización de materias primas y recubrimientos

Existen diferentes instrumentos y métodos utilizados ampliamente para la caracterización tanto del material de polvos de recubrimiento como de los recubrimientos fabricados en el campo del rociado térmico, entre ellos se destacan los siguientes:

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda corta del orden de 1 (μm). La difracción de rayos x es una técnica utilizada para la determinación de estructuras (fases) cristalinas presentes en la muestra analizada. El difractómetro consiste en un equipo capaz de emitir un haz de rayos X monocromáticos

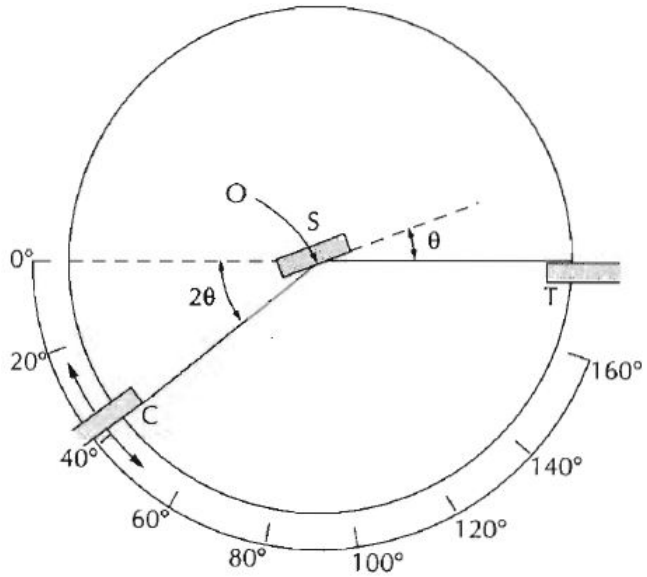

Figura 2.5: Esquema de un difractómetro de rayos X. T: fuente de rayos X, S: muestra, C: detector, O: Eje de giro de la muestra y del detector [3]

(igual longitud de onda, λ) sobre planos cristalográficos equidistantes (igual distancia interplanar, d_{hkl}) en un determinado ángulo de difracción (2θ) donde se cumple la Ley de Bragg como condición para la difracción con inteferencia constructiva de alta intensidad, dicha ley se presenta en la ecuación (2.5).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta \tag{2.5}$$

La Figura 2.5 muestra el esquema de un difractómetro del tipo $\theta - 2\theta$, allí se observa que la fuente de radiación y el detector se colocan sobre la circunferencia de un círculo en cuyo centro se posiciona la muestra analizada. Como resultado de la utilización de la difracción de rayos X se obtiene un difractograma y/o espectro de difracción como el que se muestra en la Figura 2.6.

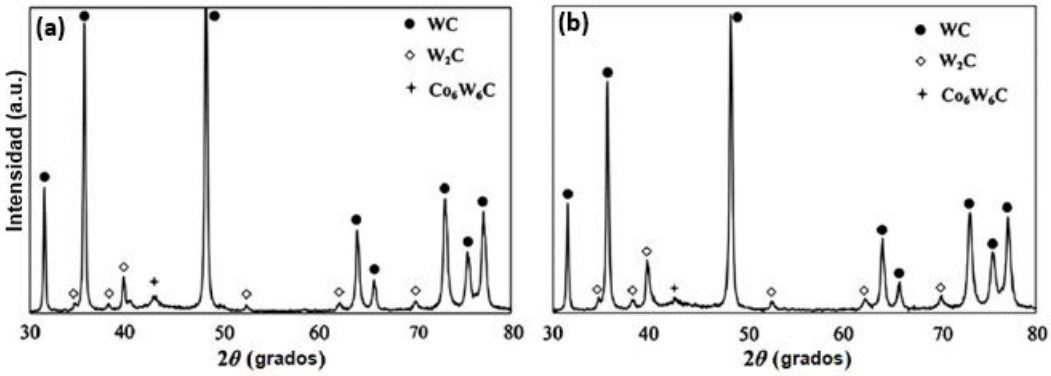

Figura 2.6: difractograma de recubrimientos fabricados con polvos (a) WC-12Co wt. %, (b) WC-10Co-4Cr wt. % [7]

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En un microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope), a diferencia del microscopio óptico, incide un haz de electrones (electrones primarios) de alta energía 200 (eV) a 50 (keV) sobre una muestra conductora e interactúa con sus átomos produciendo diferentes señales capturadas por uno o más detectores, para formar imágenes observables en la pantalla de un computador. Las principales señales producto de la interacción se muestran en la Figura 2.7:

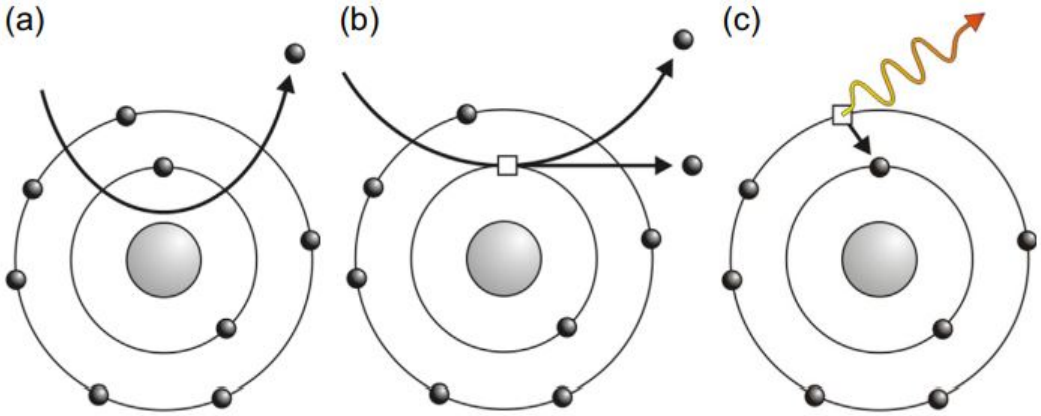

Figura 2.7: Interacción de electrones primarios con la materia. (a) Electrones retrodispersados, (b) Electrones secundarios, y (c) Emisión de un fotón de rayos X. [8]

- Electrones secundarios (SE): se producen cuando un electrón primario proporciona la suficiente energía a uno o varios de los electrones del átomo para saltar fuera del

orbital que lo contiene valores de energía típicos entre 1-10 (eV). Muchos cientos de electrones secundarios pueden ser excitados dentro de la muestra por solo un electrón primario pero solo aquellos que están excitados dentro de los 10 (nm) de la superficie de la muestra pueden escapar al vacío y ser detectados. Por esto, el detector de SE ofrece información de la topografía superficial, relieve, forma y tamaño del área analizada. [33]

- Electrones retrodispersados (BSE): también llamados electrones reflectados, se producen cuando el haz incidente interactúa con el núcleo cargado positivamente, así, el electrón es repelido y abandona la muestra con una fracción importante de energía del haz primario, por definición de al menos 50 (eV) [33]. Las imágenes de BSE muestran una alta sensibilidad a las diferencias en el número atómico; cuanto mayor es el número atómico, más brillante se muestra una fase de la muestra analizada en la imagen, estas son conocidas como imágenes de contraste Z. También es posible mediante la detección de BSE obtener información topográfica pero de menor resolución que la obtenida mediante SE.

- Dispersión de Rayos X (EDS): los rayos X se emiten cuando un electrón de capa orbital externa cae en la vacancia creada por la liberación de un electrón secundario de alguna capa orbital más interna. La energía de los rayos X está determinada por la diferencia de energía entre las dos capas orbitales y, por lo tanto, con el número atómico Z. La técnica es capaz de detectar desde Na (Z=11) y elementos más pesados [8] de manera semi-cuantitativa. La energía de cada rayo X es característica de cada elemento, por ende algunas aplicaciones generales de la técnica EDS destacan: la posibilidad de elaborar mapas de distribución de elementos o *mapping*, la elaboración de perfiles de concentración, además de realizar análisis químicos cualitativos y semi-cuantitativos [5]

2.2.3 Medición de propiedades de la partícula en vuelo

La microestructura de los recubrimientos rociados depende fuertemente de las propiedades de las pistolas utilizadas, de la llama generada y, a su vez, cómo esta última interacciona con las partículas rociadas. En la actualidad es posible medir con bastante precisión parámetros como la temperatura (T_p) y velocidad (v_p) de las partículas en vuelo, posicionando un sensor en alguna zona correspondiente a la trayectoria de las partículas. En este contexto, se ha empleado el uso del dispositivo Accuraspray G-3 L como sistema de medición y control de temperatura y velocidad de las partículas proyectadas en tiempo real en operación e incluso para la optimización de variables de operación con el objetivo de mejorar la calidad de los recubrimientos. Además, ha sido utilizado por diferentes investigaciones mencionadas en este trabajo [6, 1, 32, 4, 34, 5]. El sensor mide estas propiedades de las partículas de la siguiente manera [5]: (a) la T_p se determina mediante la utilización de un pirómetro de infrarrojos, mientras que (b) la v_p se determina mediante la correlación de dos medidas de intensidad de señal generadas por detectores de fibra óptica monocromática.

En la Figura 2.8 se muestra esquema de funcionamiento del sensor Accuraspray-G3 L para HVOF. El detector del sensor Accuraspray-G3 visualiza el flujo de partículas proyectadas en dos puntos distintos, separados aproximadamente 3 (mm) y situados a lo largo del haz de proyección (2). La señal proporcionada por el sensor (3) padece un retraso en el tiempo ya que ésta proviene de las mismas partículas medidas por el sensor (4) colocado 3 (mm) antes. Cada sensor proporciona una señal al detector correspondiente, que posteriormente las envía a sus respectivos detectores de señal (7 y 8). Una vez digitalizadas y representadas gráficamente las señales puede calcularse con exactitud el retraso de señal, medido en segundos, que permite junto con la ya conocida separación de los puntos de medida, calcular la velocidad de las partículas.

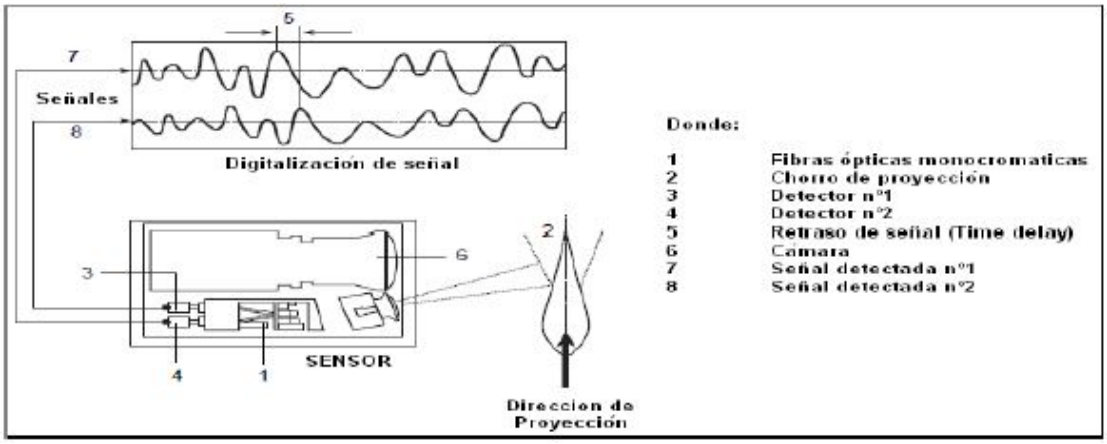

Figura 2.8: Esquema de funcionamiento del sensor Accuraspray-G3 L [5].

2.2.4 Preparación superficial del sustrato

Previo a la aplicación del recubrimiento, el sustrato debe ser sometido a las siguientes etapas de preparación:

- Desengrasado y limpieza, con el objetivo de eliminar partículas de polvo y restos de aceites que pueda tener el material ya sea por su uso en operación o mecanizado de piezas.
- Granallado *shot peening*, correspondiente a la etapa de limpieza superficial mediante el impacto de chorros de partículas. Comúnmente, se utiliza sílice o alúmina (Al_2O_3) proyectadas con aire comprimido. Tiene como objetivo la eliminación de óxidos superficiales, aumentar la rugosidad (R_a) de las muestras para mejorar la adherencia recubrimiento/substrato y la introducción de un campo de tensiones compresivas en la zona superficial y sub-superficial de las muestras
- Soplado para eliminar los restos de granalla procedentes de la operación.

Es importante considerar que la activación de superficies mediante granalla aumenta la reactividad química del material frente a fenómenos de oxidación y corrosión, lo que hace necesaria la pronta depositación del recubrimiento.

2.2.5 Propiedades mecánicas de los recubrimientos

Una de las propiedades mecánicas más importante de los recubrimientos es a dureza. El ensayo de dureza mide la resistencia a la deformación plástica de la superficie de un material al ser penetrado por un indentador. El ensayo Vickers (HV) es una prueba de microdureza que produce indentaciones pequeñas por lo que se requiere de un microscopio para obtener su medición. Generalmente, se ha observado que los materiales metálicos son de una dureza intermedia y los cerámicos son excepcionalmente duros [35]. En consecuencia, debido a la heterogeneidad de los recubrimientos de la familia WC-CoCr, la representatividad de la medición de microdureza dependerá de la carga aplicada y del lugar donde se realice el ensayo. Investigadores han reportado valores de dureza Vickers de los recubrimientos fabricados con polvos de WC-10Co-4Cr, medidos en la sección transversal del recubrimiento, que varían aproximadamente entre los 1122 y 1415 HV(0.3) con gran variabilidad dada la heterogeneidad de la microestructura del recubrimiento. Dichas mediciones de dureza se han realizado de acuerdo a Norma ASTM E384 “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials” [6, 11, 36].

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 Objetivo General

Caracterización de la microestructura y las propiedades mecánicas de recubrimientos duros fabricados mediante rociado térmico de alta velocidad oxígeno-combustible (HVOF).

2.3.2 Objetivos Específicos

1. Determinar el efecto del caudal de oxígeno y queroseno en la temperatura y velocidad de las partículas.

2. Evaluar el efecto de la velocidad y temperatura de las partículas en la microestructura

de recubrimientos fabricados con HVOF.

3. Evaluar el efecto de la velocidad y temperatura de las partículas en las propiedades mecánicas del recubrimiento (dureza).

METODOLOGÍA DE TRABAJO

Este trabajo surge de una vasta recopilación de datos de la literatura para lograr la síntesis de información respecto a las variables operacionales del proceso HVOF que tienen la más alta influencia en las características microestructurales y de dureza en recubrimientos metal-cerámicos (cermet). En especifico, se analizará la literatura asociada a nueve recubrimientos del tipo WC-Co [37, 14, 24, 38, 39, 12, 25, 29, 15] y a nueve recubrimientos del tipo WC-CoCr [31, 6, 36, 34, 4, 9, 1, 32, 11].

Se determinó que la velocidad (V_p) y temperatura (T_p) que alcanzan las partículas antes del impacto (ó en vuelo) son los factores determinantes de la microestructura y dureza de los recubrimientos en estudio. Dicho lo anterior y de acuerdo al estudio realizado se establece que las variables caudal de oxígeno y caudal de queroseno, que ingresan a la pistola de rociado, son aquellas con mayor influencia en dichos factores y, por ende, en lo que se focalizará el presente trabajo. Con el objetivo de evaluar los efectos como consecuencia única de las variables seleccionadas, las siguientes variables de entrada al proceso HVOF permanecerán constantes:

- Polvos de composición característica de la familia Cermet WC-CoCr.
- Uso de combustible queroseno.
- Flujo de alimentación de polvos.
- Flujo de gas carrier.
- Distancia de rociado.

- Geometría de pistolas.

En el esquema de la Figura 3.1 se muestra la estructura de la investigación realizada la cual se divide en dos partes: la primera consta de la evaluación termocinética de las partículas en vuelo, esto es, precisar el efecto que tienen las variables de entrada caudal de queroseno y caudal de oxígeno en la temperatura y velocidad de las partículas. Posterior a esto, se realizó la caracterización de los recubrimientos en términos de la microestructura y dureza como resultado de las variaciones de temperatura y velocidad que experimentan las partículas en su trayectoria previo al impacto en el sustrato. En específico, la caracterización microestructural estará enfocada en determinar el efecto de la T_p y v_p en la porosidad y en las fases presentes en el recubrimiento, en ésta última se especificaran n las siguientes: composición química de carburos y matriz aglomerante, morfología, distribución y fracción volumétrica de carburos en las distintas zonas del recubrimiento, observadas bajo técnicas de caracterización básicamente por microscopía electrónica y difracción de rayos X.

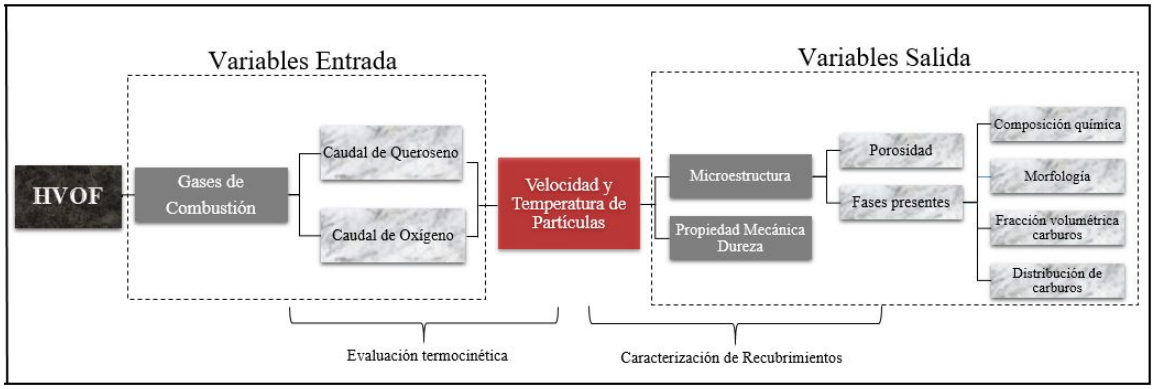

Figura 3.1: Metodología experimental

RESULTADOS

A continuación se presenta la caracterización de la microestructura típica de recubrimientos fabricados mediante HVOF con polvos de la familia Cermet WC-CoCr, mostrando variaciones en las microestructuras resultantes por efecto de la utilización de polvos con variaciones en el tamaño del carburo primario WC contenido en los polvos iniciales. Luego, en el contexto de la evaluación termocinética, se mide el efecto de las variables caudal de queroseno y oxígeno en los parámetros velocidad y temperatura de las partículas. Finalmente se muestra cómo afectan dichas propiedades de las partículas en vuelo (T_p y v_p) en la porosidad y dureza de los recubrimientos.

4.1 Caracterización microestructural

En el proceso HVOF las partículas de polvo calentadas alcanzan temperaturas de hasta 2200 (°C) y son aceleradas e impulsadas hacia la superficie del sustrato que ha sido preparado, generalmente mediante granallado. En el proceso de impacto se forma la unión mecánica con la superficie del sustrato y, las subsiguientes partículas causan el crecimiento del espesor del recubrimiento. Las partículas experimentan velocidades de enfriamiento muy altas, por lo general, del orden de 10^6 (K/s) para recubrimientos metálicos [18], de modo que la microestructura resultante en el recubrimiento es consecuencia de la acumulación de la microestructura producto del enfriamiento de cada una de las partículas que impactan y forman el recubrimiento.

En la Tabla 4.1 se resumen las propiedades físicas de los elementos químicos que forman parte de los polvos, tales como número atómico Z y temperatura de fusión. Se destaca el alto

número atómico del tungsteno respecto a los elementos cobalto y cromo que componen la matriz, permitiendo parte importante de la caracterización de los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido para la obtención de imágenes de contraste Z.

Tabla 4.1: Número atómico Z y temperatura de fusión de W, Co, Cr y C.

Elemento	Número atómico Z	Temperatura de fusión (°C)
W	74	3422
Co	27	1495
Cr	24	1907
C	6	3727

Los recubrimientos de la familia Cermet WC-Co poseen excelente resistencia a la abrasión [11, 9, 28] y, más aún, los recubrimientos de la familia WC-CoCr fabricados con polvos de WC-10Co-4Cr se caracterizan por poseer alta resistencia a la corrosión [11, 15, 28] y buena resistencia a fenómenos de erosión-cavitación [6, 1], destacándose, además, por su alta adhesión, mayor a 70 (MPa) (10000 (psi)) de acuerdo al ensayo de adhesión por tracción ASTM-C-633.

4.1.1 Microestructura típica de recubrimientos Cermet WC-CoCr

La caracterización de la microestructura típica de este tipo de recubrimientos fabricados con polvos WC-10Co-4Cr wt. % se realiza observando la sección transversal a través de una serie de micrografías obtenidas por microscopía electrónica SEM. A 400X (Figura 4.1) se identifican dos grandes regiones: una región de contraste gris claro correspondiente al recubrimiento y una región de contraste oscuro correspondiente al sustrato. El recubrimiento se muestra muy compacto, sin grietas ni fisuras de tamaños significativos, como muestra de buena cohesión, de igual forma se observa buena calidad de adhesión en la zona de unión sustrato-recubrimiento.

Ahora observando un poco más cerca a 2000X en la Figura 4.2, se identifica la presencia de dos fases: una fase clara y más brillante correspondiente a las partículas duras de carburos de tungsteno, embebidos en una segunda fase, más oscura y que varía en algunas tonalidades grises correspondiente a una matriz dúctil y aglomerante de cobalto-cromo (CoCr). La

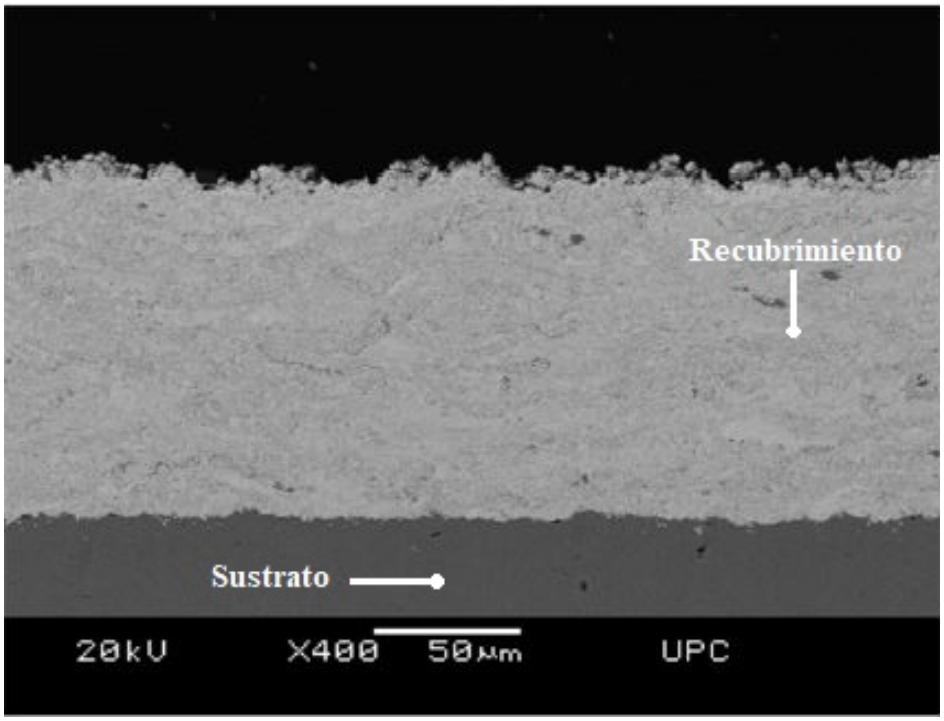

Figura 4.1: Micrografía SEM-BSE se la sección transversal de recubrimiento HVOF WC-CoCr rociado con la pistola Wokajet-400 [9]. 400X

fase clara (carburos) está distribuida homogéneamente en el recubrimiento. Además, se observa la presencia de porosidad observables como pequeños sitios muy oscuros. A 6000X (Figura 4.3) se observan las partículas de WC que presentan morfología de bloques con bordes semi-redondeados con variaciones de tamaños entre 1 a 5 (μm).

Los polvos cermet WC-CoCr están sujetos a considerables transformaciones de fases durante el rociado HVOF. Jacobs *et al.* [10], mediante imágenes SEM-BSE (Figura 4.4), identificó variaciones en la composición de la fase matriz. En dicha figura, se observan regiones de contraste claro que son ricos en tungsteno y, por lo tanto, corresponden a carburos de tungsteno, mientras que las zonas de tonos grises más oscuro contienen mayor porcentaje de cobalto y/o cromo. De aquí el hecho de designar que los recubrimientos poseen una microestructura “segregada”.

En la Figura 4.5 se puede observar en la periferia de los carburos de tungsteno una región de contraste más claro que el observado en el centro de los carburos. Esta fase de contraste más claro corresponde a una nueva fase W_2C la cual es indicativa de la reacción

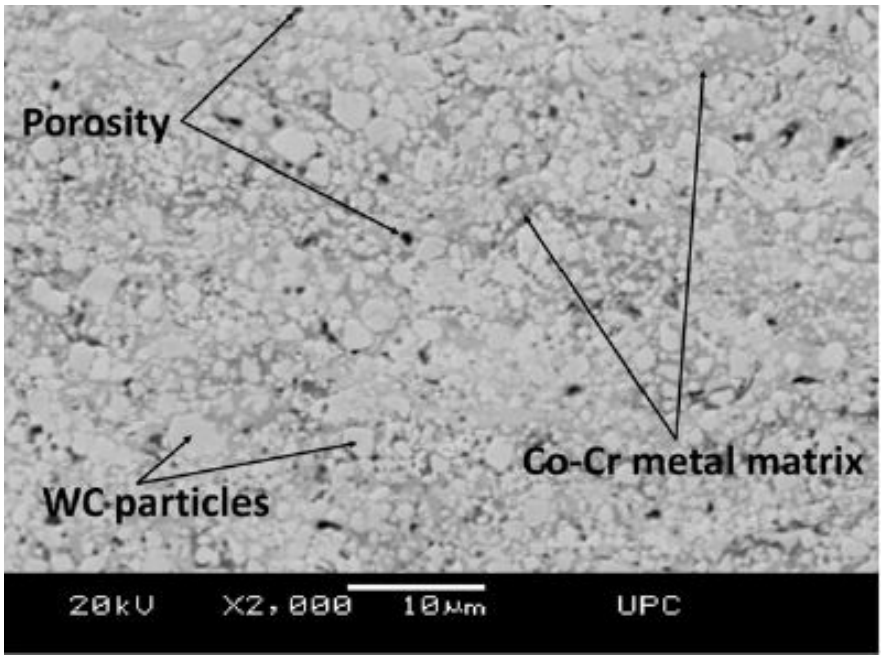

Figura 4.2: Micrografía SEM-BSE de la sección transversal de recubrimiento HVOF WC-CoCr rociado con pistola Wokajet-400[4]. 2000X.

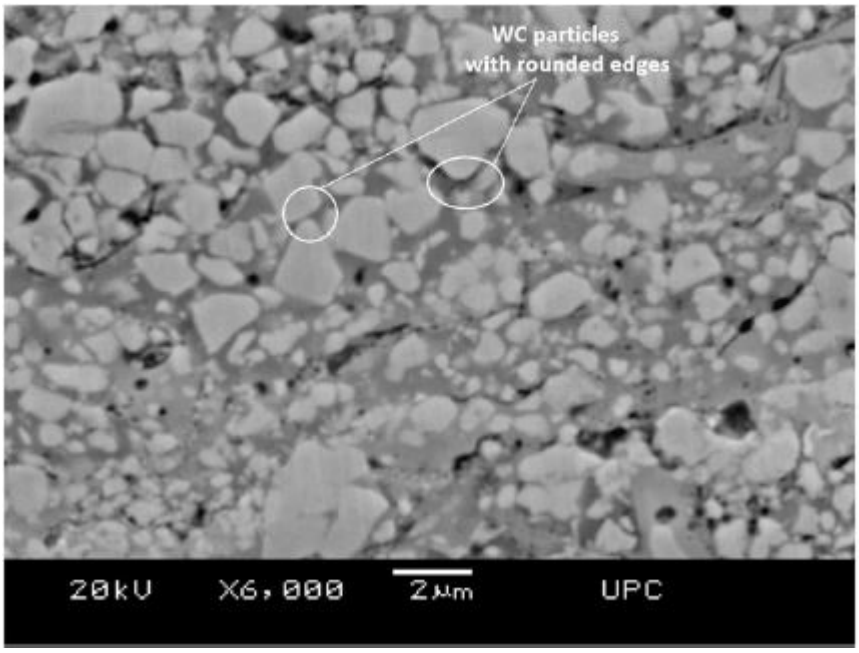

Figura 4.3: Detalle de microestructura a alta magnificación muestra partículas de carburo con morfología de bloques y algunos bordes redondeados, con variaciones de tamaños de 1 a 4 μm dentro de la matriz base de CoCr.[9]. 6000X.

de decarburización de los WC que ocurre en el rociado HVOF.

Con referencia a lo anterior, la microestructura de los recubrimientos fabricados con

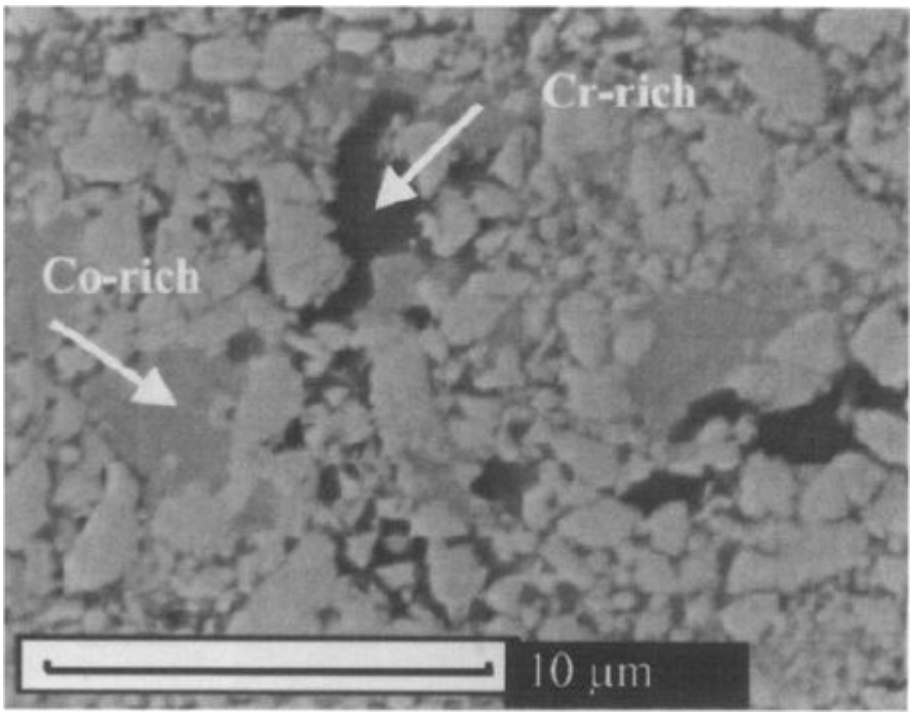

Figura 4.4: Imagen SEM (BSE) de recubrimiento HVAF con polvos de WC-10Co-4Cr. El análisis EDS muestra que zonas de la matriz con variaciones de contraste corresponden a zonas con diferentes concentraciones de Cobalto (gris claro) y Cromo (gris oscuro).[10]

polvos de WC-10Co-4Cr, y en general de la familia cermet WC-CoCr, muestran menor grado de descarburización de los carburos WC a fases como W_2C y, ocasionalmente cuando la oxidación es mayor, se puede observar la presencia de W puro [12]. La Figura 4.6 muestra el difractograma de rayos x realizados a los polvos iniciales de WC-10Co-4Cr para dos recubrimientos fabricados con dos pistolas distintas: JP-8000 (JPcoating) y Jet Kote III (JKcoating). Se puede observar en los polvos iniciales la presencia mayoritaria de WC (reflejos #1), de Co (reflejos #3) y de una tercera fase con estequiometría Co_3W_3C donde su presencia se puede deber al método de fabricación de los polvos (sinterizado). Los autores sugirieron que tanto en el recubrimiento JP como en el recubrimiento JK es posible observar fases amorfas (reflejos anchos que se observan como "lomos de toro" entre los ángulos 2θ 35°-50°). La aparición de fases amorfas es algo que aún no se encuentra bien entendido y requiere de un estudio más acabado utilizando microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Algunos autores [10, 38, 39] reportan los efectos negativos en la resistencia a la abrasión

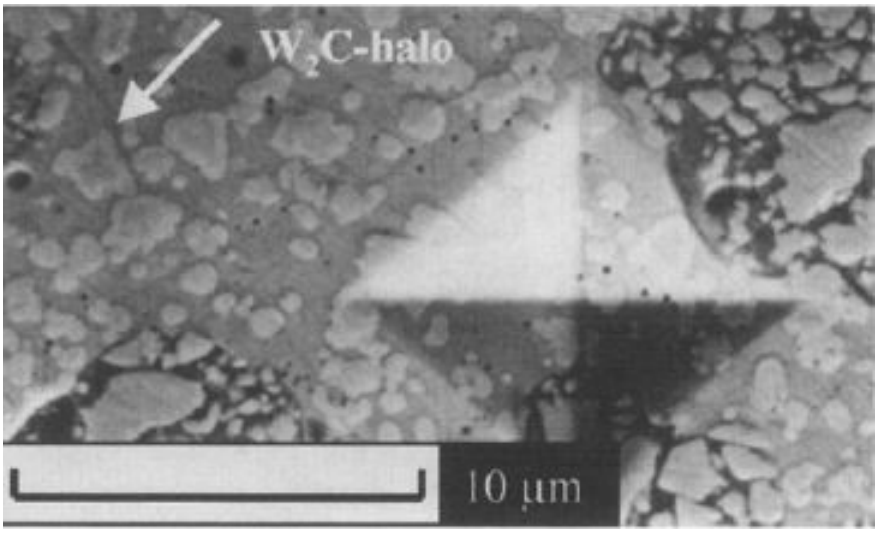

Figura 4.5: Imagen SEM (BSE) de recubrimiento HVOF de polvos de WC-10Co-4Cr. Se muestran halos de la fase W_2C alrededor de las partículas WC. La fase aglomerante es gris claro, indicando altos porcentajes de tungsteno presente.[10]

de los recubrimientos producido por la descarburización de los carburos de WC, dado al aumento de la fragilidad producido por la presencia de la fase W_2C (más duros y frágiles que WC). Kumar *et al.* [6] estudiaron los polvos Praxair 1350VM y fabricaron recubrimientos con la pistola JP5000. El difractograma de los polvos iniciales y del recubrimiento fabricado se presentan en la Figura 4.7. De acuerdo a este difractograma, los polvos iniciales están constituídos por carburos de WC como fase principal y las fases secundarias Co (matriz) y carburo tipo $M_{12}C$ (Co_6W_6C); mientras que el recubrimiento está constituido por WC y W_2C. En este caso ocurre decarburización del carburo WC dando lugar a W_2C. Además, se observa que la fase W_6Co_6C se disuelve en la matriz durante el proceso de rociado.

4.1.2 Influencia del tamaño de los carburos de tungsteno WC en la microestructura y calidad de los recubrimientos duros WC-10Co-4Cr.

Stewart *et al.* [12] realizaron recubrimientos de polvos WC-17Co wt. % convencional y WC-15Co wt. % nanoestructurado que contenían partículas de WC en el rango de tamaño 2-5 (μm) y 70-250 (nm), respectivamente. Los autores observaron diferencias a escala microestructural y, además, observaron diferencias en la composición química y fracción

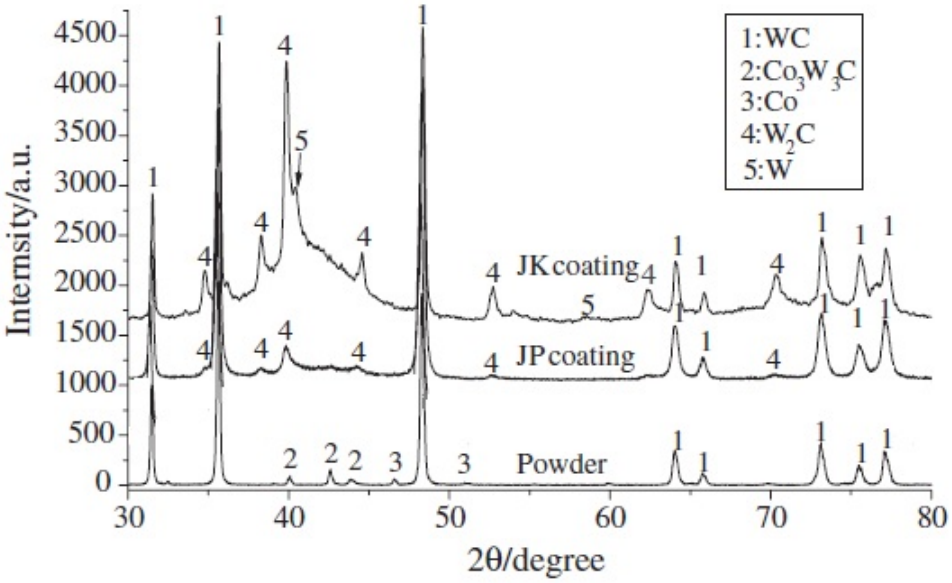

Figura 4.6: Difractogramas de rayos x realizado a los polvos iniciales de WC-10Co-4Cr y recubrimientos con pistolas de HVOF JP-8000 (JPcoating) y Jet Kote III (JKcoating) [11].

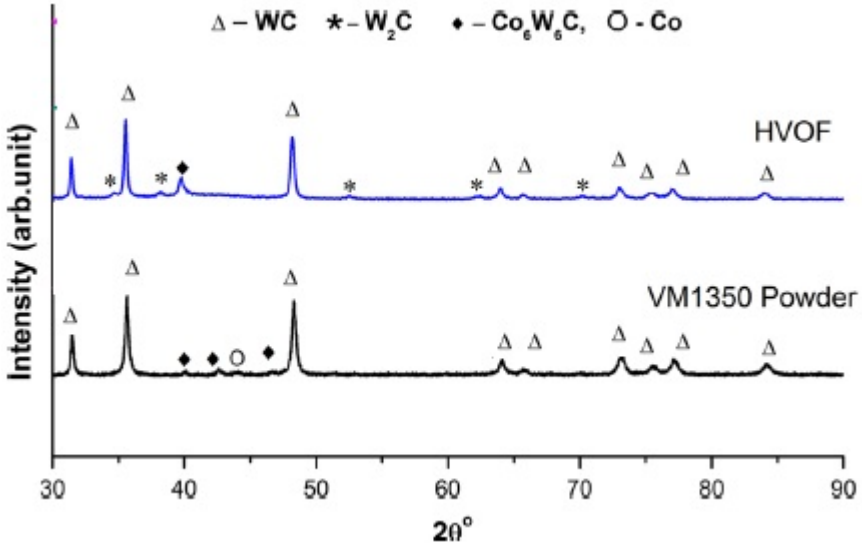

Figura 4.7: Difractograma de rayos x de polvos 1350VM usados para recubrimiento HVOF [6]

volumétrica de las fases presentes. La microestructura de la sección transversal del recubrimiento convencional se presenta en la Figura 4.8(a) en la cual se observa una morfología de "splats" (región alargada resultante del impacto y deformación de una partícula de polvo) con regiones intercaladas de contraste oscuras y claras. La fracción volumétrica de carburos medida metalográficamente en el recubrimiento fue de 27 %, valor significativamente menor que el contenido medido en los polvos antes del rociado, correspondiente a 65 %.

Además, la fracción volumétrica de carburos difiere significativamente entre la región oscura y la región clara; estimada en 38 % en el primer caso y sólo de 9 % en el último caso. En la región oscura de la matriz, se observan partículas angulares de WC, mientras en las regiones más claras las partículas de carburo de tungsteno tiene una apariencia más redondeada y a menudo están parcial o completamente envueltas en su periferia por una fase de contraste brillante de morfología irregular (mismos halos observados en la Figura 4.5) correspondiente al compuesto intermetálico W_2C, información confirmada mediante análisis EDX. La Figura 4.8(b) muestra en detalle la diferencia de contaste entre el centro de los carburos de WC y la periferia. La composición química de la región oscura de la matriz aglomerante fue de 20-40 at. % W y 20-40 at. % C mientras que la región de la matriz aglomerante más clara fue de 40-60 at. % W y 10-40 at. % C. Por lo tanto, los diferentes niveles de contraste de la matriz se deben principalmente a los diferentes niveles de W que contienen las distintas regiones y fases presentes.

Hechas las observaciones anteriores y considerando los resultados de la Figura 4.9), los autores determinaron que los recubrimientos nanoestructurados tienen problemas asociados a una mayor descarburización de la fase WC durante el rociado (reflejos W_2C con peaks de mayor intensidad respecto a recubrimiento convencional en las fases W_2C y W metálico) debido a la mayor superficie de área por unidad de volumen de las partículas de WC iniciales expuestas a temperatura y oxidación, dando lugar al proceso de decarburización.

Adicionalmente, Stewart *et al.*[39] mencionaron que algunos investigadores desarrollaron previamente el concepto de decarburización como la transformación de WC a W_2C o formación de W en términos de la oxidación directa de la partícula sólida de carburo, esto es, la reacción de carbono con oxígeno en el gas caliente provocando el empobrecimiento del elemento promoviendo la transformación de fase. Sin embargo, este mecanismo sólo afecta a las zonas de exposición gas/partícula mientras que la Figura 4.8 revela una microestructura en capas de matriz con diferentes contrastes de grises, lo que sugiere una significante disolución de la partícula WC. Más aún, también podría esperarse que el cobalto fundido moje la partícula de carburo previniendo el contacto directo con el gas, de esta manera, el mecanismo propuesto como resultado de estas observaciones es propuesto

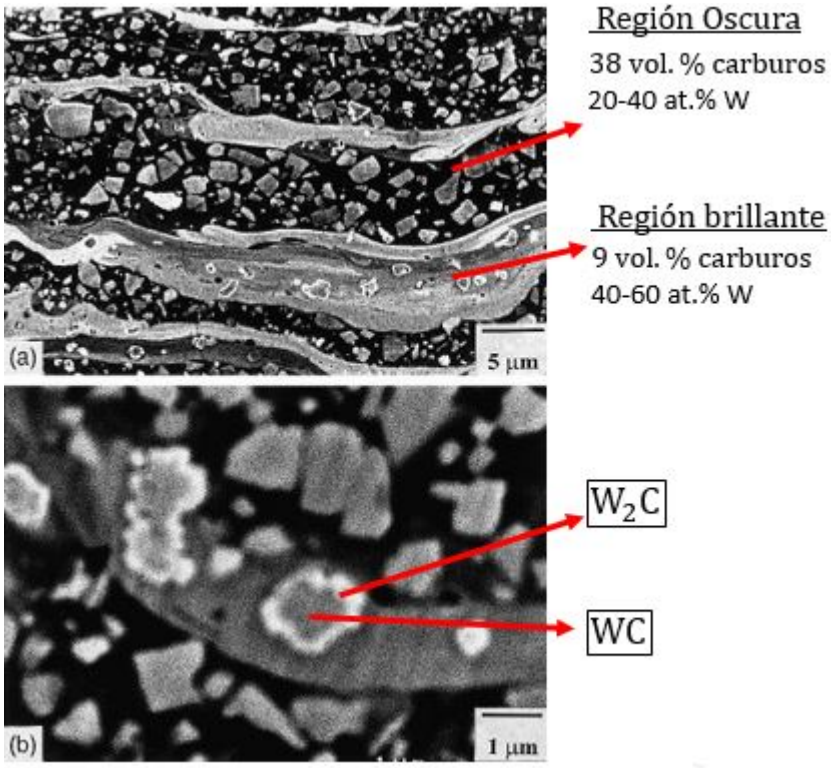

Figura 4.8: (a) Imágenes SEM-BSE de la sección transversal del recubrimiento de polvo convencional mostrando una morfología de "splats". Son visibles partículas de WC de morfología angular en la región oscura de la matriz y partículas redondeadas en la zona de la matriz aglomerante de contraste gris claro. (b) Aumento de la magnificación de la imagen BSE de partículas redondeadas de (a) que muestran una periferia rica en W [12].

en la Figura 4.11 de acuerdo con [14] y se describe a continuación:

Cuando las partículas WC/Co entran en contacto con el gas caliente (Figura 4.11 a-b) incrementan su temperatura y la matriz de cobalto comienza a fundir luego de un corto periodo de tiempo (orden de milisegundos), luego una vez que el cobalto está fundido, rápidamente las partículas de WC comienzan a disolverse parcialmente en la matriz a la temperatura eutéctica 1350 (°C) (ver Figura 4.10) resultando en una matriz de cobalto enriquecida de W y C, mientras en paralelo ocurre la reacción de carbono, probablemente desde el líquido o del borde de la partícula en disolución, con oxígeno para formar CO ($2C + O_2 \rightarrow 2CO$) produciendo pérdidas de carbono en el recubrimiento respecto al contenido inicial en los polvos. Cuando la partícula impacta y comienza su enfriamiento (Figura 4.11 c-d), desde el cobalto sobresaturado resulta la formación de

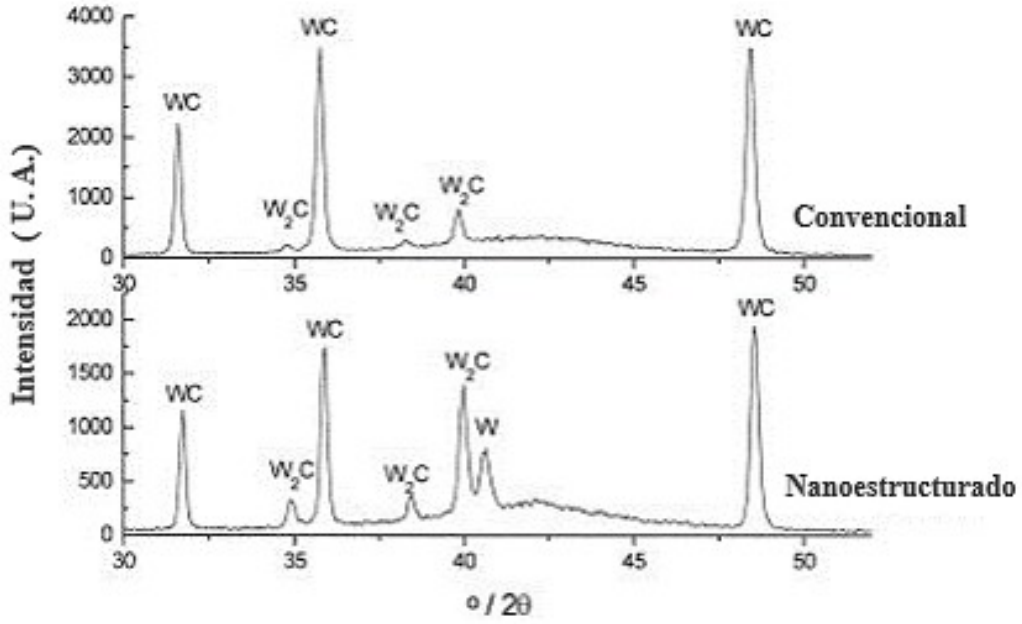

Figura 4.9: Difractograma de recubrimientos fabricados con polvos WC-17wt. %Co (arriba) convencional y polvos WC-12wt. %Co (abajo) nanoestructurados, ambos depositados bajo las mismas condiciones.

las fases W_2C y W dependiendo de la severidad de la pérdida de carbono. Finalmente, al enfriar bajo la temperatura eutéctica puede ocurrir la precipitación de fases η-carburo desde la matriz rica en Co, debido a una reducción de la solubilidad de los sólidos con la disminución de la temperatura.

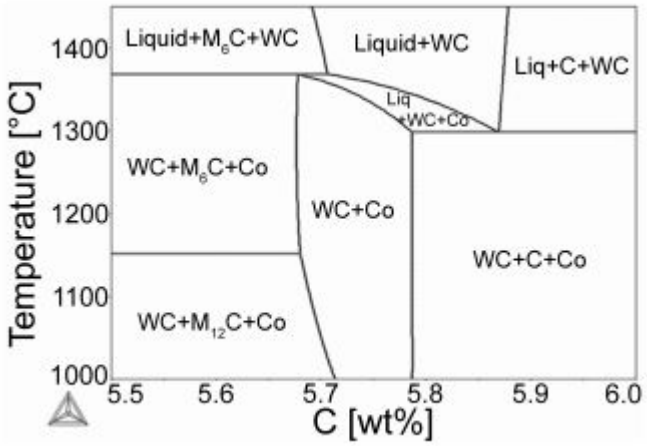

Figura 4.10: Diagrama de fase del sistema W-C-Co con 10 % wt. Co [13].

Otro factor que consideraron los autores fue el gradiente térmico que existe entre el

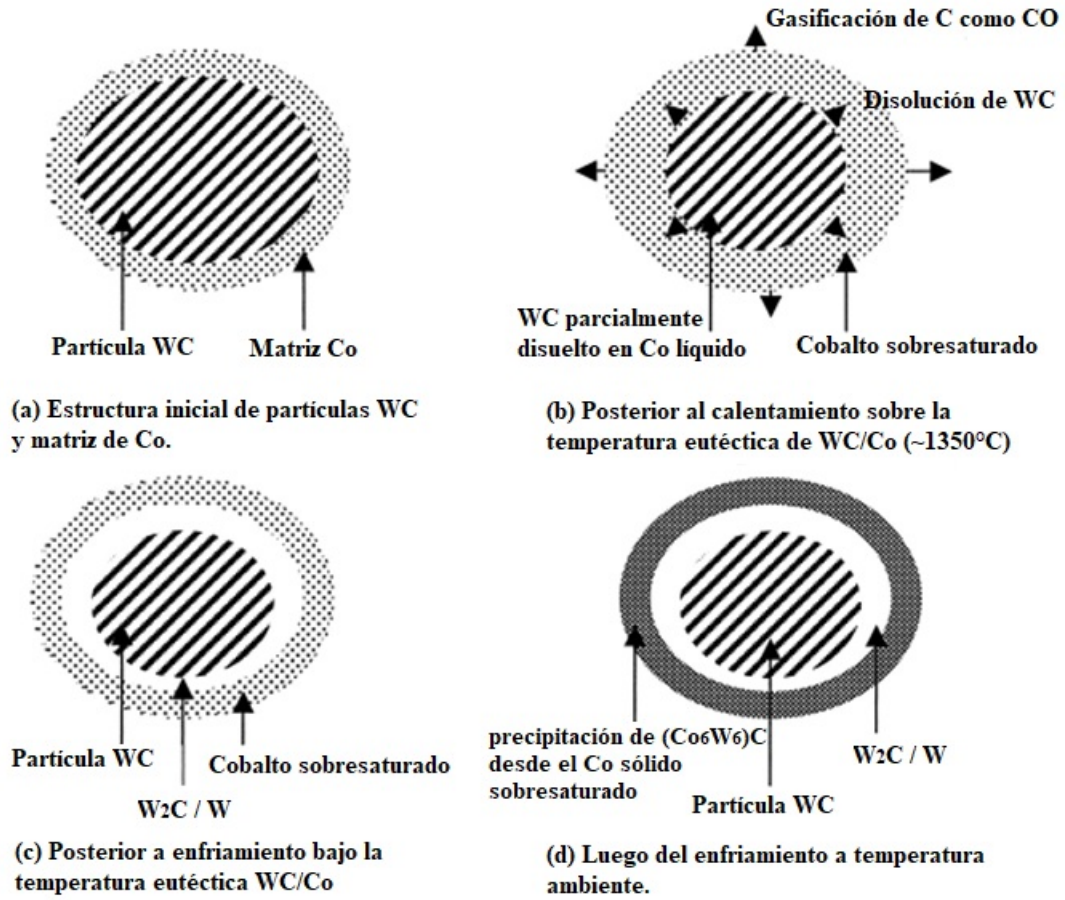

Figura 4.11: Representación esquemática de la secuencia de eventos propuesta que representan el fenómeno de decarburización de partículas rociadas de polvo WC/Co, acompañado de la formación de las fases W_2C y carburos de tungsteno ternarios. [14]

centro de los carburos y su periferia, determinando una variación de temperatura de 1 (°C) para partículas de polvo de 5 (μm) y 20 (°C) para partículas más grandes de 40 (μm), por lo que si sólo se considera este efecto térmico, el grado de disolución de WC se espera que sea similar en el centro y en la periferia de las partículas de polvo, incluso en las de mayor tamaño.

4.1.3 Efecto del flujo de queroseno y oxígeno en la temperatura y velocidad de las partículas en vuelo

En el marco de la caracterización termocinética, medir la presión en la cámara de combustión es una forma alternativa de caracterizar la velocidad de los gases producido y, por

ende, de las partículas que transporta para de esta manera comprender su comportamiento. Esto dado que si luego de la combustión la presión alcanzada en la cámara es mayor, los gases escapan a una mayor velocidad, debido a la alta diferencia de presión que existe allí respecto a que existe fuera de la pistola (atmosférica).

Wang *et al.* [15] realizaron experimentos variando los caudales de oxígeno y queroseno que ingresan a la pistola y midió la presión que se alcanzó en la cámara de combustión. Existen diversas formas de aumentar dicha presión y que se observan en la Figura 4.12, siempre que estas combinaciones se permitan dentro de los alcances de la pistola, las cuales se detallan a continuación:

- **Aumentar el caudal o velocidad de flujo volumétrico de Oxígeno (nlpm) a caudal de queroseno constante**. Al aumentar en 70 (nlpm) el oxígeno que ingresa a la cámara se produce un aumento de 0.04 (MPa) en la presión de los gases, correspondientes a un 5.7 % de aumento. El aumento en el caudal de oxígeno resulta en el aumento del Ce hasta por sobre el valor de 1.
- **Aumentar el caudal o velocidad de flujo volumétrico de queroseno (lpm) a caudal de oxígeno constante**. Se logran un aumento de 2.8 % en la presión de la cámara de combustión (correspondiente a 0.02 (MPa)) por cada 0.3 (lpm) que se adicionan de queroseno a la reacción, disminuyendo la razón estequimétrica (Ce).
- **Aumento del flujo total de combustión manteniendo el coeficiente o razón estequiométrica (Ce) constante** logra el mayor impacto en la presión de la cámara, produciendo un aumento de hasta 9 % en la presión en la camara, correspondiente a 0.063 (MPa).

Adicionalmente, se observa que es posible alcanzar presiones en el rango de 0.66 a 0.78 (Mpa), esto es entre 7 a 8 veces más altas que la presión atmosférica, resultando ser la fuerza impulsora para la aceleración de gases conteniendo polvos y su mayor energía cinética al momento del impacto. Este comportamiento para la velocidad de las partículas también fue descrito en los hallazgos de Picas *et al.* [4], los cuales estudiaron el efecto

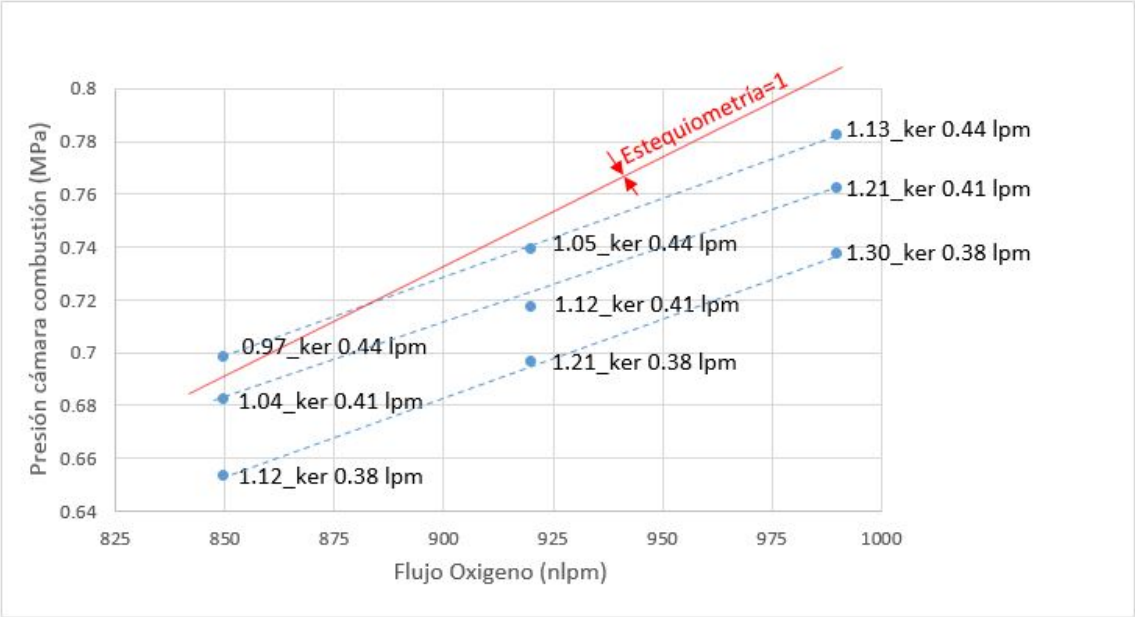

Figura 4.12: Resultados de presión en la cámara de combustión (Pcc) a partir de nueve diferentes combinaciones de caudales de oxígeno y queroseno en cámara de combustión de pistola JP-8000. [15]

del coeficiente estequiométrico en los parámetros de la partícula en vuelo con polvos WC-10Co-4Cr wt. % utilizando la pistola WokaJet-400 a una distancia de rociado constante de 300 (mm). Los valores de velocidad de partículas reportados en dicha investigación fueron medidos mediante el sensor Accuraspray G3 como un promedio de la velocidad que alcanzan antes del momento del impacto donde se infiere que estos se ven directamente afectados por el aumento tanto del caudal de oxígeno como de queroseno. Ahora bien, en la mayoría de los puntos mostrados en los gráficos de las Figuras 4.13 y 4.14 se ha indicado el valor del coeficiente estequiométrico correspondiente a cada caso. El punto en común entre ambas gráficas son caudales de 900 (nlpm) de oxígeno y 0.39 (lpm) de queroseno, correspondiente a Ce=1.15 donde se midió que la partícula alcanza la velocidad 779 (m/s).

En la Figura 4.13 se muestra cómo aumenta la velocidad de las partículas en vuelo cuando se aumenta el caudal de queroseno manteniendo el caudal de oxígeno constante e igual a 900 (nlpm). Este fenómeno es observado y descrito anteriormente en la Figura 4.12 al posicionarse en un flujo específico de oxígeno e incrementando el ingreso de queroseno a la pistola (disminución del Ce). De la misma forma se observa en la Figura 4.14 que al

mantener un flujo constante de 0.39 (lpm) de queroseno, un aumento del flujo de oxígeno producirá un incremento en la velocidad de las partículas, fenómeno también observado en la tendencia de las rectas diagonales segmentadas de la Figura 4.12.

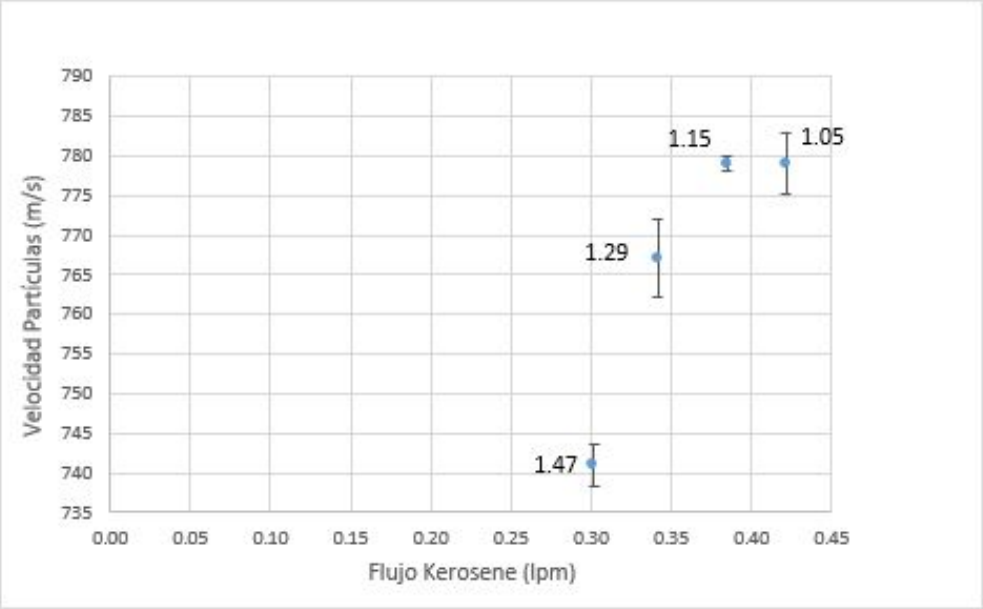

Figura 4.13: Efecto del aumento del aumento del caudal de queroseno en la velocidad de las partículas rociadas a caudal de oxígeno constante e igual a 900 (nlpm) en pistola WokaJet 400 a una distancia de rociado de 300 (mm). [4]

Se ha descrito entonces que el **flujo total de combustión** tiene como consecuencia un aumento directo de la presión en la cámara de combustión, por lo tanto, es la variable con mayor influencia en el aumento de la velocidad de partículas [18] que son transportadas a través del flujo de gases de combustión (pluma) hacia el sustrato. El aumento de esta variable produce a su vez, un aumento en la temperatura de la llama y en consecuencia, de la partícula; disminuyendo así la cantidad de partículas sin fundir.

Es por esto y en base a las consideraciones anteriores, observando los resultados que se muestran en las Figuras 4.12,4.13 y 4.14 sobre el efecto que los flujos de combustible y oxígeno para la reacción en la cámara de combustión se determina que el orden de influencia en la velocidad de las partículas durante el rociado térmico viene dado por el flujo total (Ce=cte) > flujo de oxígeno > flujo de queroseno.

Los efectos en la temperatura de las partículas en vuelo también fueron descritas por

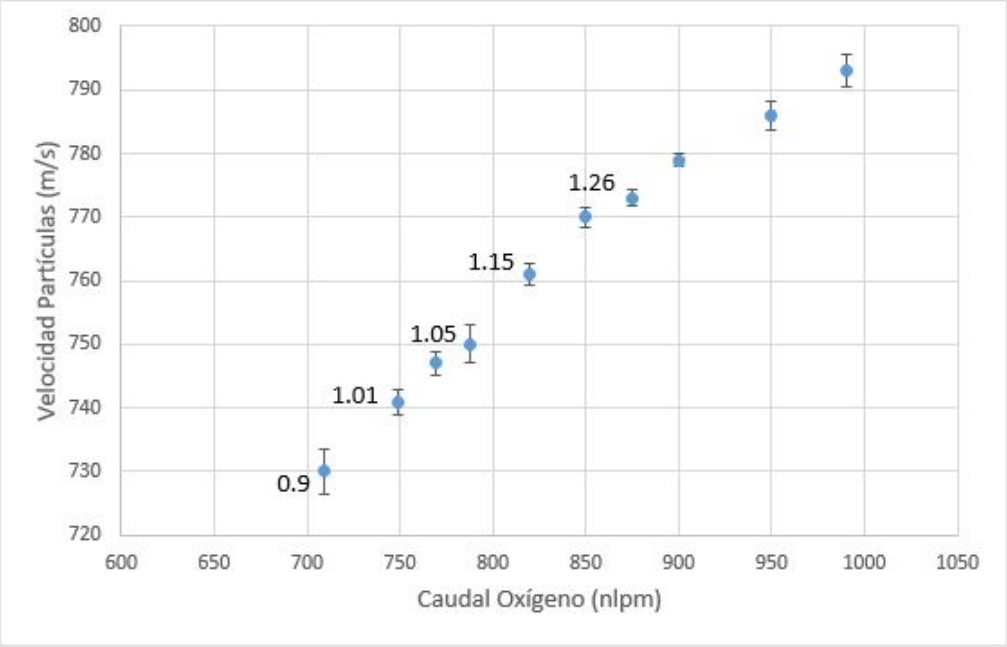

Figura 4.14: Efecto del aumento del aumento del caudal de oxígeno en la velocidad de las partículas rociadas a caudal de queroseno constante e igual a 0.39 (lpm) con pistola WokaJet 400 a una distancia de rociado de 300 (mm). [4]

Picas *et al.* [4] y sus resultados se muestran en las Figuras 4.15 y 4.16. En dichas figuras se han marcado los datos con etiquetas, donde el primer valor corresponde a la razón estequiométrica y luego se especifica el caudal de oxígeno.

En la Figura 4.15 se muestra principalmente el comportamiento de la temperatura de las partículas cuando se mantiene un flujo constante de queroseno en 0.39 (lpm) y se varía la razón estequiométrica en base a variaciones en el caudal de oxígeno. El máximo valor de temperatura es de 1842 (°C) y alcanza en la razón estequiométrica de 1.08 con 0.39 (lpm) de queroseno y 850 (nlpm) de oxígeno. Ahora bien, si el caudal de oxígeno no es suficiente para producir la combustión completa, la reacción no alcanza su temperatura máxima y en consecuencia la partícula alcanza menores temperaturas. Lo mismo ocurre cuando se tiene oxígeno en exceso, los autores indican que el flujo que queda sin reaccionar actúa como gas refrigerante, produciendo leves enfriamientos del flujo gaseoso. Ambos casos recién mencionados implican variaciones de alrededor de 28 (°C) menos respecto a la temperatura máxima en el rango estudiado de variaciones entre 709 y 990 (nlpm) de oxígeno. Ahora bien, en la Figura 4.16 pueden observarse los datos experimentales

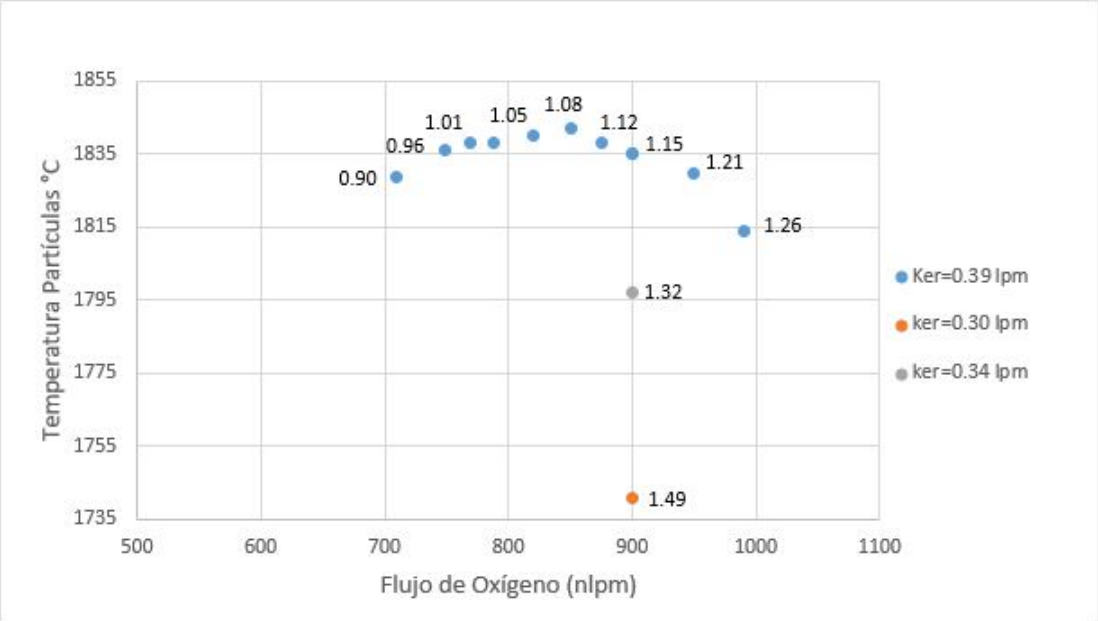

Figura 4.15: Efecto del caudal de oxígeno en la temperatura de las partículas rociadas a caudal de queroseno constante por pistola WokaJet 400 a la distancia de rociado de 300 (mm). [4]

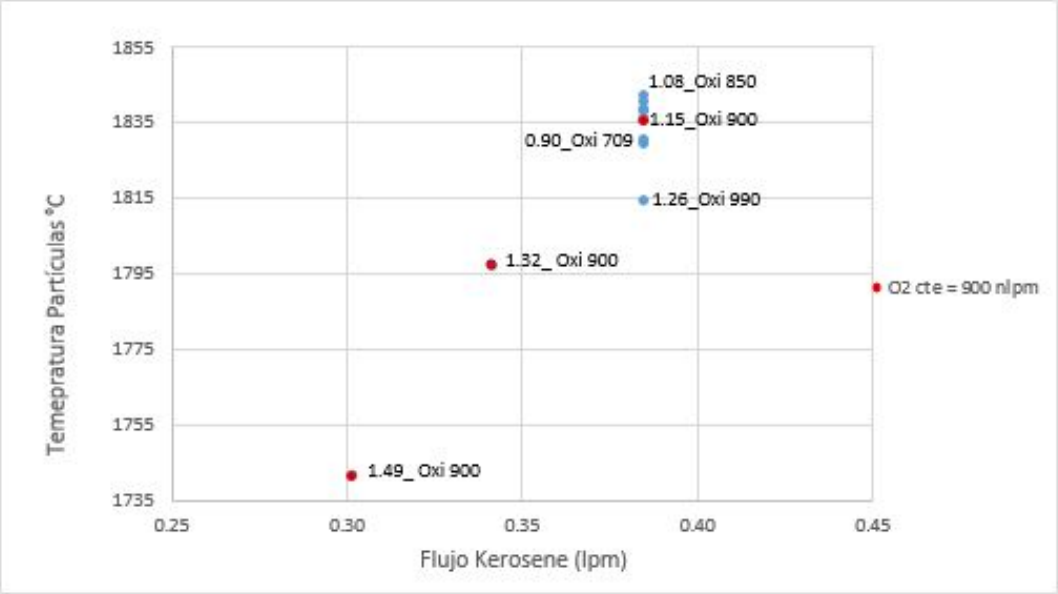

Figura 4.16: Efecto del caudal de queroseno en la temperatura de las partículas rociadas a caudal de oxígeno constante en pistola WokaJet 400 a la distancia de rociado de 300 (mm). [4]

marcados en rojo, que indican flujo constante de 900 (nlpm) de oxígeno y en ellos que disminuir el queroseno por sobre la razón estequiométrica tiene grandes efectos sobre la temperatura de las partículas, bajando hasta 1740 (°C), esto es, 100 (°C) menos que la temperatura que se alcanza próximo a la razón estequiométrica igual a 1, evidenciando la

alta influencia que tiene el queroseno en la temperatura de las partículas.

4.2 Efecto de la temperatura y velocidad de las partículas en la microestructura y dureza de los recubrimientos

4.2.1 Porosidad interna de recubrimientos

Continuando con los resultados de M. Punset [5] de recubrimientos rociados con polvos WC-10Co-4Cr wt. %, el análisis de la porosidad de los recubrimientos de la Figura 4.17 muestra los resultados de porosidad en recubrimientos rociados con caudales de oxígeno en el rango de 850-990 (nlpm) y 0.30-0.42 (lpm) de queroseno. En este se reflejan distintos aspectos; la disminución progresiva de la porosidad con el aumento del caudal de queroseno a oxígeno constante, y por otra parte, la tendencia al aumento progresivo de la porosidad con el aumento del caudal de queroseno por sobre la razón estequiométrica Ce≥1.07 a caudales de queroseno constante, mientras que para valores de Ce≤1.07 la tendencia es mantener relativamente semejante o disminuir los valores de porosidad. En el total de las recetas estudiadas, los valores mínimo de porosidad parecen obtenerse para aquellas combinaciones de caudales que reaccionan en estequiometrías cercanas a 1, que implican altos valores de temperatura y aparentemente altas velocidades de partículas por aumento del flujo total de combustión. Esto es dado que al alcanzar mayores valores de la componente térmica y cinética aumenta el grado de calentamiento térmico alcanzado por el material proyectado en el momento del impacto con la superficie del substrato, con una mayor capacidad de deformación y compactación del material proyectado. Ahora bien, si el flujo de oxígeno o queroseno es muy bajo no se produce combustión completa, por lo tanto, disminuye la temperatura de las partículas resultando en un aumento de la porosidad del recubrimiento. Por otra parte, si el flujo de oxígeno o queroseno es muy alto este actuará como refrigerante al estar en exceso en la reacción, disminuyendo la temperatura de las partículas generando aumento de la porosidad, sumado a que un exceso de oxígeno produce una alta concentración de óxidos en el recubrimiento. Lo anterior, sugiere que el flujo óptimo de gases se logra con la combustión completa, e incluso operando con un exceso de

oxígeno para evitar la precipitación [9]

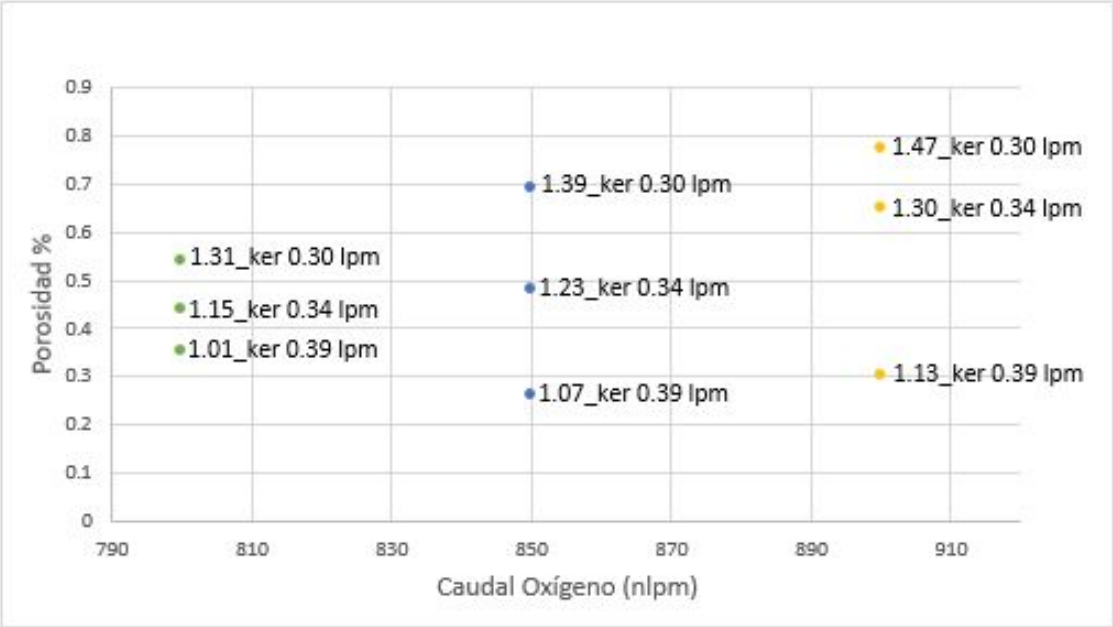

Figura 4.17: Influencia de los flujos de queroseno y oxígeno en la porosidad de recubrimientos rociados a 300 (mm) con pistola WokaJet 400 utilizando polvos convencionales. [5]

Así mismo, Marple *et al.* [24] determinaron que la porosidad de recubrimientos WC-12Co wt. % tiende a decrecer con el incremento de la temperatura de las partículas (y de la velocidad). Para partículas que alcanzan temperaturas en el rango de 1850-1900 (°C), la porosidad medida fue menor a 1 %. Dicho lo anterior, es posible establecer que mediante la optimización de recetas para la fabricación de recubrimientos, es posible la obtención de niveles de porosidad interna significativamente inferiores al 1 % en recubrimientos pertenecientes a la familia cermet WC-CoCr [5, 4, 15, 11, 6, 24, 1, 32, 36], que es el valor límite máximo establecido por las dos normas aeronáuticas más importantes PCS-2560 y SAE-AMS-2447.

La comparación visual de recubrimientos con porosidades mayores y menores al 1 % se observa en la Figura 4.18, estas son el resultado de dos recubrimientos fabricados en el estudio de Wang *et al.* [15]. Ambos recubrimientos fueron rociados con caudal de 900 (nlpm) de oxígeno, el recubrimiento a la izquierda con queroseno de 0.38 (lpm), Ce=1.3 y distancia de rociado (Dr) de 380 (mm) mientras que a la derecha se utilizó un Ce=1.1 y los polvos fueron rociados a una distancia de 326 (mm). Así, el efecto conjugado de una menor

distancia de rociado y coeficiente estequiométrico más cercano a 1 (combustión completa, máxima temperatura) resultó en un recubrimiento de porosidad igual a 0.21 ± 0.05 %, bastante menor al valor de porosidad igual a 1.36 ± 0.05 % obtenida en el recubrimiento de la izquierda rociado en condiciones menos óptimas para la obtención de recubrimientos compactos.

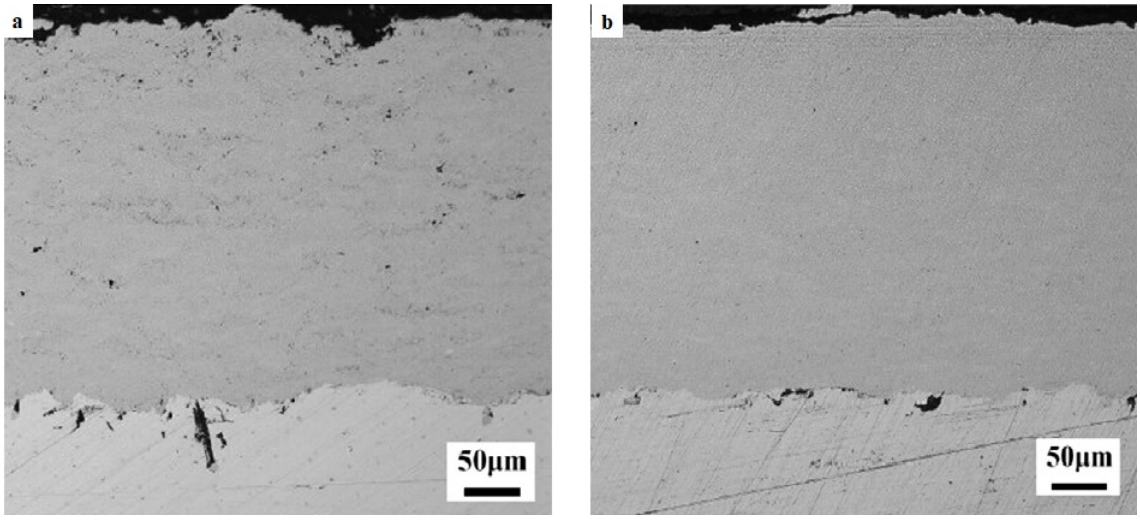

Figura 4.18: Micrografías SEM-BSE de la sección transversal de recubrimientos WC-12Co wt. %. A la izquierda porosidad de 1.36 ± 0.05 % rociado con Ce=1.3 y Dr= 380 (mm), a la derecha porosidad de 0.21 ± 0.05 % con Ce=1.1 y Dr=326 (mm).[15]

4.2.2 Dureza de recubrimientos

El grado de endurecimiento de las partículas se ha discutido principalmente en función de la presencia de los diferentes carburos en el recubrimiento, cuantificando su participación relativa en base a información obtenida a partir de difractogramas. La fase de carburo W_2C posee una microdureza de 3000 (HV) mientras que la microdureza de la fase WC se encuentra en los 1300-2300 (HV), es por esto que la existencia de fase W_2C en la microestructura produce un incremento de dureza en los recubrimiento, sin embargo su presencia excesiva genera fragilidad y una mayor tendencia al agrietamiento, junto a la menor adherencia de las partículas de WC con la matriz metálica, lo cual favorece su desprendimiento y genera un consecuentemente aumento de la velocidad de desgaste.[15, 11, 39]

Se define el índice de retención de carburos de la ecuación 4.1 como una medida del grado de decarburización que experimentan las partículas en el rociado térmico HVOF, dado que mide el contenido relativo de partículas de carburo primario WC respecto a presencia total de carburos WC y W_2C medidos en el recubrimiento, considerando el reflejo de mayor intensidad correspondiente a cada fase a partir de la información obtenida en los difractogramas.

$$I_{\text{retención WC}} = \frac{I_{WC}}{I_{WC} + I_{W_2C}} \tag{4.1}$$

En la Figura 4.19 se muestra el efecto de la temperatura en el grado de decarburización medido con la ecuación 4.1. En los valores reportados se ha etiquetado el valor medido de índice de retención de carburos, que muestra una clara tendencia de su reducción con el aumento progresivo de la temperatura, confirmando la aparición de una mayor cantidad de carburos W_2C como consecuencia de la decarburización por efecto de la temperatura, aumentando su presencia en un 2 % por un aumento de la temperatura en 100 (°C).

Siguiendo con la idea anterior, en la figura 4.20 que muestra el resultado de microdureza medido en la sección transversal en función del índice de retención de carburos, allí se observa que en el mismo rango de aumento del 2 % en el contenido de carburos W_2C, la dureza experimenta incrementos de un 13 % por lo que resulta imposible atribuir únicamente a la aparición de los carburos W_2C el endurecimiento que experimentan los recubrimientos, así el endurecimiento observado es producto de una serie de factores que se desarrollan durante el rociado térmico. De esta forma, la dureza queda determinada básicamente como una consecuencia de los siguientes hechos que ocurren en el proceso de rociado térmico [5]:

- Deformación plástica que experimentan las partículas al momento del impacto; asociado principalmente a la energía cinética que lleva la partícula en vuelo al momento de impactar con el sustrato. De esta forma, la velocidad de la partícula durante el proceso de rociado se debe maximizar. Lo anterior ocurre directamente con un aumento del flujo de queroseno y oxígeno que reaccionan, generando un

aumento de la presión en la cámara de combustión, impulsando con mayor energía a la partícula hacia el sustrato.

- Cantidad de partículas de fase W_2C que se forman como consecuencia de la oxidación de los carburos primarios WC; asociado principalmente a la energía temperatura que posee la partícula justo antes del impacto en el sustrato.
- Formación de porosidades atribuído a una temperatura deficiente para lograr mayor compactación ya que estos actúan como sitios blandos.
- Endurecimiento por solución sólida, por la disolución de tungsteno en la fase aglomerante.

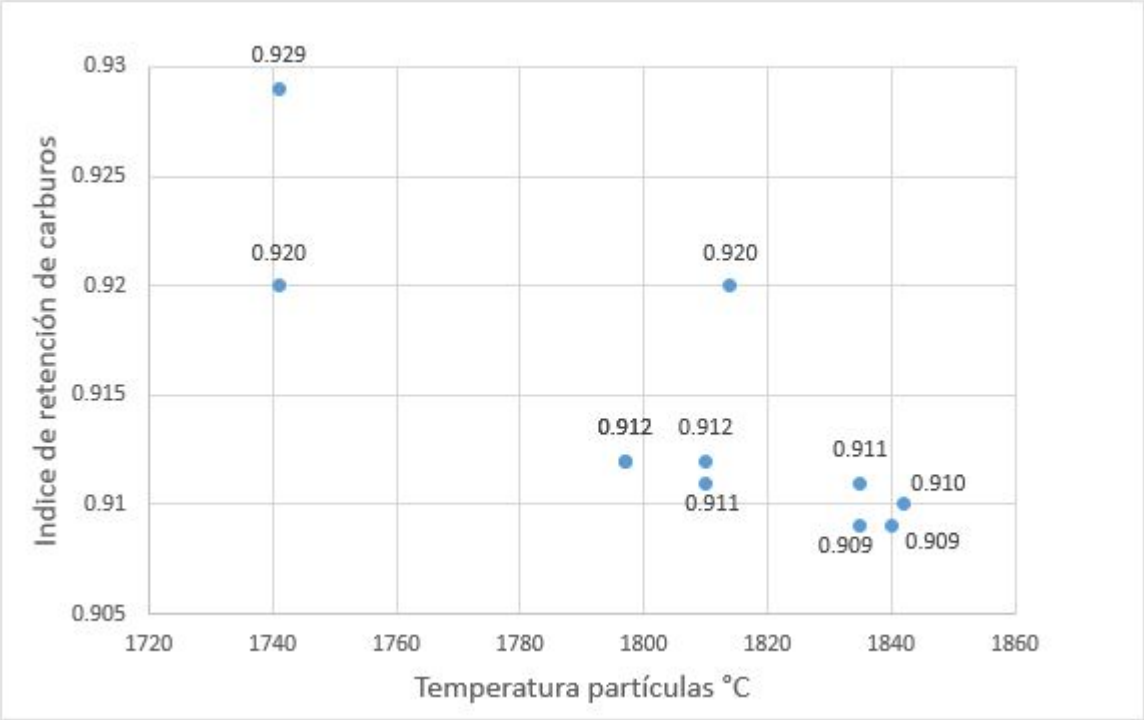

Figura 4.19: Efecto de la temperatura en la transformación de fase WC a W_2C (decarburización) medido a través del índice de retención de carburos en recubrimientos HVOF rociados con pistola WokaJet400 [4]

Cabe mencionar también, que debido a aparente heterogeneidad en cuanto a las propiedades de dureza de las fases duras de refuerzo y la fase matriz, sumado a la estructura laminar con presencia de microporosidades y óxidos, los valores de microdureza que se

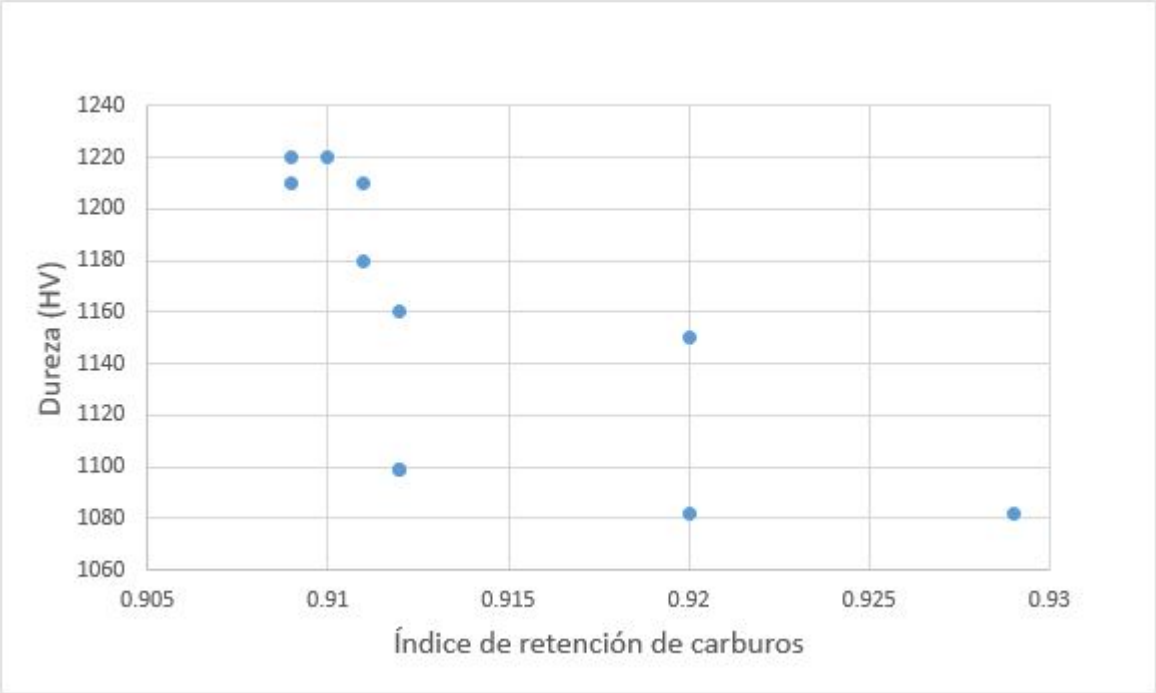

Figura 4.20: Resultados de microdureza de la sección transversal medidos en función del índice de retención de carburos para diferentes recubrimientos fabricados con pistola WokaJet400 y rociados a una distancia de 300 (mm) [4].

reportan en la literatura poseen una alta desviación estándar. [5, 4, 15, 6, 10, 1, 32, 36] En el estudio de Wang *et al.* [15] de recubrimientos fabricados con polvos WC-12Co wt. % se reportan valores de dureza medidos en la sección transversal de los recubrimientos con cargas de 0.3, 1 y 5 (kg), dando cuenta que tanto la dureza Vickers como sus desviaciones estándar disminuyeron con el aumento de carga aplicada. Los valores de dureza se dispersan cuando el indentador presiona las diferentes micro-regiones con o sin defectos como porosidad bajo cargas pequeñas. Cuando la carga aplicada es mayor, el área de indentación producida usualmente excede las áreas de concentración de porosidad, así, las desviaciones estándar correspondiente a la dureza del recubrimiento son menores.

4.2.3 Variaciones en propiedades del recubrimiento de acuerdo al tamaño de partículas de carburo de tungsteno.

En la Figura 4.21 se exhiben los polvos convencionales y nanoestructurados de composición química WC-10Co-4Cr wt. %, ambos con morfología esférica, porosidad superficial y aglomerados de tamaño -45/+15 (μm), utilizados por Thakur *et al.* para estudiar el comportamiento ante el fenómeno de erosión de recubrimientos fabricados con polvos que difieran en el tamaño del carburo primario (Fase “WC"). Ambos tipos de polvos fueron rociados con iguales parámetros de operación, sin embargo mostraron diferencias significativas en sus propiedades. En la Tabla 4.2 se muestra un resumen de los resultados obtenidos de las mediciones de porosidad, microdureza medida utilizando un indentador vickers, valores de tenacidad a la fractura medidos por indentación Vickers utilizando la ecuación de Evans *et al.*y la tasa de descarburización que fue estimada cuantitativamente tomando el peak más intenso de cada fase obtenidos del análisis DRX.

Tabla 4.2: Propiedades de los recubrimientos medidos por Thakur *et al.* [1]

Recubrimiento WC-10Co-4Cr	Microdureza (HV 0.3)	Porosidad %	Tasa descarburización (W_2C/WC)
Convencional	1297 ±45	0.75 ±0,2	0.015
Nanoestructurado	1860 ±40	0.57 ±0,2	0.128

En análisis de los resultados indica que la tasa de descarburización fue moderada para el recubrimiento convencional pero considerablemente mayor en el caso del recubrimiento nanoestructurado. Esto debido a la mayor área por unidad de volumen de las partículas de carburo WC expuestas al efecto de la temperatura, permitiendo su mayor oxidación y disolución en la fase matriz, permitiendo la formación de carburos W_2C incluso en cantidades mayores al contenido de carburos WC (128 carburos W_2C por cada partícula de WC). Es por el mismo efecto de la temperatura que posiblemente valor de porosidad reportado para el recubrimiento nanoestructurado disminuyó en un 24 %. Así el alto valor de dureza alcanzado por estos mismos se debe a la menor cantidad de porosidad actuando como sitios blandos, al mayor contenido de carburos W_2C, al endurecimiento experimentado por la matriz saturada en W y la alta deformación plástica experimentada naturalmente

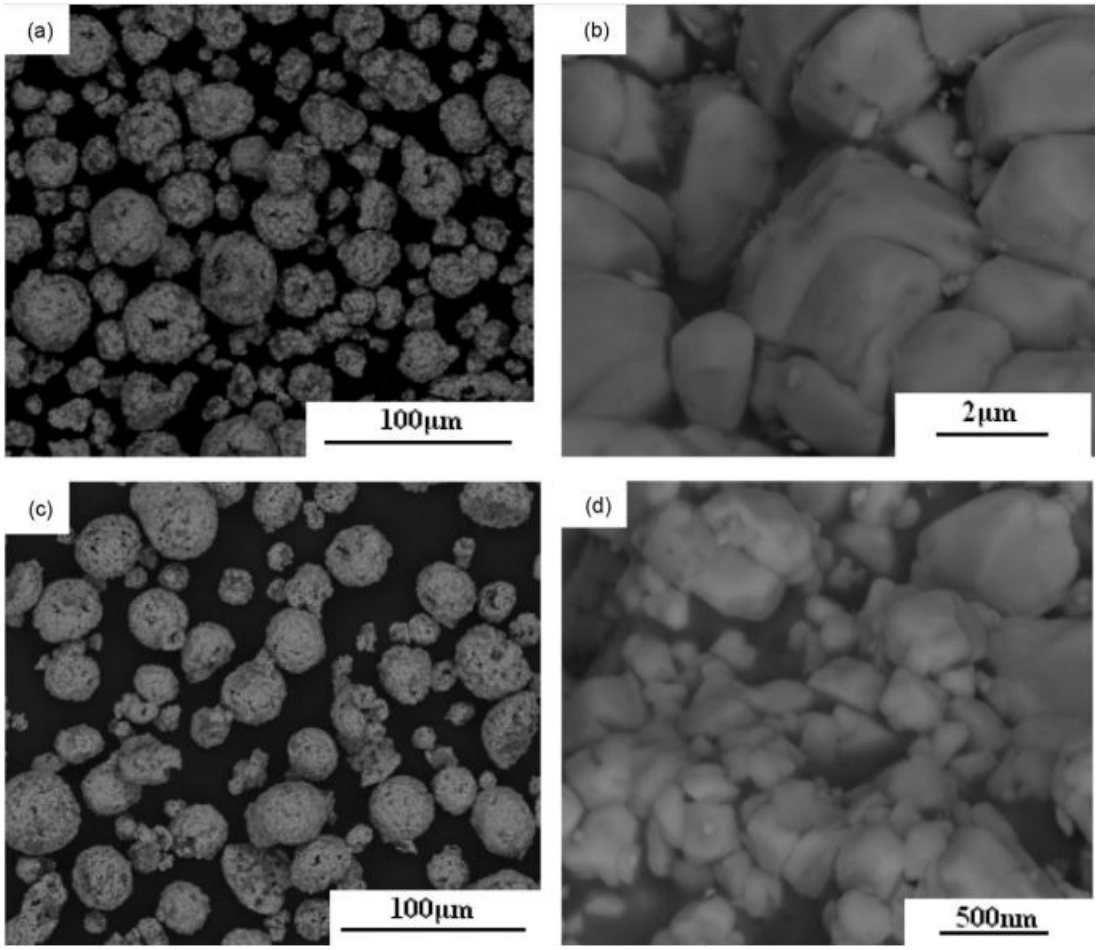

Figura 4.21: Imágenes SEM-BSE de partículas aglomeradas de (a y b) WC-10Co-4Cr de polvo convencional, (c y d) WC-10Co-4Cr de polvo nanoestructurado.[1]

por las partículas en el impacto. En base al análisis de los resultados de la Tabla 4.2 y al mecanismo de desgaste que experimentaron los recubrimientos en los ensayos, se determina que el recubrimiento nanoestructurado fabricado con granos de carburo WC del orden de 200-500(nm) exhibe mayor resistencia a la erosión comparado con el recubrimiento convencional con carburos del orden de 2-4 (μm)).

Si el recubrimiento es nanoestructurado, para obtener mejor resistencia al desgaste se busca que el carburo primario no se disuelva en la matriz durante el proceso de rociado y que no precipiten en la fase W_2C dado que es más dura pero a la vez más frágil, entre motivos ya mencionados. El empleo de caudales de oxígeno y queroseno que deriven en mayores velocidades de partícula implican relativamente menores temperaturas en vuelo debido al

menor tiempo de interacción con la llama, evitando así el efecto del descarburizado. Sin embargo, en los casos de estudio se ha observado que la temperatura alcanzada es suficiente para lograr mayor grado de descarburización por efecto de área expuesta a temperatura. Por ellos, se debe procurar mantener la temperatura lo más baja posible (alejarse de la razón estequiométrica cercana a 1) y utilizar un caudal de gases de modo que maximice la velocidad de la partícula y con ello la dureza del recubrimiento por efecto de la deformación plástica de las partículas, minimizando las trasformaciones de fases.

CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

El rociado térmico HVOF presenta soluciones reales a los problemas de ingeniería que nacen en la búsqueda del mejoramiento de partes y piezas que se encuentran altamente expuestas a desgaste y que su uso trae consigo importantes beneficios en la operación y económicos. El valor de los recubrimientos HVOF radica en ser un proceso de depósito de capas de recubrimiento sin fusión ni dilución entre sustrato y recubrimiento, lo que permite a un material de menor calidad, baja aleación o más económico, mejorar sus propiedades superficiales cumpliendo importantes normativas validando su uso en aplicaciones de alta exigencia.

La porosidad y dureza de los recubrimientos son propiedades significativas para resistir el ambiente y es posible alcanzar valores de estos parámetros de forma predeterminada, para ello resulta necesario el conocimiento, entendimiento y comprensión de la relación de las variables de entrada al proceso HOVF con la microestructura obtenida en los recubrimiento y su comportamiento.

Los polvos de la familia cermet WC-CoCr se componen de la fase principal carburo duro WC embebido en una matriz de cobalto o cobalto/cromo, según corresponda de acuerdo a la composición química, junto con la presencia minoritaria y ocasional de carburos terciarios "η"del tipo M_6C y $M_{12}C$. Durante el rociado térmico los polvos se encuentran sujetos a considerables transformaciones de fases, por lo que un exhaustivo control de las variable del proceso son necesarias para la obtención de recubrimientos de alta calidad. Las variables con más influencia en el rociado térmico HVOF son el caudal de combustible y el caudal de

oxígeno, seguido de otras como el tipo de combustible, la distancia de rociado, el flujo de alimentación de polvos, y otras que respectan al diseño de la pistola, su operación, y a los polvos que corresponden al material alimentado para la formación del propio recubrimiento.

El caudal de queroseno y oxígeno determinan la presión que se alcanza en la cámara de combustión junto con las propiedades de temperatura y velocidad de gases productos de la combustión. Lo anterior tiene un efecto directo en la velocidad de las partículas, en el orden de influencia: flujo total de combustión > caudal de oxígeno > caudal de queroseno, y por otra parte en la temperatura que responde al orden de influencia: caudal de queroseno > caudal de combustible.

En las microestructuras de los recubrimientos resultantes se observan partículas de contraste claro semi angulares de WC, algunas veces con un halo o periferia, de contraste aún más claro, alrededor correspondiente a la fase W_2C, insertos en la matriz metálica que muestra diferentes tonalidades grises, dependiendo del contenido local de cobalto y cromo.

La temperatura que alcance la partícula en vuelo y su grado de fusión será el principal determinante de las fases presentes en el recubrimiento. El mecanismo propuesto para la transformación de fases consiste en el incremento progresivo de la temperatura por sobre la temperatura de fusión de la matriz de cobalto o cobalto/cromo, y alcanzando temperaturas máximas de partícula en el orden de los 2200 (°C), paralelamente ocurren los fenómenos de disolución parcial de las partículas de carburo de tungsteno WC, dejando una matriz rica en tungsteno y carbono, y gasificación por la reacción del carbono con el oxígeno de la atmósfera, formando dióxido de carbono que es liberado en la atmósfera en forma gaseosa. Luego del impacto comienza el enfriamiento a altas velocidades (estimado en el orden de 106 (K/s) para materiales metálicos) dando paso a la precipitación de carburos W_2C y tungsteno W metálico junto con la presencia de carburos “η"provenientes del polvo o que precipitaron como consecuencia de la matriz sobresaturada, la cual es base cobalto o cobalto/cromo sugiriendo además que esta podría tener estructura nanocristalina y/o amorfa.

Los polvos nanoestructurados de la familia WC-CoCr son más susceptibles a la descar-

burización que los polvos WC-CoCr convencionales, reflejándose en menores índices de retención de carburo, menores porosidades y altos valores de microdureza por la mayor presencia de las fases W_2C, tungsteno W metálico y el endurecimiento por solución sólida de la matriz.

Como resultado del aumento de queroseno y oxígeno, dada una tasa de alimentación de polvos constante, tanto el grado de fusión y la velocidad de las partículas podría aumentar y llevar a la formación de un recubrimiento con estructura más compacta, lo cual contribuye a una mayor dureza y menor porosidad en los recubrimientos, haciendo posible la obtención de recubrimientos con niveles de porosidad menores al 1 % y valores de dureza para recubrimientos convencionales en el rango de 1220-1400 (HV), siendo la dureza de los recubrimientos una consecuencia de una serie de fenómenos que ocurren en el proceso de rociado térmico que son: la alta deformación plástica de las partículas al momento del impacto, bajos niveles de porosidad, presencia de fases W_2C y tungsteno W metálico y endurecimiento por solución sólida del W en la matriz de Co o CoCr.

Por último, se recogen las recomendaciones más importantes para la obtención de recubrimientos de alta calidad:

- Trabajar en esquiometrías de combustión cercanas a 1 para pistolas como WokaJet400 y JP-5000/8000.
- Maximizar la componente cinética de las partículas en vuelo.
- Minimizar la componente térmica de las partículas durante el rociado.
- Optimizar el contenido de W_2C para mejorar comportamiento operacional.

5.2 Recomendaciones para trabajos futuros

De este trabajo de memoria se desprenden algunas propuestas de trabajos futuros:

1. Esclarecer el origen de la formación de la fase W_2C como halos alrededor de los carburos WC (por precipitación o formación directa por perdida de carbono)

2. Estudiar la cinética de gasificación de carbono que difunde directamente desde la zona el carburo WC que tiene contacto partícula/gas y desde el carbono contenido en la matriz de CoCr.

3. Cuantificar el efecto de endurecimiento por deformación plástica que experimentan las partículas al impactar en la superficie de los recubrimientos.

4. Construcción de modelo matemático que describa la dependencia de la distancia de rociado óptima en función de los flujos de queroseno y oxígeno que ingresan a la cámara de combustión para determinada pistola HVOF de tercera generación, con el objetivo de determinar la distancia de rociado óptima en operación intencionando la maximización de velocidad y minimización de la temperatura de las partículas al momento del impacto.

5. Cuantificar la huella de carbono producto de la producción estándar de recubrimientos para álabes de rodetes de turbinas hidroeléctricas.

Bibliografía

[1] Lalit Thakur, N. Arora, R. Jayaganthan, and R. Sood. An investigation on erosion behaviour of hvof sprayed wc-cocr coatings. *Applied Surface Science*, 258:1225–1234, 2011.

[2] Flame Spray Technologies. Flame spray technologies. pistolas y torchas. jp-5000 hvof spray gun. `https://www.fst.nl/jp-5000-hvof-spray-gun.html`, December 2020.

[3] Jr. William D. Callister. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 2003.

[4] Josep A. Picas, Miquel Punset, M.Teresa Baile, Enric Martín, and Antonio Forn. Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of hvof wc-cocr coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205:S364–S368, 2011.

[5] Miquel Punset. *Desarrollo y optimización de recubrimientos HVOF base WC-CoCr para aplicación aeronáuticos*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, España, 2018.

[6] R.K. Kumar, M. Kamaraj, S. Seetharamu, T. Pramod, and P. Sampathkumaran. Effect of spray particle velocity on cavitation erosion resistance characteristics of hvof and hvaf processed 86wc-10co4cr hydro turbine coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 25:1217–1230, 2015.

[7] M. Jafari, M.H. Enayati, M. Salehi, S.M. Nahvi, and C.G. Park. Comparison between oxidation kinetics of hvof sprayed wc–12co and wc–10co–4cr coatings. *International of Refractory Metals and Hard Materials*, 41:78–84, 2013.

[8] Bunsell A. R., S. Joannès, and A. Marcellan. *Testing and characterization of fibers*, pages 21–55. Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres, 2018.

[9] Josep A. Picas, Elisa Ruperéz, Miquel Punset, and Anton Forn. Influence of hvof spraying parameters on the corrosion resistance of wc-cocr coatings in strong acidic environment. *Surface and Coatings Technology*, 225:47–57, 2013.

[10] L. Jacobs, M.M. Hyland, and M. De Bonte. Comparative study of wc-cermet coatings sprayed via the hvof and the hvaf process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 7:213–218, 1998.

[11] Qun Wang, Shiying Zhang, Yingliang Cheng, Jing Xiang, Xinqi Zhao, and Guibin Yang. Wear and corrosion performance of wc-10co4cr coatings deposited by different hvof and hvaf spraying processes. *Surface and Coatings Technology*, 218:127–136, 2013.

[12] D.A. Stewart, P.H. Shipway, and D.G. McCartney. Microstructural evolution in thermally sprayed wc-co coatings: Comparison between nanocomposite and conventional starting powders. *Acta Materialia*, 48:1593–1604, 2000.

[13] Amine Yousfi. *Microstructure Development of WC-Co Based Cemented Carbides During Creep Testing*. PhD thesis, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2016.

[14] B. H. Kear, G. Skandan, and R. K. Sadangi. Factors controlling decarburization in hvof sprayed nano-wc/co hardcoatings. *Scripta Materiala*, 44:1703–1707, 2001.

[15] Q. Wang, Zhenhua Chen, Luoxing Li, and Guibing Yang. The parameters optimization and abrasion wear mechanism of liquid fuel hvof sprayed bimodal wc–12co coating. *Surface and Coatings Technology*, 206:2233–2241, 2012.

[16] Jaime Illanes. Grandes proyectos de inversión su aprobación ambiental: Dificultades y desafíos. *Revista Chilena de Ingeniería*, 130(1):56, Abril 2018.

[17] Generadoras de Chile. Generación eléctrica en chile. `http://generadoras.cl/generacion-electrica-en-chile`, December 2019.

[18] Davis & Associates J.R. Davis, editor. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, 2004.

[19] GTV. Sistemas hvof de gtv. `https://www.gtv-mbh.com/thermal-spraying/hvof/`, December 2020.

[20] Kennametal-Stellite. Equipamiento para sistemas hvof-jetkote. `https://www.stellite.com/us/en/products/stellite-equipment/hvof-jet-kote.html`, December 2020.

[21] Oerlikon Metco. Equipamiento para recubrimientos- pistolas para rociado térmico hvof. `https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/spray-guns/spray-guns-hvof/`, December 2020.

[22] Robert M Park, James F Bena, Leslie T Stayner, Randall J Smith, Herman J Gibb, and Peter S J Lees. Hexavalent chromium and lung cancer in the chromate industry: A quantitative risk assessment. *Risk Analysis*, 24:1099–1108, 2004.

[23] ASM Handbook Committee. *Heat Treating*, volume 4. American Society for Metals Handbook, 3a edition, 1991.

[24] B.R Marple, J. Voyer, J.F. Bisson, and C. Moreau. *Journal Material Processing Technology*, 117(3):418–423, 2001.

[25] T. Sudaprasert, P.H. Shipway, and D.G. McCartney. Sliding wear behaviour of hvof sprayed wc–co coatings deposited with both gas-fuelled and liquid-fuelled systems. *Wear*, 255:943–949, 2003.

[26] E.M Goodger. *Hydrocarbon Fuels-Production, Properties and Performance of Liquids and Gases*. 1975.

[27] S. Yin, P. Cavaliere, B. Aldwell, R. Jenkins, H. Liao, Weny Lid, and Rocco Lupoi. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications. *Additive Manufacturing*, 21:628–650, 2018.

[28] Y. Wang, S. L. Jiang, Y. G. Zheng, W. Ke, W. H. Sun, X. C. Chang, W. L. Hou, and J. Q. Wang. Effect of processing parameters on the microstructures and corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (hvof) sprayed fe-based amorphous metallic coatings. *Materials and Corrosion*, 64(9), 2012.

[29] Ursula Selvadurai, Peter Hollingsworth, Ingor Baumann, Birger Hussong, Wolfgang Tillmann, Sascha Rausch, and Dirk Biermann. Influence of the handling parameters on residual stresses of hvof-sprayed wc-12co coating. *Surface and Coatings Technology*, 268:30–35, 2015.

[30] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, and W. O'Neill. Standoff distance and bow shock phenomena in the cold spray process. *Surface and Coatings Technology*, 202:1443–1454, 2008.

[31] L. M. Berger, P.Ettimayer, P. Vouristo, T. Mäntylä, and W. Kurnet. Microestructure and properties of wc-10 %co-4&cr spray powders and coatings: Part 1. powder characterization. *Thermal Spray Technologies*, 10(2):311–325, June 2001.

[32] Lalit Thakur and Navneet Arora. A study on erosive wear behavior of hvof sprayed nanostructured wc-cocr coatings. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 27:1461–1467, 2013.

[33] O.C. Wells. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pages 8265–8269. Elsevier Ltd., 2001.

[34] Josep A. Picas, Miquel Punset, Enric Martín, and Antonio Forn. Tribological evaluation of hvof thermal-spray coatings as a hard chrome replacement. *Surface and interface analysis*, 43(10):1346–1352, 2010.

[35] Donald R. Askeland. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. International Thomson, 3a edition, 1998.

[36] Josep A. Picas, Miquel Punset, M.Teresa Baile, Enric Martín, and Antonio Forn. Properties of wc-cocr based coatings deposited by different hvof thermal spray process. *Plasma Processes and Polymers*, 6:S948–S953, 2009.

[37] K.Jia and T.E. Fischer. Sliding wear of nanostructural and conventional cemented carbides. *Wear*, pages 310–318, 1997.

[38] S.F. Wayne and S. Sampath. Structure/property relationships in sintered and thermally sprayed wc-co. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1:307–315, 1992.

[39] D.A. Stewart, P.H. Shipway, and D.G. McCartney. Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite hvof-sprayed wc-co coatings. *Wear*, 225-229:789–798, 1999.