

**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
Y DE MATERIALES**



**UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA**

**VALIDACIÓN DEL ENSAYO DE INDENTACIÓN COMO TÉCNICA
PARA DETERMINAR LA ADHESIÓN DE RECUBRIMIENTOS WC-
Co-Cr FABRICADOS POR HVOF**

**Trabajo de propuesta de memoria de titulación presentado en
conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para
obtener el título de Ingeniera Civil Metalúrgica**

Profesora Guía: Dra. Karem Tello A.

**FRANCISCA PAOLA REYES KREUL
2024**

RESUMEN

La energía hidroeléctrica es la fuente de energía renovable, que más electricidad genera a nivel global. Aportando en Chile cerca de un 23% de la potencia instalada. Lamentablemente producto de los deshielos y las altas precipitaciones que afectan a sectores de alta montaña es generado un mayor arrastre de sólidos, el cual provoca un desgaste abrasivo en las turbinas hidráulicas.

Para mejorar las propiedades de estas piezas, se utilizan recubrimientos del tipo cermets WC-Co-Cr por rociado térmico (HVOF), los cuales, al momento de analizar sus propiedades, se tiene que “*la adhesión*” es la propiedad principal, ya que de esta depende la duración del recubrimiento sobre la pieza. Se determina que, el mecanismo de adhesión, en este tipo de recubrimientos, es el mecánico, producto de los esfuerzos residuales de contracción que se generan en este proceso. Esto por la alta energía de impacto y deformación que generan las partículas en el sustrato combinado con la contracción térmica de las partículas al enfriarse.

El objetivo de este trabajo fue validar el ensayo de indentación interfacial, como técnica para determinar la adhesión de recubrimientos WC-Co-Cr fabricados por HVOF. Para esto, se analizó el efecto de las variables operacionales en la adhesión, medida con el ensayo de adherencia a la tracción (TAT), bajo la norma ASTM C633, el cual, actualmente es el más utilizado debido a su simplicidad. Se demostró que no se puede obtener información de este tipo de recubrimientos, ya que la resistencia del adhesivo, recomendado para estos ensayos, es mucho menor a la adhesión del recubrimiento.

Por su parte, el ensayo de indentación, demostró ser un ensayo más sencillo, en términos de preparación de muestras y ejecución. Se pudo indicar, también, en base a los resultados de dureza en las muestras, que el flujo de combustible es la variable operacional con mayor influencia en la dureza del recubrimiento, pero que, en conjunto con el flujo de oxígeno, se aumenta en mayor medida la dureza, alcanzando un 85% de diferencia entre la muestra con menor dureza, fabricada con menores flujos y la de mayor dureza, fabricada con flujos mayores. Sin embargo, con las cargas disponibles en el equipo de indentación, no se logró generar grieta en la interfaz recubrimiento/sustrato.

Finalmente, se determina que, a pesar de que ambos ensayos se pueden realizar en laboratorio, el ensayo TAT no se sugiere como un ensayo válido para determinar adhesión en este tipo de recubrimientos. Mientras que el ensayo de indentación interfacial, a pesar de no entregar resultados concluyentes por falta de capacidad en el equipo, nos pudo entregar un rango de tenacidad en el cual se puede clasificar estos recubrimientos, $11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, y que para obtener la tenacidad interfacial relacionada con la adhesión de este par recubrimiento/sustrato, se necesitan aplicar mayores cargas de indentación.

ABSTRACT

Hydroelectric power is the renewable energy source that generates the most electricity globally. In Chile, it contributes about 23% of the installed power. Unfortunately, as a result of the thaws and high rainfall that affect high mountain sectors, a greater dragging of solids is generated, which causes abrasive wear in the hydraulic turbines.

To improve the properties of these parts, WC-Co-Cr cermet coatings by thermal spray (HVOF) are used, which, at the moment of analyzing their properties, it is found that “*adhesion*” is the main property, since the duration of the coating on the part depends on it. It is determined that the adhesion mechanism in this type of coatings is mechanical, due to the residual contraction stresses generated in this process. This is due to the high impact and deformation energy generated by the particles on the substrate combined with the thermal contraction of the particles upon cooling.

The objective of this work was to validate the interfacial indentation test as a technique to determine the adhesion of WC-Co-Cr coatings manufactured by HVOF. For this purpose, the effect of operational variables on adhesion was analyzed, measured with the tensile adhesion test (TAT), under the ASTM C633 standard, which is currently the most widely used due to its simplicity. It was shown that no information can be obtained from this type of coatings, since the adhesive strength, recommended for these tests, is much lower than the adhesion of the coating.

The indentation test, on the other hand, proved to be a simpler test in terms of sample preparation and execution. It was also possible to indicate, based on the hardness results in the samples, that the fuel flow is the operational variable with the greatest influence on the hardness of the coating, but that, together with the oxygen flow, the hardness is increased to a greater extent, reaching 85% difference between the sample with lower hardness, manufactured with lower flows, and the one with higher hardness, manufactured with higher flows. However, with the loads available in the indentation equipment, it was not possible to generate cracks at the coating/substrate interface.

Finally, it is determined that, although both tests can be performed in the laboratory, the TAT test is not suggested as a valid test to determine adhesion in this type of coatings. While the

interfacial indentation test, in spite of not giving conclusive results due to lack of equipment capacity, was able to give us a range of toughness in which these coatings can be classified, $11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, and that to obtain the interfacial toughness related to the adhesion of this coating/substrate pair, higher indentation loads need to be applied.

DEDICATORIA

Esta etapa de mi vida culmina con este trabajo, y quiero dedicárselo en primer lugar a mi madre Paola y mi padre Jorge, por siempre estar presentes en cada etapa, motivándome a confiar en mis capacidades y apoyándome incondicionalmente. A mis abuelos maternos, quienes me acogieron en su hogar todos estos años de universidad, en especial a mi Yaya, por cuidarme. A mi tía Mely, por siempre aconsejarme y guiarme como profesional, y a mi hermana Fernanda por apoyarme sobre todo en este último tiempo, sacándome una sonrisa para disminuir el estrés.

A todas las personas lindas que me dejó mi paso por la universidad, a mis amigos, en especial a Juan, mi mejor amigo desde el primer año de universidad y mi amiguita bella Camila que a pesar de todo siempre ha estado ahí. A mi Mali, Mauricio, por aparecer y cerrar con broche de oro juntos esta etapa.

Por ultimo y no menos importante a mi fiel compañero de traspasos y trabajo, mi perrito Beto.

Los amo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mi profesora guía la Dra. Karem Tello por confiar en mí y empoderarme como profesional.

A Carolina González y Felipe Soto, apoyos académicos de la universidad, quienes ayudaron constantemente en el desarrollo de mis experimentos, facilitaron mi trabajo y se preocuparon por su progreso.

Y a todos los docentes que a lo largo de esta etapa contribuyeron con su pasión y experiencia a mi formación.

TABLA DE CONTENIDOS

1. RESUMEN	i
2. ABSTRACT	iii
3. DEDICATORIA	v
4. AGRADECIMIENTOS	vi
5. TABLA DE CONTENIDOS	vii
6. ÍNDICE DE FIGURAS	ix
7. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos	2
8. CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	4
2.1 Rociado Térmico	4
2.1.1 Comparación de Tecnologías de Rociado Térmico.....	5
2.1.2 Combustión de Oxígeno de Alta Velocidad (HVOF).....	6
2.1.3 Plasma Spray	7
2.1.4 Cold spray.....	8
2.1.5 Arc Wire Spray.....	9
2.1.6 Flame Wire Spray	10
2.1.7 Flame Powder Spray	10
2.2 Variables operacionales del proceso HVOF que afectan en la calidad de los recubrimientos.....	11
2.3 Adhesión en un conjunto recubrimiento/sustrato	12
2.4 Factores que afectan a la adhesión.....	13
2.5 Ensayos para medir adhesión	15
2.5.1 Ensayo de adhesión de tracción (TAT)	15
2.5.2 Ensayo de Indentación Interfacial	18
2.5 Recubrimientos WC-Co-Cr.....	21
9. CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	23
3.1 Fabricación del Recubrimiento	23
3.2 Ensayo de Adherencia a la Tracción (TAT)	27
3.3 Ensayo de Indentación	31

10. CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1 Microestructura del recubrimiento.....	34
4.2 Ensayo de Adherencia a la Tracción (TAT)	37
4.3 Ensayo de Indentación Interfacial.....	43
11. CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	51
12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
13. Anexos: Resultados Ensayo de Indentación Interfacial	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico comparativo de tecnologías de rociado térmico en función de la velocidad y temperatura de las partículas [10]	5
Figura 2. Esquema proceso HVOF [12]	7
Figura 3. Esquema Plasma Spray [14].....	8
Figura 4. Esquema Cold Spray [16]	9
Figura 5. Arc Wire Spray [17].....	9
Figura 6. Flame Wire Spray [18]	10
Figura 7. Flame Powder Spray [19].....	11
Figura 8. Ensayo estándar de Adhesión de Tracción [27]	16
Figura 9. Esquema de las fallas típicas de TAT, Concluyentes (a) adhesiva (b) cohesiva (c) falla del pegamento, No concluyente (d) mixta o parcial [28]	17
Figura 10. Ensayo de Indentación Interfacial [30]	18
Figura 11. Presentación logarítmica de la longitud de la grieta, la impresión Vickers y el punto crítico (P_{c,a_c}) [24].	20
Figura 12. Placa precortada en 4 secciones	23
Figura 13. Probeta TAT según norma ASTM633	24
Figura 14. Piezas soldadas a la mesa para facilitar la aplicación del recubrimiento	26
Figura 15. Rociado de las piezas	26
Figura 16. Película uniforme de adhesivo	27
Figura 17. Muestras previas a la prueba de curado	28
Figura 18. Pieza sostenida por bloque V.....	29
Figura 19. Sistema de holders y mordazas según norma ASTM633.....	29
Figura 20. Probeta lista para traccionar	30
Figura 21. Piezas cortadas	31
Figura 22. Microdurímetro Zwick Roell ZHV μ m.....	32
Figura 23. Piezas montadas en briqueta de baquelita dividida en 4 zonas	33
Figura 24. Imagen SEM sección transversal muestra A1 mag. 500X.....	34
Figura 25. Imagen SEM sección transversal muestra A1 mag. 5000X.....	35
Figura 26. Mapeos EDX individuales de las partículas de tungsteno, cobalto y cromo. ...	36
Figura 27. Análisis representativo del espectro EDX.....	37
Figura 28. Curado del adhesivo a 165°C a distintos tiempos	38

Figura 29. Muestras después del ensayo TAT; a) Piezas recubiertas b) Piezas de sustrato	39
Figura 30. Muestras del ensayo TAT en duplicado; a) Piezas recubiertas b) Piezas de sustrato.....	39
Figura 31. Desplazamiento del adhesivo entre las piezas posicionadas en forma horizontal	40
Figura 32. Fallas obtenidas en el curado horizontal	40
Figura 33. Resultados más altos para cada muestra en el ensayo TAT.....	41
Figura 34. Curvas Esfuerzo vs Deformación.....	42
Figura 35. Fallas en el pegamento bajo lupa 20X, R: zona del recubrimiento, A: Zona del adhesivo.	43
Figura 36. Microindentaciones Vickers en el sustrato vs el recubrimiento para las distintas muestras.....	44
Figura 37. Comparación de durezas del recubrimiento y el sustrato.....	45
Figura 38. Indentaciones con carga 2 kgf a 1000X.	47
Figura 39. Imagen SEM muestra A1 indentada vista a 500X.	48
Figura 40. Comparación de Kca vs $\ln(P)$ para cada muestra	50
Figura 41. Indentación muestra A1 a 0,3 kgf observada a 500x.....	57
Figura 42. Indentaciones muestra A2 a 0,3 kgf observada a 1000x.....	57
Figura 43. Indentaciones muestra A2 a 0,5 kgf observada a 1000x.....	57
Figura 44. Indentaciones muestra A2 a 1 kgf observada a 1000x.....	58
Figura 45. Indentaciones muestra A2 a 2 kgf observada a 1000x.....	58
Figura 46. Indentaciones muestra A3 a 0,3 kgf observada a 1000x.....	59
Figura 47. Indentaciones muestra A3 a 0,5 kgf observada a 1000x.....	59
Figura 48. Indentaciones muestra A3 a 1 kgf observada a 1000x.....	59
Figura 49. Indentaciones muestra A3 a 2 kgf observada a 1000x.....	59
Figura 50. Indentaciones muestra A4 a 0,3 kgf observada a 1000x.....	60
Figura 51. Indentaciones muestra A4 a 0,5 kgf observada a 1000x.....	60
Figura 52. Indentaciones muestra A4 a 1 kgf observada a 1000x.....	60
Figura 53. Indentaciones muestra A4 a 2 kgf observada a 1000x.....	60
Figura 54. Indentaciones muestra A5 a 0,3 kgf observada a 1000x.....	61
Figura 55. Indentaciones muestra A5 a 0,5 kgf observada a 1000x.....	61
Figura 56. Indentaciones muestra A5 a 1 kgf observada a 1000x.....	61
Figura 57. Indentaciones muestra A5 a 2 kgf observada a 1000x.....	61

Figura 58. Indentaciones muestra A6 a 0,3 kgf observada a 1000x.....	62
Figura 59. Indentaciones muestra A6 a 0,5 kgf observada a 1000x.....	62
Figura 60. Indentaciones muestra A6 a 1 kgf observada a 1000x.....	62
Figura 61. Indentaciones muestra A6 a 2 kgf observada a 1000x.....	63
Figura 62. Indentaciones muestra A7 a 0,3 kgf observada a 1000x.....	63
Figura 63. Indentaciones muestra A7 a 0,5 kgf observada a 1000x.....	63
Figura 64. Indentaciones muestra A7 a 1 kgf observada a 1000x.....	64
Figura 65. Indentaciones muestra A7 a 2 kgf observada a 1000x.....	64
Figura 66. Indentaciones muestra A8 a 0,3 kgf observada a 1000x.....	64
Figura 67. Indentaciones muestra A8 a 0,5 kgf observada a 1000x.....	65
Figura 68. Indentaciones muestra A8 a 1 kgf observada a 1000x.....	65
Figura 69. Indentaciones muestra A8 a 2 kgf observada a 1000x.....	66
Figura 70. Indentaciones muestra A9 a 0,3 kgf observada a 1000x.....	66
Figura 71. Indentaciones muestra A9 a 0,5 kgf observada a 1000x.....	66
Figura 72. Indentaciones muestra A9 a 1 kgf observada a 1000x.....	67
Figura 73. Indentaciones muestra A9 a 2 kgf observada a 1000x.....	67
Figura 74. Imagen SEM muestra A2 indentada vista a 500x.....	67
Figura 75. Imagen SEM muestra A3 indentada vista a 500x.....	68
Figura 76. Imagen SEM muestra A4 indentada vista a 500x.....	68
Figura 77. Imagen SEM muestra A5 indentada vista a 500x.....	69
Figura 78. Imagen SEM muestra A6 indentada vista a 500x.....	69
Figura 79. Imagen SEM muestra A7 indentada vista a 500x.....	70
Figura 80. Imagen SEM muestra A8 indentada vista a 500x.....	70
Figura 81. Imagen SEM muestra A9 indentada vista a 500x.....	71

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

La energía hidroeléctrica es la fuente limpia que más electricidad genera a nivel global. Según datos de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), la generación total en 2022 alcanzó los 4.354,1 TWh, lo que supone una cifra superior a la suma de todas las demás energías renovables juntas [1]. Aportando en Chile cerca de un 23% de la potencia instalada del sistema eléctrico en todo el territorio. Esta se basa en el principio de conservación de energía, aprovechando la energía potencial del agua que se encuentra a una altura superior respecto al punto de descarga. [2]

Lamentablemente, producto de los deshielos y las altas precipitaciones que afectan a sectores de alta montaña se ve un aumento en los caudales de agua que bajan por zonas de alta pendiente donde los fenómenos erosivos predominan. Tales como deslizamientos de tierras, caídas de rocas, sedimentos glaciales, entre otros. Estos fenómenos generan un mayor arrastre de sólidos que provocan, como consecuencia, erosión hidro abrasiva en las turbinas hidráulicas y los componentes de las centrales hidroeléctricas que entran en contacto directo con el agua cargada de sedimentos en movimiento, con minerales duros como el cuarzo y el feldespato [3] [4].

Para que las turbinas hidroeléctricas operen correctamente, el material con que se fabrican debe resistir el impacto del agua, la erosión y la abrasión provocada por sedimentos mencionados y cavitación generada por las burbujas de aire de su superficie. Las turbinas utilizadas son las de tipo Pelton, Francis y Kaplan, que se fabrican con acero fundido y aceros inoxidables martensíticos. Teniendo en consideración el gran volumen de las piezas, el costo de fabricación, transporte, operación y mantenimiento, continuamente se trabaja en mejorar las propiedades de estas piezas para satisfacer las necesidades de la industria, buscando un mejor desempeño y extendiendo su vida útil.

La empresa Astilleros y Maestranzas de la Armada (ASMAR) aplica recubrimientos duros a las turbinas hidroeléctricas mediante la técnica de rociado térmico del tipo HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), para mejorar la resistencia al desgaste que sufren estas piezas. Para mantener un control del proceso se miden las propiedades de estos recubrimientos,

siendo la adhesión una de las más importantes, ya que depende de ella la vida útil del recubrimiento.

En la actualidad, el ensayo TAT (adherencia a la tracción), realizado bajo la norma ASTM C633, es el más utilizado, debido a su simplicidad. Lamentablemente, este ensayo se ve limitado por las propiedades del agente de unión, por lo que, no entrega resultados concluyentes sobre la adhesión de los recubrimientos. Otro factor importante es su alto costo económico, asociado a su metodología y ejecución. De acuerdo con Staia [5] y Menningen y Lai [6], las pruebas de tracción adhesiva implican una mezcla compleja de fuerzas de tracción y cizallamiento, que dificultan la interpretación de los resultados. Además, de que no está relacionado con propiedades mecánicas de la fractura, como la tenacidad, ya que la grieta se propaga espontáneamente, lo cual implica la poca confiabilidad del método para determinar la adhesión de recubrimientos, por lo que se hace necesario buscar mejores ensayos para determinar la adhesión.

Es así, como el ensayo de indentación interfacial recopila información más concisa que el TAT, pues mide directamente la resistencia a la iniciación de una grieta en la interfaz sin considerar el efecto de agentes externos. Démarécaux y Chicot [7], señalaron que este método ha experimentado un mayor desarrollo, especialmente en su interpretación en términos de la tenacidad aparente de la interfaz. Con un método analítico que considera las propiedades mecánicas del sustrato y del recubrimiento, caracteriza, de manera confiable, el comportamiento global del sistema formado (recubrimiento/sustrato).

Esta investigación se propone validar el ensayo de indentación como una mejor alternativa para realizar la medición de la adhesión de recubrimientos de WC-Co-Cr fabricados por HVOF, comparándolo con el ensayo TAT.

1.2 Objetivos

Objetivo General

Validar el ensayo de indentación interfacial como técnica para determinar la adhesión de recubrimientos WC-Co-Cr fabricados por HVOF.

Objetivos Específicos

1. Analizar el efecto de las variables operacionales en la adhesión medida con el ensayo TAT.
2. Analizar el efecto de las variables operacionales en la adhesión medida con el ensayo de indentación.
3. Comparar los resultados obtenidos de adhesión con el ensayo TAT respecto a el ensayo de indentación.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

2.1 Rociado Térmico

El rociado térmico es una técnica de tratamiento superficial, que consiste en la proyección de partículas fundidas, o semi-fundidas, que se unen formando una capa sobre un material base. Esta técnica se emplea para generar recubrimientos que mejoren las propiedades, tanto mecánicas como tribológicas, de una superficie de un determinado material base (sustrato). Este proceso requiere de cinco componentes básicos: materia prima, fuente de energía térmica y cinética, equipo de proyección, parámetros de proyección y sustrato.

En primera instancia, es necesario seleccionar el material a proyectar, que puede venir en forma de polvos o alambre. Esta materia prima se compone de partículas con una determinada morfología, composición química (y fases) y propiedades mecánicas. En caso de estar pre-aleadas tendrían una microestructura preliminar que se verá reflejada en la microestructura del recubrimiento resultante.

En segundo lugar, se tiene la fuente de calor que proporciona la energía cinética y térmica, necesaria para proyectar las partículas de un determinado material. La energía cinética y la energía térmica transferidas deben ser suficientes para que el material se funda de forma parcial o completamente y, posteriormente, se deposite sobre el sustrato, formando la capa de recubrimiento.

Esta fuente de energía mencionada puede obtenerse, ya sea, como producto de la energía resultante de una reacción de combustión o de la energía liberada por un determinado régimen de descarga eléctrica. Dividiéndose en tres categorías principales: rociado mediante combustión, rociado por arco eléctrico y rociado por arco de plasma.

Dentro del primer grupo, se encuentran los siguientes subprocesos: el rociado por llama (Flame Spray (FS)), pistola de detonación (Detonation Gun (DG)) y combustión de oxígeno de alta velocidad (High-Velocity Oxyfuel (HVOF)). [8] En estos, se usa un gas de transporte para alimentar los polvos de recubrimiento dentro la pistola del equipo de proyección. El polvo puede ser alimentado de forma directa en la cámara de combustión o a la salida de

la cámara de combustión, procurando que las partículas adquieran la energía suficiente, tanto cinética como térmica, para adherirse al material base y generar la capa de recubrimiento.

Para los otros dos grupos, los equipos empleados están basados en descarga eléctrica (PTA, Wire Arc, Plasma), es decir, trabajan en un régimen de arco térmico. Este arco eléctrico proporciona la energía térmica necesaria para que el material del recubrimiento, en forma de alambre, se funda durante la proyección sobre el sustrato. Aquí la función del gas de transporte (gas carrier) es mucho más importante, en términos de que forma parte fundamental de la columna de plasma y del régimen de descarga del proceso. El plasma se entiende como el estado de la materia en que el gas sometido a una descarga se ioniza. La descarga está ligada al estado energético del sistema. Por lo tanto, dependiendo de los parámetros del proceso el régimen de descarga cambia [9].

2.1.1 Comparación de Tecnologías de Rociado Térmico

En la Figura 1, se comparan diferentes tipos de rociado térmico según la velocidad y la temperatura que alcanzan las partículas en el proceso.

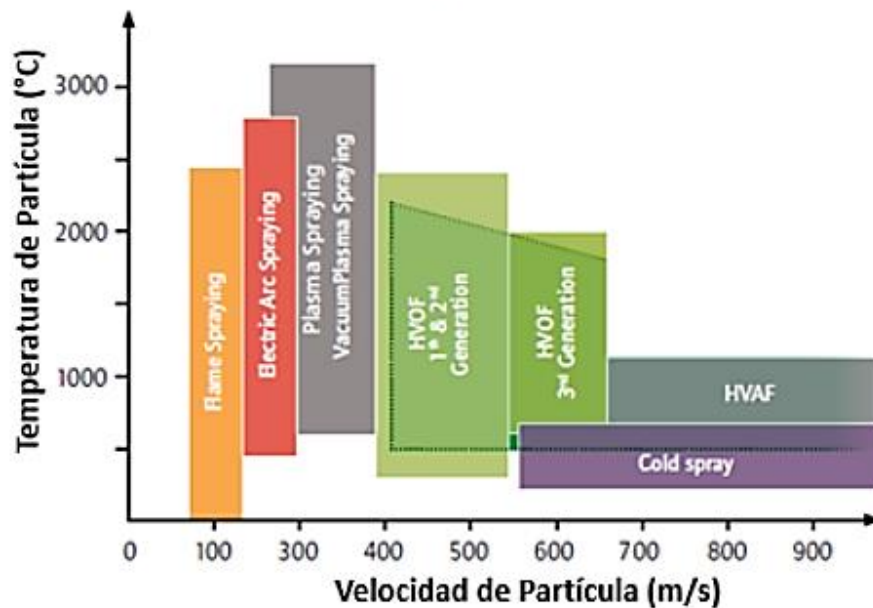


Figura 1. Gráfico comparativo de tecnologías de rociado térmico en función de la velocidad y temperatura de las partículas [10]

Se observa que procesos, como el rociado por llama (flame spray), arco eléctrico (electric arc spraying) y rociado por plasma (plasma spraying) alcanzan mayores temperaturas de partícula y velocidades de partícula menores, lo cual resulta en un alto contenido de óxidos y de porosidad en los recubrimientos [8]. Estudios comparativos de los procesos HVOF y cold spray revelaron que este último, alcanza temperaturas menores implicando un menor grado de decarburización de los carburos de tungsteno (WC) en el recubrimiento. Además, el cold spray alcanza mayores velocidades de partícula, generando recubrimientos densos y duros, debido a la alta deformación plástica que experimentan los polvos. Como se puede observar, un proceso similar al cold spray es el HVAF, el cual alcanza mayor resistencia a la abrasión y cavitación que recubrimientos fabricados con HVOF. Además de mayores esfuerzos compresivos, favoreciendo la calidad del recubrimiento [11]. Por lo tanto, en base a lo anterior, los recubrimientos fabricados por HVOF, son una buena alternativa para ser utilizada en recubrimientos.

2.1.2 Combustión de Oxígeno de Alta Velocidad (HVOF)

Su fuente energética son gases de combustión de alta temperatura que se generan por la reacción química entre un combustible, generalmente queroseno, y oxígeno. Los gases generados poseen una temperatura y presión extremadamente altas y salen expulsados, a través de una boquilla, a velocidades supersónicas (hasta 2000 m/s). Los polvos de recubrimiento son alimentados a la pistola mediante un gas de transporte, el cual debe tener la característica de ser inerte, como el argón o nitrógeno, de esta manera, colisionan con la corriente de gas, de alta velocidad, alcanzando el estado de fusión total, o parcial, en dirección a la superficie a cubrir.

En la Figura 2, se presenta un esquema típico de una pistola para rociado térmico HVOF, producto de la gran entalpía del proceso es que incluye un sistema de refrigeración mediante flujo de agua continuo.

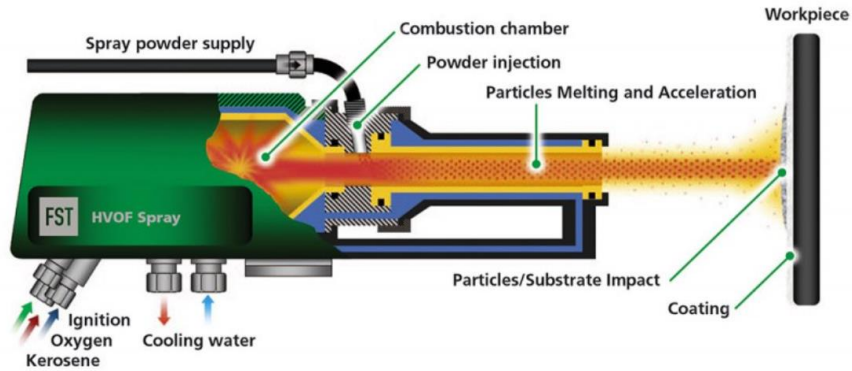


Figura 2. Esquema proceso HVOF [12]

Las partículas salen de la pistola a velocidades entre los 400 m/s hasta los 800 m/s, alcanzando temperaturas entre 1600 °C a 2300 °C. Uno de los beneficios claves de este proceso es la generación de un recubrimiento de alta densidad y bajo contenido de óxidos, que se deben en parte a la velocidad con la que las partículas son proyectadas. Lo que implica menos tiempo dentro de la fuente de calor, produciéndose una temperatura de llama más baja en comparación con procesos alternativos, como el Air Plasma Spray (APS) y el Vacuum Plasma Spray (VPS).

Es importante notar que las propiedades del recubrimiento están influenciadas por variables operacionales del equipo HVOF, donde la obtención de un modelo completo o análisis cuantitativo del proceso de rociado térmico es difícil de ejecutar, debido a las complejas reacciones químicas y termodinámicas. Sin embargo, para obtener información del proceso es posible estudiar sus características básicas. Dentro de estas se tiene la porosidad, que se estudia con microscopios electrónicos de barrido, la dureza, generalmente en Vickers tomando datos en la superficie y la sección transversal de la pieza. Por otra parte, la tasa de desgaste se mide utilizando un tribómetro y, finalmente, la adhesión que puede ser medida por medio de diversas técnicas [13].

2.1.3 Plasma Spray

Se conoce comúnmente como rociado de plasma atmosférico o por aire (Air Plasma Spray, APS). En la Figura 3, se observa un esquema del rociado. Este usa el calor latente de un gas ionizado (plasma), como fuente de calor. Entre los gases más utilizados están el nitrógeno y el helio, pero la combinación más común de gas plasmático es argón/hidrógeno. El argón fluye entre el electrodo y la boquilla, formando un arco eléctrico que ioniza la

corriente de gas. Posteriormente, se agrega un segundo gas, hidrógeno, para aumentar la potencia a un nivel suficiente para fundir materiales cerámicos. Una vez que se ha establecido la corriente de gas adecuada para el material que se está rociando, se inyecta la materia prima en diversas formas de polvo [14].

Este sistema tiene la capacidad de rociar una amplia gama de materiales, metales, cerámicas y aleaciones. Dentro de sus beneficios están: la resistencia al calor, la oxidación, el desgaste, la corrosión, la resistividad y la conducción eléctrica. Por lo que son ampliamente utilizados en la fabricación y reparación de partes de alta exigencia mecánica y térmica, como álabes de turbinas estacionarias y aeronáuticas, rodillos de la industria textil, papelera y siderúrgica, impulsores de bombas de gas y petróleo, etc. [15].

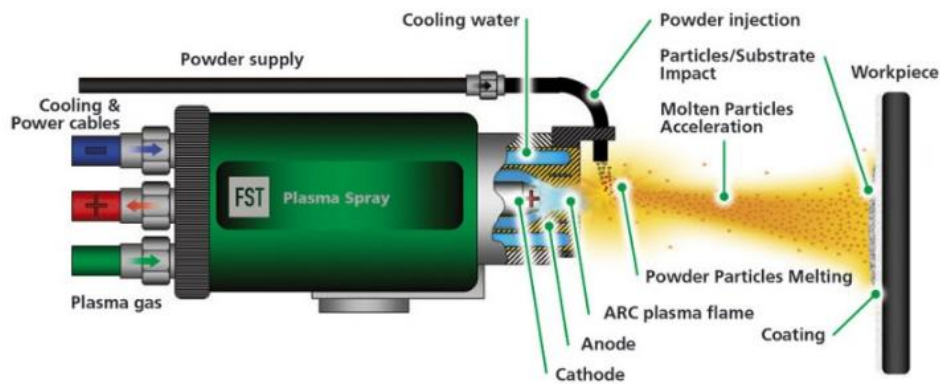


Figura 3. Esquema Plasma Spray [14]

2.1.4 Cold Spray

Este es el método más reciente en el campo del rociado térmico. Es un proceso emergente de la deposición de recubrimientos, en el que se utiliza gas de alta presión y baja temperatura para acelerar las partículas del material de recubrimiento a altas velocidades supersónicas (400 – 1200 m/s). Tras el impacto, se genera suficiente energía para la deformación plástica, produciéndose una soldadura en frío del recubrimiento y los materiales del sustrato, como se aprecia en la Figura 4.

Se puede considerar que la energía cinética aumenta, mientras que la energía térmica disminuye. La velocidad extremadamente alta de las partículas da como resultado recubrimientos densos y prácticamente libres de óxido. Entre sus aplicaciones se

encuentran la industria automotriz, la protección contra la corrosión y la industria electrónica [16].

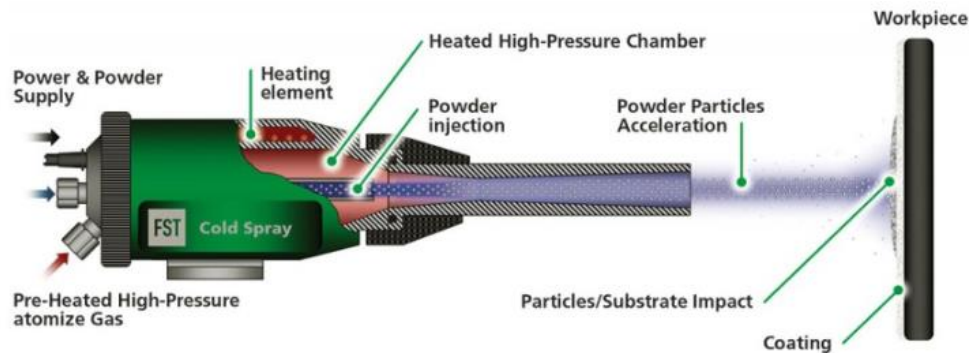


Figura 4. Esquema Cold Spray [16]

2.1.5 Arc Wire Spray

En este proceso la pistola de rociado transporta dos alambres conductores, a través de los cuales se genera un arco eléctrico, de temperaturas de 4000 °C aproximadamente, fundiendo los extremos de los cables. El material resultante se aplica al sustrato, mediante aire comprimido o gas inerte, creando el recubrimiento como se observa en la Figura 5.

Este proceso permite aplicar recubrimientos rápidamente y con bajos costos energéticos, alta capacidad de rociado y una adherencia excepcional. La movilidad del equipo lo hace especialmente adecuado para aplicaciones in situ. Se utiliza a menudo para aplicaciones en áreas grandes, como resistencia a la corrosión en componentes grandes o para la acumulación de componentes desgastados [17].

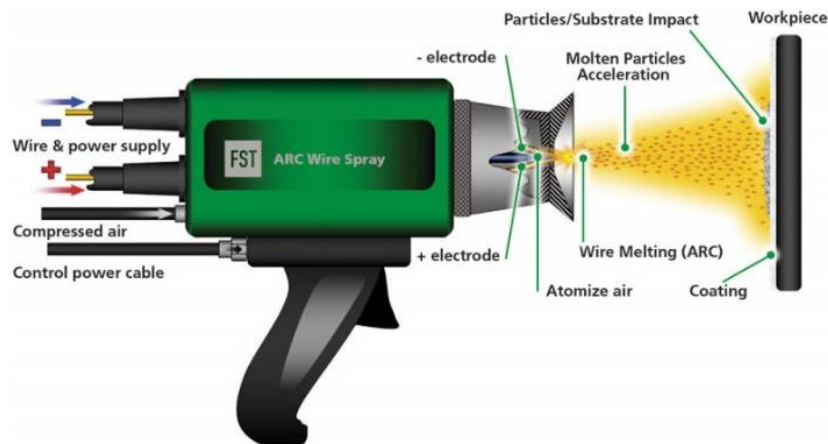


Figura 5. Arc Wire Spray [17]

2.1.6 Flame Wire Spray

Este proceso es eficiente para la aplicación de recubrimientos económicos que normalmente presentan altos niveles de óxidos y porosidad, ofreciendo un acabado superficial rugoso. Se basa en la reacción química entre el oxígeno y el combustible, generando una corriente de gas a temperatura superior a 3000°C, mediante un equilibrio adecuado de oxígeno y acetileno (Figura 6).

En esta técnica, el material de alimentación se introduce en la llama en forma de alambre, utilizando luego aire comprimido para atomizar el metal fundido y acelerar las partículas sobre el sustrato. Este proceso se utiliza comúnmente para aplicar materiales de capa de unión o materiales para aplicaciones de resistencia a la corrosión [18].

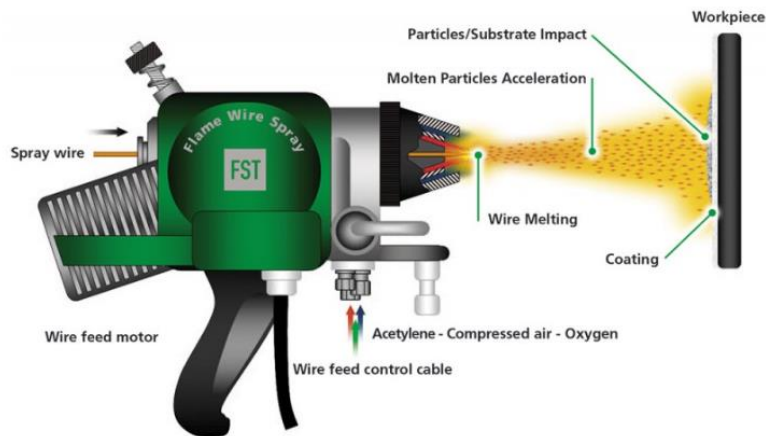


Figura 6. Flame Wire Spray [18]

2.1.7 Flame Powder Spray

El proceso de rociado de polvo por llama es similar al de rociado de alambre con llama, pero, en lugar de alambre, se utiliza polvo como materia prima (Figura 7). Esta variante permite procesar una amplia variedad de materiales, como aleaciones autofundentes o cerámicas, ampliando las opciones de recubrimiento. Muchas aleaciones no se pueden o son difíciles de producir en forma de alambre y por esta razón se desarrolló este proceso de rociado.

El proceso se basa en la reacción química de combustión, entre el oxígeno y el combustible, generando una fuente de calor que alcanza temperaturas superiores a 3000 °C. El equilibrio entre oxígeno y acetileno produce una corriente de gas que funde el polvo, utilizando la expansión térmica para atomizar y acelerar las partículas sobre el sustrato. Dentro de sus aplicaciones se encuentra la resistencia al desgaste, protección contra la corrosión, resistencia química, entre otras [19].

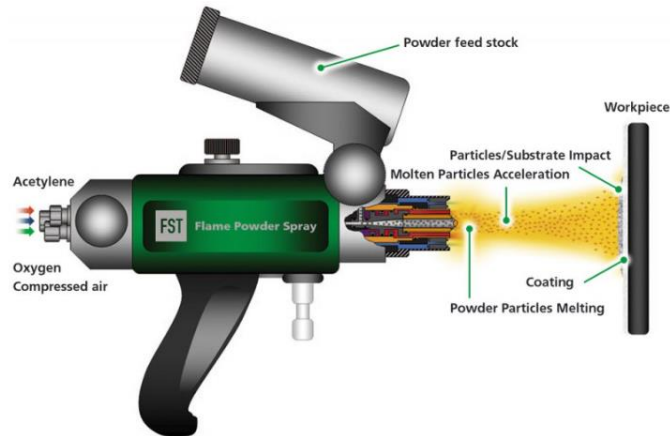


Figura 7. Flame Powder Spray [19]

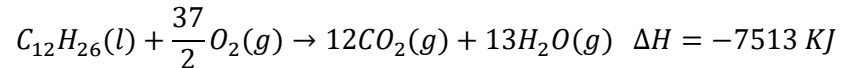
2.2 Variables operacionales del proceso HVOF que afectan en la calidad de los recubrimientos

Se ha estudiado el efecto de las distintas variables dentro del proceso de rociado que pueden afectar la calidad del recubrimiento, en relación con su microestructura y propiedades mecánicas, dentro de las cuales destacan el tipo de combustible utilizado, el caudal de queroseno y oxígeno, la distancia de rociado, la tasa de alimentación de polvos, el fujo de gas carrier (ayuda al transporte de polvos) y la geometría de la pistola. Sin embargo, el flujo de combustible y el del oxígeno, han demostrado ser las variables más influyentes en la presión y temperatura de los gases de combustión, que se generan en el interior de la cámara de combustión y, como consecuencia, en la temperatura y la velocidad de las partículas.

Al analizar el proceso de HVOF de ASMAR Valparaíso, se usa queroseno como combustible. La literatura indica que el tipo de combustible utilizado determina la presión y la temperatura de los gases de combustión, variables que afectan a la velocidad y a la temperatura de las partículas en la llama. Las mezclas de queroseno y oxígeno tienen

mayor velocidad y una temperatura más baja de las partículas y una alta presión en la cámara de combustión que las mezclas de hidrógeno y oxígeno [8].

Específicamente, para el equipo TAFE-JP5000, que utilizan en ASMAR-V, la proporción de oxígeno/combustible juega un papel importante en la deposición de los recubrimientos y su reacción de combustión está dada por la siguiente relación estequiométrica:



Para obtener una mezcla ideal, es decir, una combustión completa en esta reacción, se deben tener 18,5 partes de oxígeno por cada parte de queroseno [20].

F. Feitosa et al. [21] concluyeron que, para esta tecnología, con una relación oxígeno/queroseno (de ahora en adelante O/K) menor a 1, la temperatura de deposición es alta y la velocidad es baja, en consecuencia, el tiempo de permanencia de las partículas en la llama aumenta, promoviendo la fusión total de las partículas, obteniendo recubrimientos con menor porosidad para una condición de llama rica en combustible (O/K = 0,98). Por otro lado, para proporciones O/K altas, mayores a 1,22, se ha observado que la temperatura de la llama disminuye, ya que el exceso de oxígeno enfría la llama (actúa como refrigerante), promoviendo que existan mayores cantidades de partículas no fundidas o parcialmente fundidas que pueden rebotar en la superficie del sustrato, dando como resultado un recubrimiento de alta porosidad.

2.3 Adhesión en un conjunto recubrimiento/sustrato

La adhesión es una de las propiedades más importantes en estos recubrimientos fabricados por rociado térmico, dado que es de suma importancia que el recubrimiento se mantenga adherido al sustrato durante toda la vida útil de la pieza. Para esto es importante entender que existen dos mecanismos de adhesión. Estos mecanismos dependen de la forma en que las partículas de polvo impactan la pieza, tales como condición sólida, parcial o totalmente fundida, puede resultar una unión por mecanismos metalúrgicos y/o mecánicos.

La Adhesión Metalúrgica, se da cuando existe difusión de elementos entre el recubrimiento y el sustrato. Para que esto ocurra se necesita de una elevada temperatura en la superficie a recubrir, la cual se puede alcanzar dependiendo del proceso utilizado. Cabe destacar que la presencia de una unión metalúrgica indica que se pueden obtener porosidades considerablemente bajas (menores al 1%). A pesar de esto, en la zona afectada por calor, y en especial la zona en la cual el material base es mezclado con el material del recubrimiento, se puede generar un cambio significativo en las propiedades, tanto del recubrimiento como del sustrato [9].

En este caso, como nos centramos en HVOF, las temperaturas no son suficientes para producir esta adhesión, pasando al segundo mecanismo: la Adhesión Mecánica.

La Adhesión Mecánica se da como consecuencia del proceso de solidificación y deformación plástica de las partículas sobre el sustrato, por lo que las propiedades, tanto del sustrato como del recubrimiento, no se ven afectadas. Aquí se produce una contracción térmica de las partículas que, en conjunto con la rugosidad del sustrato, produce un anclaje mecánico, con suficiente fuerza de unión para no desprenderse. Los rangos de adherencia varían con mayor frecuencia, entre 30-80 MPa, dependiendo de la tecnología, el material y las variables de rociado [13].

En cuanto al material a recubrir (sustrato), en caso de que la unión sea puramente mecánica, es necesario aumentar el área superficial por medio de un granallado previo a la proyección, esto con el objetivo de mejorar la adhesión del recubrimiento [9].

2.4 Factores que afectan a la adhesión

Para los recubrimientos proyectados térmicamente, los esfuerzos residuales limitan el espesor del recubrimiento alcanzado debido a la pérdida de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato, favoreciendo también el desprendimiento interlaminar, la formación de grietas y el pandeo. Los esfuerzos residuales en los recubrimientos por rociado térmico pueden ser de tracción o compresión. Los esfuerzos de compresión en los recubrimientos tienen un efecto beneficioso sobre la adherencia y el comportamiento de fatiga del sistema. Los esfuerzos de tracción, por otro lado, son el resultado de la contracción de las partículas durante el enfriamiento y pueden causar grietas y promover fallas por fatiga, si su magnitud

excede la resistencia a la tracción del recubrimiento. El origen de estos esfuerzos se ha investigado exhaustivamente. En el caso de los recubrimientos por rociado térmico, la primera fuente de esfuerzos residuales es el rápido enfriamiento al que se someten las partículas, es decir, un proceso de enfriamiento que comienza desde la temperatura de fusión y desciende hasta la temperatura alcanzada por el sustrato durante el proceso de deposición (enfriamiento primario). Estos esfuerzos se denominan esfuerzos "intrínsecos", de "deposición" o de "apagado" y siempre son de naturaleza de tracción. La segunda fuente es la diferencia en los coeficientes de expansión térmica, entre el recubrimiento y el sustrato, lo que conduce a esfuerzos residuales, inducidos por el desajuste de la contracción térmica durante el enfriamiento, desde la temperatura del proceso a la temperatura ambiente, durante el llamado "enfriamiento secundario" [22].

Respecto a la influencia de los esfuerzos residuales, sobre la adhesión de un par recubrimiento-sustrato, se ha identificado que los esfuerzos de compresión, en general, son beneficiosos para favorecer la adhesión, a menos que alcancen valores extremos [23]. Respecto a la adhesión, se reportó [24] que un alivio en los esfuerzos de compresión disminuye la adhesión en un rango del 30% al 60%. Esto se explica porque un estado de compresión se opone a la formación y propagación de grietas en la interfaz.

Algunos estudios han demostrado que a medida que aumenta la tensión residual de compresión, la dureza del recubrimiento aumenta. Esto se debe a la existencia de defectos de red en la microestructura de los recubrimientos, que se comporta como una obstrucción para el movimiento de las dislocaciones, y a la densificación del recubrimiento. Un recubrimiento con esfuerzos residuales de compresión resiste la penetración del indentador y, por lo tanto, muestra un valor de microdureza mayor que su microdureza intrínseca [25].

Los recubrimientos cermet, rociados con HVOF, exhiben niveles de dureza y adhesión elevados. La explicación se atribuye a que el rociado térmico HVOF es un método que provee alta velocidad y baja temperatura a los polvos que están siendo depositados. En este caso particular, se suma que los polvos poseen elevada dureza, generando, por sí mismo, un efecto de granallado en el sustrato y compactando el propio recubrimiento, lo que da como resultado aumentos en los esfuerzos de compresión, los cuales se sabe son beneficiosos para la adhesión. Además, en un inicio muchas partículas que no alcanzan la

fusión completa (debido a la velocidad y dureza que poseen) quedan incrustadas en la superficie del sustrato, incrementando el entrelazamiento mecánico [22].

2.5 Ensayos para medir adhesión

En la actualidad existen una gran variedad de ensayos para medir adhesión en recubrimientos fabricados por rociado térmico, que se pueden clasificar principalmente en métodos de prueba basados en adhesivos y métodos de prueba sin adhesivo. Entre los primeros tenemos el ensayo de adherencia a la tracción (TAT), el cual es el más utilizado debido a su simplicidad. Sin embargo, dado que utiliza un adhesivo, no se puede llevar a cabo el ensayo cuando la fuerza de adhesión de la interfase recubrimiento/sustrato excede la fuerza de este adhesivo. Por otro lado, dentro de los ensayos sin adhesivo que más destacan está el ensayo de indentación interfacial, que al prescindir de cualquier tipo de adhesivo sus limitaciones son directas del recubrimiento.

2.5.1 Ensayo de adhesión de tracción (TAT)

Se lleva a cabo bajo la norma europea EN 582 (equivalente a ISO 14916 [26] y la norma estadounidense ASTM C 633 [27]). Él cual sigue los siguientes pasos:

- 1) El recubrimiento (coating) en una de las superficies planas de un cilindro de geometría normalizada.
- 2) La adhesión con resina epoxi (adhesive) a un cilindro similar.
- 3) Después del curado, el conjunto se somete a una carga de tracción (load) progresiva hasta que se produce la fractura (Figura 8).
- 4) Se calcula el esfuerzo de adhesión a la tracción mediante el cociente de la fuerza máxima aplicada necesaria para separar los dos cilindros y el área de la sección transversal del cilindro.

Para ello, se necesita un equipo de tracción convencional, de acuerdo con la norma ISO 7500-1, clase 1 y un sistema de sujeción que garantice una carga concéntrica de las probetas a través de la línea central, sin que se produzcan momentos de torsión o flexión. Además, tanto el sustrato como la contraparte se deben mecanizar, taladrar y roscar para su respectiva sujeción a la máquina de tracción.

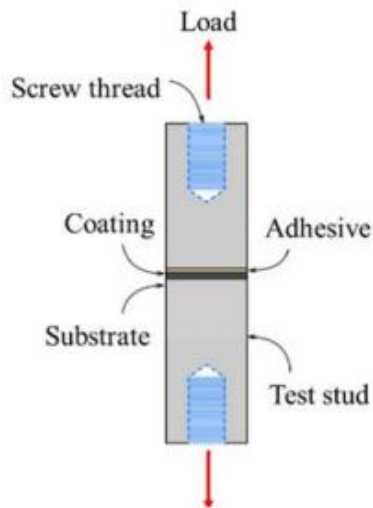


Figura 8. Ensayo estándar de Adhesión de Tracción [27]

El ensayo de adhesión se ve limitado por las propiedades del agente de unión, las cuales afectan la resistencia. En la Figura 9, se ilustran los posibles resultados en el TAT, definiéndose alternativamente la resistencia medida según el plano de separación en el sistema después de que ocurre la falla. En primer lugar, se tiene la falla adhesiva (caso a), la cual es la falla "ideal", donde se produce el desprendimiento completo del recubrimiento. Por otro lado, si la delaminación se produce enteramente a lo largo de un plano contenido dentro del recubrimiento (caso b), los resultados se informan como "resistencia cohesiva del recubrimiento". Cuando la fractura se produce completamente dentro de la capa de pegamento (caso c), no se obtiene ninguna información sobre la interfaz o el recubrimiento. Sin embargo, se puede concluir que la interfaz y la resistencia del recubrimiento son mayores que la fuerza de unión del propio pegamento, suponiendo que el pegamento no se infiltró en el recubrimiento. Estos "fallos del pegamento" se observan comúnmente en recubrimientos cermet por HVOF de alta calidad. Por lo que, obtener una falla del pegamento en una muestra HVOF TAT se ha convertido en una práctica aceptada para calificar un recubrimiento. Si la falla ocurre en alguna combinación de las diferentes ubicaciones (parcialmente a lo largo de la interfaz y/o dentro del recubrimiento, caso (d)), esta prueba se declara "no concluyente" [28].

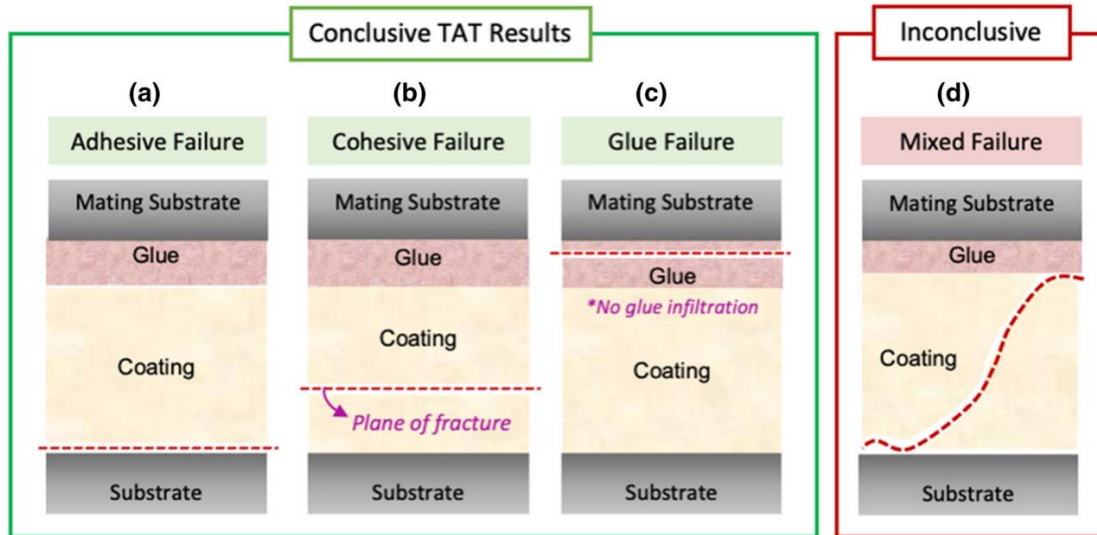


Figura 9. Esquema de las fallas típicas de TAT, Concluyentes (a) adhesiva (b) cohesiva (c) falla del pegamento, No concluyente (d) mixta o parcial [28]

Si bien, la Figura 9 proporciona esquemáticamente una línea de base para definir una superficie de fractura aceptable, se debe tener en cuenta que el criterio para determinar si el TAT es concluyente tiene un sesgo significativo entre operador y sitio. Para mitigar estas ambigüedades, uno de los protocolos de prueba conocidos como estándar ISO:14916 recomienda al usuario citar las áreas respectivas en orden de magnitud, lo que puede ayudar para establecer una interpretación imparcial en múltiples sitios [28].

Otros factores importantes que afectan al ensayo de adhesión son los costos de fabricación de la muestra, mecanizado, taladrado y roscado. La resina epoxi cuya resistencia, debe ser superior a la fuerza de adhesión del recubrimiento al sustrato. El tiempo de preparación (pegado y curado) y la porosidad del recubrimiento, que puede invalidar los resultados debido a la penetración del agente de unión en el recubrimiento hacia la interfaz; que puede modificar sus propiedades físicas, alterando los datos de resistencia a la adhesión [8].

De acuerdo con Staia [5], las pruebas de tracción adhesiva implican una mezcla compleja de fuerzas de tracción y de cizallamiento que dificultan la interpretación de los resultados. Por su parte Menningen y Lai [6], exponen que se ha discutido ampliamente en la literatura que el ensayo de adhesión no puede estar relacionado con propiedades mecánicas de la fractura como la tenacidad, ya que la propagación de la grieta es espontánea y depende del tamaño crítico del defecto en la interfaz.

Con todos los antecedentes, previamente expuestos, se determina que el ensayo TAT es costoso, lento y se ve afectado por la efectividad del agente adhesivo. Por lo tanto, no es un ensayo confiable para determinar la adhesión de recubrimientos.

2.5.2 Ensayo de Indentación Interfacial

Mediante un microindentador, se busca iniciar y propagar una grieta en la interfaz substrato/recubrimiento, donde posteriormente se estudia la extensión de la grieta y se define una tenacidad interfacial, deduciéndose analíticamente desde los resultados experimentales. Este tipo de ensayo ha alcanzado un mayor desarrollo ya que permite obtener resultados de adhesión en términos de la tenacidad aparente de la interfaz. Dado que no existe un ensayo de indentación normalizado para medir la tenacidad a la fractura, para realizar este ensayo se siguen los pasos de la investigación de Marot et al. [29]:

- 1) Preparar la sección transversal de la muestra siguiendo una preparación metalográfica común:
 - Desbaste con lija de SiC en la secuencia 80 a 1200.
 - Pulido final con suspensión de diamante en la secuencia 3-1 μm .
- 2) Se realizan diferentes indentaciones del tipo Vickers o Knoop en la interfaz mediante un aumento discreto de la carga de indentación. Como se muestra en la Figura 10, una diagonal del indentador debe estar alineada con la interfaz y la fisura se debe localizar a lo largo de la interfaz.

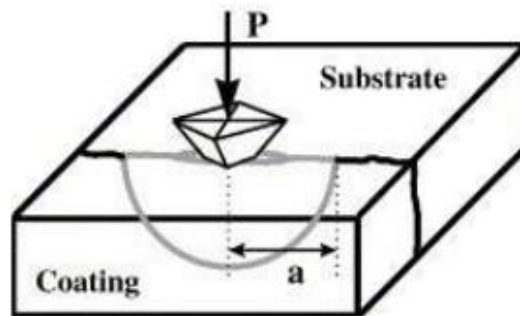


Figura 10. Ensayo de Indentación Interfacial [30]

La tenacidad media se calcula con la Ecuación 1 [31]:

$$K_{Ca} = 0,015 * \frac{P_c}{a_c^2} * \left(\frac{E}{H}\right)_I^{\frac{1}{2}} \quad [1]$$

Aquí el término $\left(\frac{E}{H}\right)_I^{\frac{1}{2}}$ esta descrito en la Ecuación 2:

$$\left(\frac{E}{H}\right)_I^{\frac{1}{2}} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_S^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{H_S}{H_C}\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_C^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{H_C}{H_S}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad [2]$$

Donde,

P_c : carga crítica aplicada, N

a_c : longitud de la fisura interfacial, μm

K_{Ca} : “tenacidad interfacial aparente”, teniendo en cuenta el sustrato y las propiedades mecánicas del recubrimiento, $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

E : Módulo de Young GPa

H : dureza HV

I : interfaz

S : sustrato

C : recubrimiento

El razonamiento matemático para los modelos analíticos anteriores se encuentra en las investigaciones de Chicot et al. [30] y [32], y a partir de los cálculos realizados, se obtiene la relación entre la longitud de la fisura y la carga de indentación, utilizando escalas logarítmicas, como se muestra en la Figura 11.

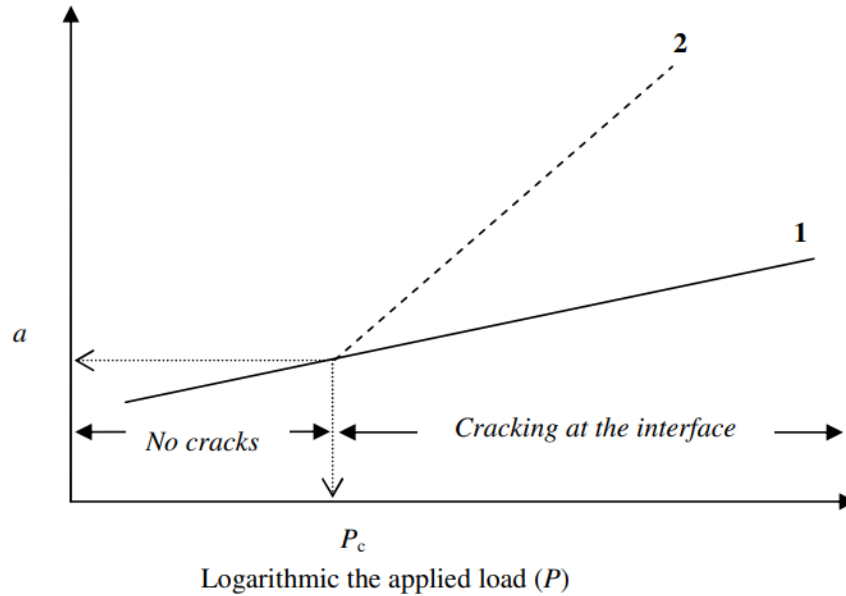


Figura 11. Presentación logarítmica de la longitud de la grieta, la impresión Vickers y el punto crítico (P_c, a_c) [24].

Donde la curva 1 corresponde al logaritmo de la mitad de la diagonal de la impresión Vickers, o curva de dureza aparente, y la curva 2, corresponde al logaritmo de la longitud de la grieta en la interfaz [24]. Con respecto a la curva 1, D. Chicot [30] dice que, “*como la longitud medida de la grieta a_c incluye la mitad de la diagonal de la huella en la interfaz, cuando la carga aplicada no es suficiente para promover una grieta en la interfaz, el valor de a_c es sólo la mitad de la diagonal de la huella en la interfaz*”. Esto último corresponde a una dureza aparente, que es el resultado de las contribuciones, tanto del sustrato como del recubrimiento. Y se ha demostrado que la diagonal en la interfaz es la media de las diagonales que se obtienen por separado en el sustrato y en el recubrimiento, bajo la misma carga.

Por lo que, es posible calcular la diagonal media, a partir de pruebas de dureza realizadas bajo diferentes cargas. En coordenadas logarítmicas, esto conduce a una línea recta, que en adelante llamaremos “línea de dureza aparente”.

Además de su fácil ejecución en laboratorio y su sencilla implementación, considerando una buena preparación de muestras, este ensayo está respaldado por múltiples investigaciones científicas que lo postulan como un ensayo viable a desarrollar. Lesage et al. [33], postulan que la resistencia a la propagación de grietas en la interfaz puede ser caracterizada por un parámetro de resistencia a la fractura. Este parámetro está relacionado, únicamente, con la

unión a través de la interfaz, lo que lo convierte en una medida importante de adhesión, en comparación con la resistencia de la unión. La cual es el resultado de una combinación de resistencia a la fractura y distribución del tamaño de los defectos. En la misma línea, Démarécaux y Chicot [7], señalan que este método ha experimentado un mayor desarrollo, especialmente en su interpretación en términos de la tenacidad aparente de la interfaz.

En cuanto a la obtención de una "tenacidad interfacial aparente", Démarécaux et al. [7] proponen un método analítico que tiene en cuenta las propiedades mecánicas del sustrato y del recubrimiento, lo que permite caracterizar, de manera confiable, el comportamiento global del sistema formado por ambos. Este modelo ha sido recientemente confirmado por Marot et al. [29], quienes encontraron una buena concordancia con una desviación máxima del 8%, entre las simulaciones de elementos finitos y el modelo analítico propuesto.

2.5 Recubrimientos WC-Co-Cr

Los polvos WC-Co están formados por carburos de tungsteno (WC), compuesto intermetálico duro, contenidos en una fase aglomerante (binder) de cobalto (Co). Estos polvos son empleados para recubrimientos altamente resistentes al desgaste, sin embargo, la resistencia a la corrosión de estos es insuficiente para muchas aplicaciones. En tales casos se dan preferencia a recubrimientos WC-Co-Cr, en los que la adición de cromo proporciona una mejora en la resistencia a la corrosión de la fase aglutinante metálica, en comparación con la del WC-Co sin alear. Las composiciones WC-10 % Co-4% Cr y WC-6% Co-8% Cr son importantes para aplicaciones de rociado térmico, sin embargo, WC-10% Co-4% Cr es el más utilizado de los dos.

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.

La composición WC-10% Co-4% Cr corresponde al 76,4%WC - 15,8%Co - 7,8% Cr %vol., por tanto, la relación de Co:Cr es 2:1 en volumen [34].

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Fabricación del Recubrimiento

Se fabricaron las muestras utilizando de sustrato el acero AISI 420 (composición química en la Tabla 1, obtenida de la página de CHILEXPO), que es un acero inoxidable martensítico, con un 12% de cromo, para aumentar su dureza. Este acero se compró en forma de plancha de 5x1000x3000 [mm] y barra de 1 [pulg] x 1000 [mm], y se cortó en las dimensiones requeridas.

Para el ensayo de indentación, se cortaron 9 probetas de 100x100 [mm] (Figura 12), y para el ensayo TAT, se hicieron 9 probetas en duplicado según la norma ASTM C633, como se puede observar en la Figura 13.

Tabla 1. Composición química Acero

Elemento	%p/p
C	0,15
Mn	1,0
P	0,04
S	0,03
Si	1,0
Cr	12,0 - 14,0
Ni	BALANCE



Figura 12. Placa precortada en 4 secciones

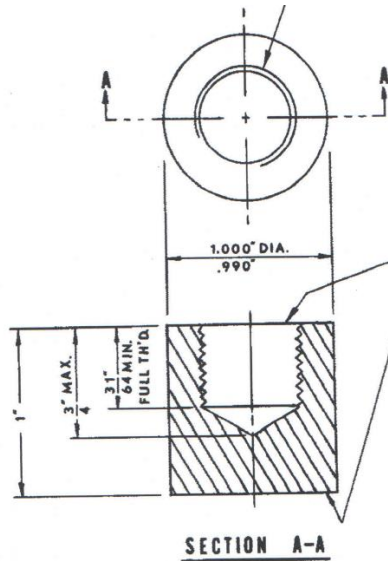


Figura 13. Probeta TAT según norma ASTM633

En la empresa ASMAR-V se fabricaron los recubrimientos. Antes del recubrimiento, todas las probetas fueron granalladas con polvos de alúmina para crear una superficie irregular para la aplicación del recubrimiento, dejando una superficie con rugosidad promedio de 10 μm . Luego, se aplicó el recubrimiento de las muestras, utilizando la pistola HVOF modelo JP-5000, la cual está diseñada para funcionar con combustible líquido, queroseno, y oxígeno. Los flujos de oxígeno y de combustible, se alimentan a la pistola y reaccionan en la cámara de combustión para finalmente atomizarse mediante un estabilizador coaxial, dando como resultado la llama. El polvo metálico PMET 86-10-4, polvo metálico de tungsteno (86 p/p%), cobalto (10 p/p%) y cromo (4 p/p%), procedente del alimentador de polvos, se suministra a la llama mediante el gas Carrier (argón), a través de dos puertos situados a la salida de la cámara de combustión. Las partículas son rociadas a alta velocidad, en un estado semifundido, sobre el sustrato.

Las especificaciones generales de la pistola se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características generales pistola JP-5000

Característica	Valor
Velocidad del gas	550-750 m/s
Potencia total	290 kW
Capacidad de enfriamiento	90 kW
Potencia llama	200 kW

Presión de la cámara de combustión	6-8 bar
Flujo de escape (min)	15000 m ³ /h

Las condiciones de operación actuales de ASMAR-V para el proceso de HVOF, están determinados por la ficha técnica del equipo, donde se especifica el flujo de polvos 13 [lb/h], el flujo de oxígeno 1850 [scfh] y el flujo de queroseno 6 [gph].

El diseño experimental se presenta en la Tabla 3, donde se fijó el flujo de polvos a 13 [lb/h], como una variable constante, pero se varió en 3 niveles el flujo de oxígeno (f_{o2}) y el de queroseno (f_k), determinando como valor central los de la ficha técnica (X_{22}), obteniéndose un total de 9 experimentos.

Tabla 3. Matriz de Experimentos

	f_{o21} 1800 scfh	f_{o22} 1850 scfh	f_{o23} 1900 scfh
f_k1 5 gph	X_{11}	X_{12}	X_{13}
f_k2 6 gph	X_{21}	X_{22}	X_{23}
f_k3 7 gph	X_{31}	X_{32}	X_{33}

Para facilitar la aplicación del recubrimiento las piezas se soldaron a una mesa metálica, ajustando según el diseño experimental, los parámetros de oxígeno y de queroseno en la pistola (Figura 14).



Figura 14. Piezas soldadas a la mesa para facilitar la aplicación del recubrimiento

El operador efectuó doce pasadas de recubrimiento a las placas y a las piezas de tracción (Figura 15), a una distancia aproximada de 38 [cm], determinada por la ficha del equipo. Cabe destacar que, para que no se sobrecalentaran las placas, se aplicó primero 6 pasadas de recubrimiento, donde las piezas alcanzaron temperaturas sobre los 230°C, y se dejaron enfriar a temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora, hasta que tuvo menos de 50 °C y se procedió con las siguientes 6 pasadas.



Figura 15. Rociado de las piezas

Por simplicidad las muestras se enumeraron desde 1 al 9 como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Referencia de Muestras

Experimento	X ₂₂	X ₃₃	X ₁₃	X ₂₃	X ₃₂	X ₁₂	X ₂₁	X ₁₁	X ₃₁
Muestra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9

3.2 Ensayo de Adherencia a la Tracción (TAT)

Para este ensayo se utilizó el adhesivo EP15 de Masterbond, el cual, es un epoxi mono componente de curado térmico, con alta resistencia a la tracción, diseñado específicamente para pruebas bajo la especificación ASTM C633. Al comprar el EP15, viene agregado un agente espesante, TS-720, recomendado para aplicación en metales. Una vez agregado, en aproximadamente 6-8% en peso el espesante, se debe curar a temperaturas de 149-177 °C durante 60 a 90 [min], siendo el curado óptimo, según el fabricante entre 4 a 6 [h].

En un vidrio reloj, y con ayuda de una espátula, se mezclaron el adhesivo EP15 con su espesante TS-720, hasta obtener una pasta homogénea. Se aplicó en las piezas, previamente desengrasadas con acetona, una película de adhesivo delgada y uniforme sobre el recubrimiento (Figura 16).

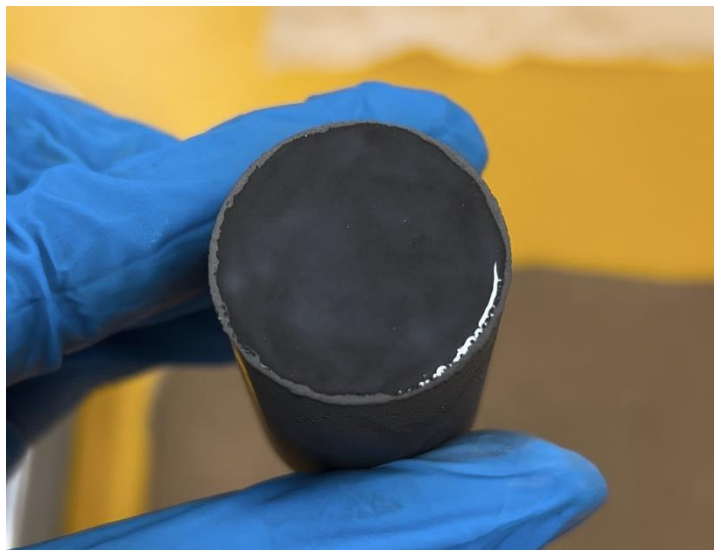


Figura 16. Película uniforme de adhesivo

Como el rango de temperatura óptimo para el curado del adhesivo es 149-177 °C, se eligió el valor promedio del rango (165 °C). Para determinar el tiempo de curado de las muestras

se realizaron pruebas de curados a diferentes tiempos y a una temperatura constante de 165 °C.

En la Tabla 5 se resumen los experimentos de curado realizados y la distribución de muestras se presenta en la Figura 17.

Tabla 5. Muestras curado de adhesivo

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
Tiempo [min]	60	90	210	240	270	300	330	360

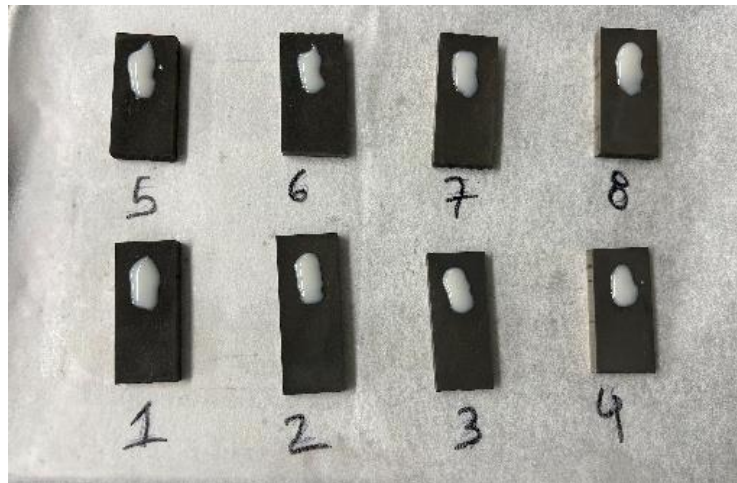


Figura 17. Muestras previas a la prueba de curado

A partir de esta prueba, y en conjunto con las recomendaciones del proveedor, se selecciona el tiempo de curado de las muestras para los ensayos.

Para el ensayo TAT, las probetas fueron montadas una sobre la otra, formando un sándwich con el adhesivo entre ellas en forma vertical. El conjunto fue sujetado con bloques en V y, para evitar que el adhesivo escurriera hacia los bloques, se utilizó papel mantequilla (ver Figura 18), de tal forma de evitar el desplazamiento de la pieza y filtraciones de pegamento durante el curado.



Figura 18. Pieza sostenida por bloque V

Posicionadas las piezas, se procedió a realizar el curado en el horno de secado Memmert, modelo UF75, a temperatura de 165 °C por 4,5 horas.

El ensayo de tracción se realizó en una máquina multi-ensayos de la marca Zwick Roell, modelo Z030, con un sistema integrado de holders fabricados según la norma ASTM633 (Figura 19).



Figura 19. Sistema de holders y mordazas según norma ASTM633

Una vez instalados los holders, se procedió a situar la pieza, cuidando de encajar los pasadores en cada holder. Al ser piezas con una tolerancia dimensional por norma acotada,

este proceso se asistió utilizando lubricantes. Con la pieza situada (Figura 20) se ingresaron las dimensiones de las probetas tipo barra en el programa Test Expert- Ensayos de tracción (Tabla 6) y se traccionó a la velocidad de 0,013 mm/s, según la norma ASTM633.

Tabla 6. Dimensiones promedio muestras TAT

Muestra	Diámetro [mm]	Largo [mm]
A1	25,53	76,79
A2	25,50	76,58
A3	25,55	76,58
A4	25,53	76,94
A5	25,49	76,80
A6	25,53	76,70
A7	25,29	76,60
A8	25,54	76,79
A9	25,59	76,66



Figura 20. Probeta lista para traccionar

3.3 Ensayo de Indentación

Las muestras para indentación se prepararon metalográficamente. Se obtuvieron muestras de cada placa (10x10 [cm]) utilizando una cortadora por hilo y una cortadora de baja velocidad, obteniendo piezas de 2x1 [cm], aproximadamente (Figura 21).



Figura 21. Piezas cortadas

Posteriormente, las muestras se montaron en baquelita, en una prensa Buehler, modelo SIMPLIMET II, la cual es una prensa hidráulica manual con calefactor controlado por termostato.

Luego, las muestras se desbastaron utilizando lijas de SiC, en la secuencia 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 y 4000 [granos/pulg²] y se pulieron con suspensión de alúmina (Al₂O₃), siguiendo la secuencia 1, 0.3 y 0.04 [μm].

Las indentaciones se realizaron en un microdurómetro de la marca Zwick Roell, modelo ZHVμm (Figura 22), con indentador Vickers. Este equipo cuenta con dos objetivos 10x y 400x, sus cargas van desde 0.01 - 0.025 - 0.05 - 0.1 - 0.3 - 0.5 - 1 - 2 kgf.

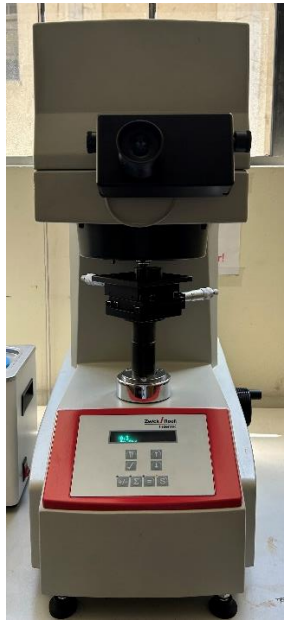


Figura 22. Microdurímetro Zwick Roell ZHVμm

Se procedió a situar la muestra bajo el objetivo de 400x, utilizando las perillas para enfocar y ubicar la interfaz recubrimiento/sustrato que se busca indentar, cuidando que esta fuese lo más recta posible, evitando desniveles propios del recubrimiento e incrustaciones de alúmina, que pudieron quedar desde el proceso de granallado. La muestra se dividió por zonas, en las cuales se realizaron las indentaciones a cargas 0.3, 0.5, 1 y 2 kgf. (Figura 23).

Para iniciar el ensayo la máquina se seteó en la respectiva carga y se presionó el botón de STAR, donde la máquina automáticamente cambio el objetivo por el indentador y realizó la indentación por 15 segundos. Finalmente se volvió a posicionar el objetivo para revisar la indentación. La observación de las indentaciones se realizaron por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

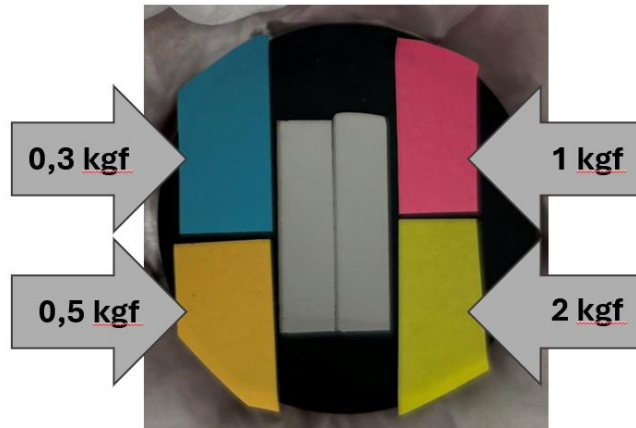


Figura 23. Piezas montadas en briqueta de baquelita dividida en 4 zonas

También se midió la dureza, tanto del recubrimiento como del sustrato, en cada muestra para todas las cargas. Para esto, una vez aplicada la carga y utilizando el objetivo 400x, se posicionó el vértice de la indentación (huella) en el límite de la línea ocular y se desplazó la perilla derecha del ocular hasta alcanzar el otro extremo o vértice de la indentación, finalmente se apretó el botón rojo del lado derecho del ocular para registrar la primera diagonal; se repitió este proceso para medir la otra diagonal, girando el ocular, registrando el valor de microdureza.

Con los datos obtenidos se compararon las durezas obtenidas a 0,5 kgf. de carga, tanto del sustrato como del recubrimiento. Además, se calcularon los parámetros P y a , para simular el cálculo de la tenacidad aparente de la interfaz (K_{ca}) a las distintas cargas.

Finalmente, la microestructura de todas las piezas fue analizada usando microscopía electrónica de barrido y la composición de estas por EDS incorporado en el equipo Tescan Vega, modelo LMS 4ta generación, de la Universidad de O'Higgins.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Microestructura del recubrimiento

La Figura 24 presenta la sección transversal de la muestra A1, en la cual se observa el sustrato (zona gris oscuro) y el recubrimiento (zona gris claro).

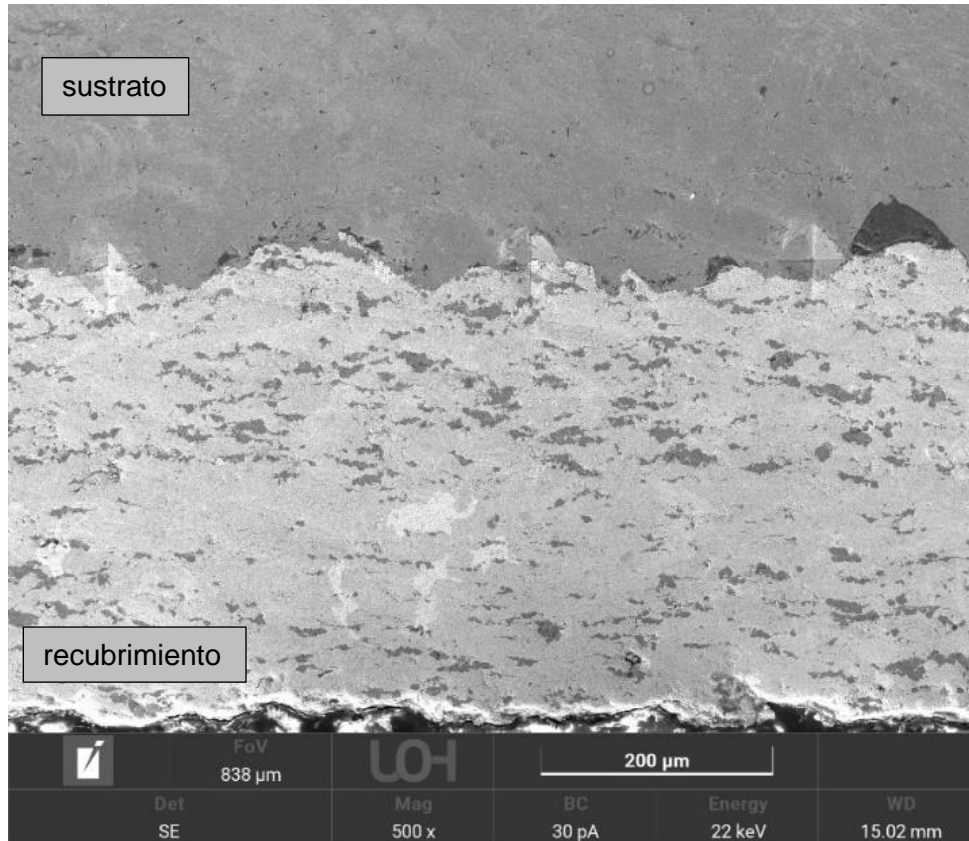


Figura 24. Imagen SEM sección transversal muestra A1 mag. 500X

Se observa que el recubrimiento tiene una estructura de alta densidad y sin grietas ni porosidades obvias. Adicionalmente, se observa que no existe una zona de difusión en la interfaz y que es rugosa. Dado que la velocidad de rociado es muy alta, no hay tiempo para la difusión, como resultado no se formó ninguna zona de difusión en las interfaces, resultando una adhesión netamente mecánica.

El recubrimiento, en particular, posee 2 contrastes distintivos. La Figura 25 muestra una zona ampliada a 5000X, en la cual se observa una fase de contraste claro que corresponde

a los WC y una de contraste oscuro, que puede ser parte de la fase aglomerante de los polvos originales. Adicionalmente, se observan algunas porosidades

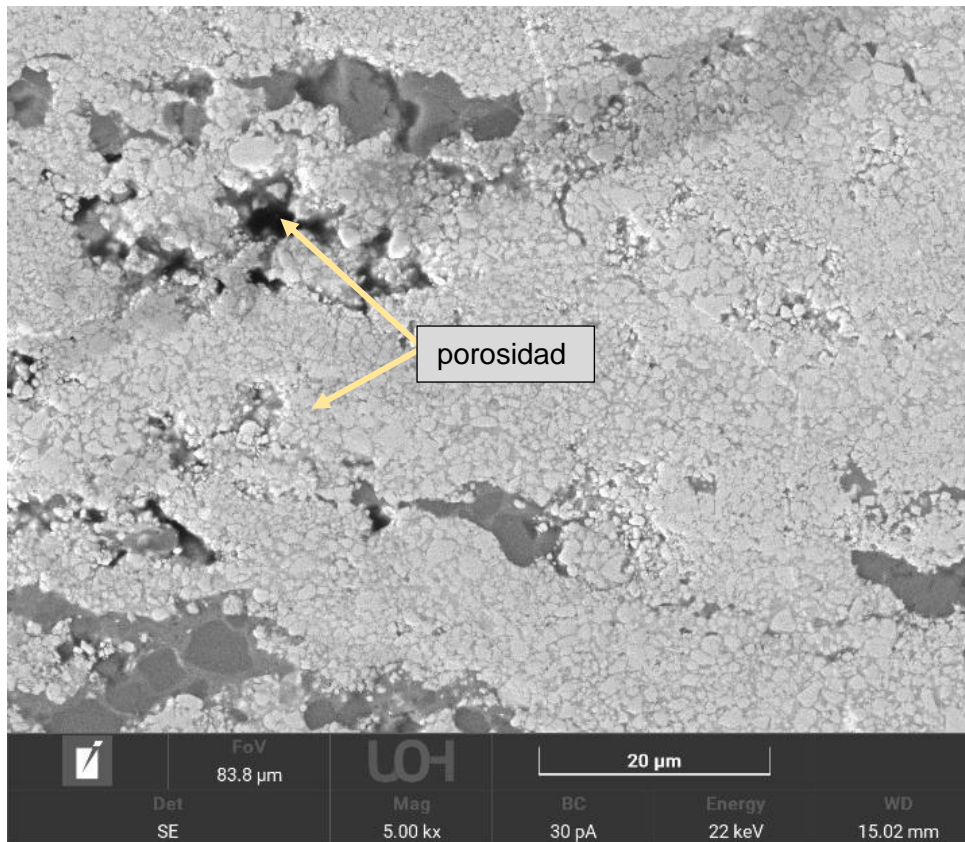


Figura 25. Imagen SEM sección transversal muestra A1 mag. 5000X

El mapeo EDX (Figura 26), muestra la existencia de tres elementos (W, Co, Cr), las pequeñas áreas gris claras pueden identificarse como el carburo de tungsteno (WC) y no hay cobalto ni cromo en estos granos. Las áreas más oscuras corresponden al aglomerante compuesto principalmente de cromo.

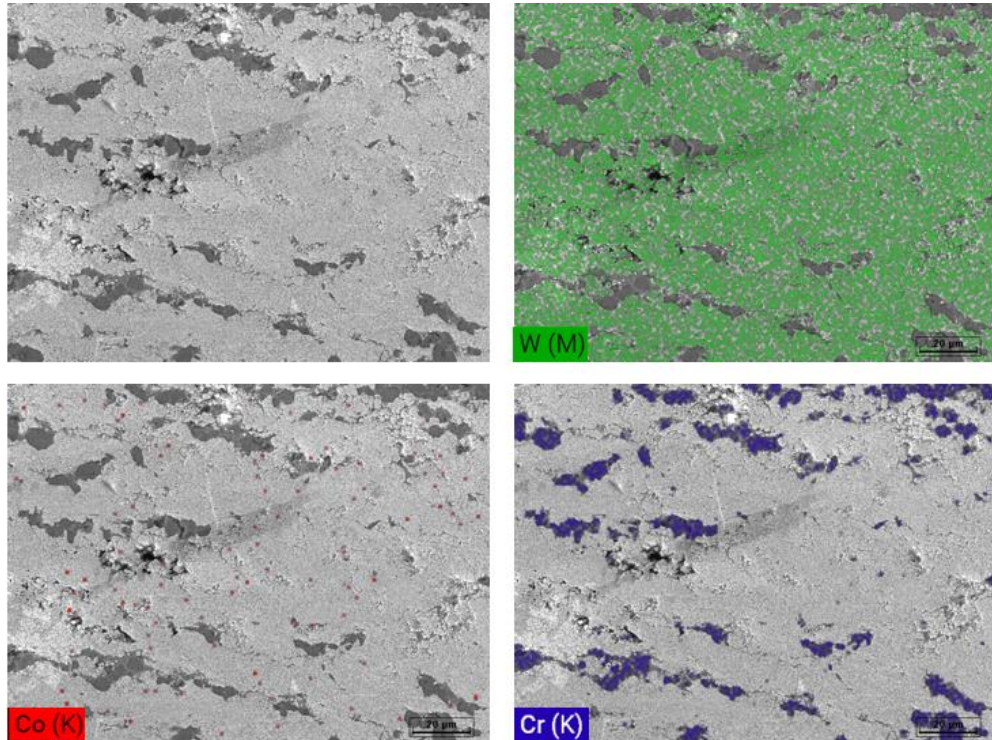


Figura 26. Mapeos EDX individuales de las partículas de tungsteno, cobalto y cromo.

Según M. Berger [34], dado que el cobalto y el cromo forman extensas soluciones sólidas, es improbable que los metales de cobalto y cromo puedan coexistir sin formar aleaciones. Es más probable que un carburo rico en cromo como $(Cr, Co, W)_7C_3$, que se ha formado localmente, exista junto con algo de cobalto metálico. Sin embargo, las cantidades brutas de estas fases en el polvo de rociado son tan pequeñas que dichas fases no pueden detectarse mediante difracción de rayos X.

Finalmente, en la Figura 27, los picos tienen características similares a W, Co y Cr. Todos los resultados de los análisis EDS son consistentes con el recubrimiento propuesto. La presencia del elemento Ni (níquel) puede deberse a impurezas provenientes de la materia prima, el polvo de fabricación.

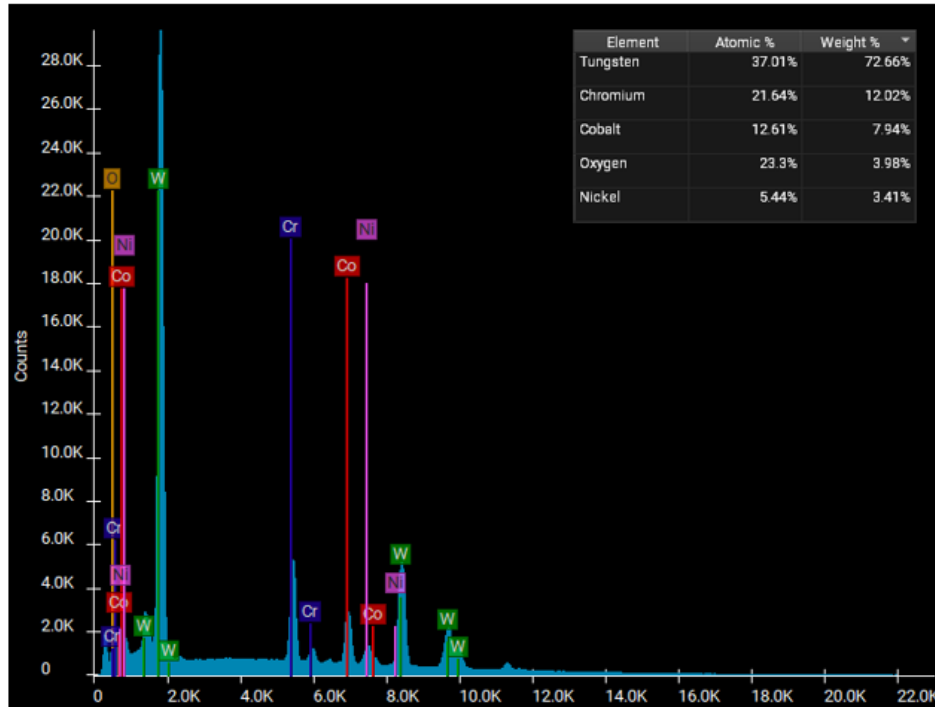


Figura 27. Análisis representativo del espectro EDX.

Al ser el mismo polvo, la composición de los recubrimientos en las muestras es el mismo y sus estructuras demostraron ser similares, a pesar de sus variables de operación, por lo que se procedió a analizar, en específico, la muestra A1 que es la que representa las actuales condiciones de operación de la empresa.

4.2 Ensayo de Adherencia a la Tracción (TAT)

Aquí se presentarán los resultados obtenidos del ensayo TAT anteriormente descrito. Como se había dicho, al tener distintos tiempos posibles para realizar el curado del adhesivo, se optó por hacer una prueba de curado, utilizando piezas con recubrimiento, lo más similares a las muestras con las que se trabajó y se les puso adhesivo para curarlo durante distintos tiempos (Tabla 5).

Analizando los resultados (Figura 28) se obtuvo que, a tiempos desde 300 minutos, el adhesivo comenzó a adquirir una apariencia opaca y oscura, dando la impresión de estar quemándose, mientras que para tiempos menores a 240 minutos el adhesivo no cambia significativamente su color, pareciendo no haber curado del todo. Este análisis, sumado a la recomendación del proveedor de usar el tiempo óptimo de curado de entre 4 a 6 horas,

dejó la opción de elegir entre las muestras 4 y 5, donde finalmente, para no tener un tiempo de curado tan cercano al rango mínimo recomendado, se decidió usar el tiempo de 270 minutos (4,5 hrs.) para realizar el curado.

Esta prueba sirvió para familiarizarse con el pegamento y su manipulación, determinando que, teniendo una buena ventilación y las correctas medidas de seguridad sugeridas por el proveedor, no se deberían tener complicaciones al utilizarlo. Por otro lado, el pegamento posee una alta viscosidad y tensión superficial, como se observa en la Figura 28, adopta la forma que se le da uniformemente. Además, luego del curado, este sufrió una expansión térmica levemente apreciable.

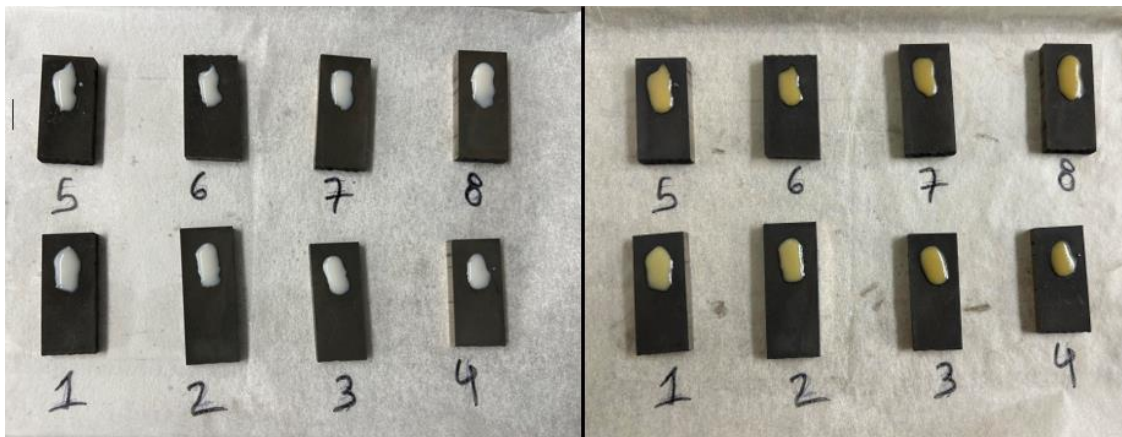


Figura 28. Curado del adhesivo a 165°C a distintos tiempos

En cuanto a los resultados obtenidos del ensayo de Adherencia a la Tracción (TAT), como se observa en las Figura 29 y Figura 30, todos los ensayos fallaron en el pegamento.

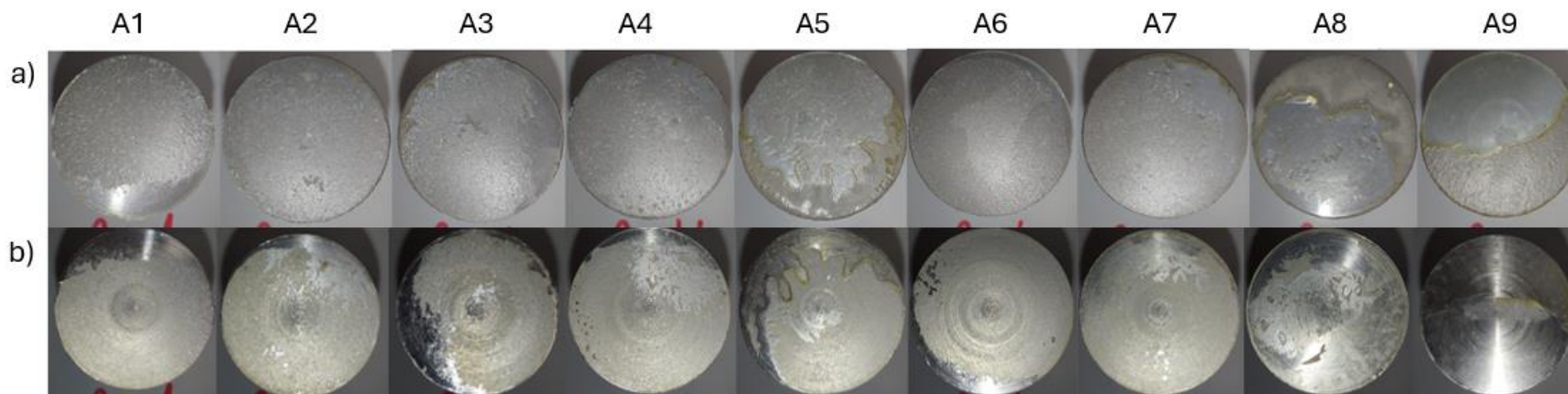


Figura 29. Muestras después del ensayo TAT; a) Piezas recubiertas b) Piezas de sustrato

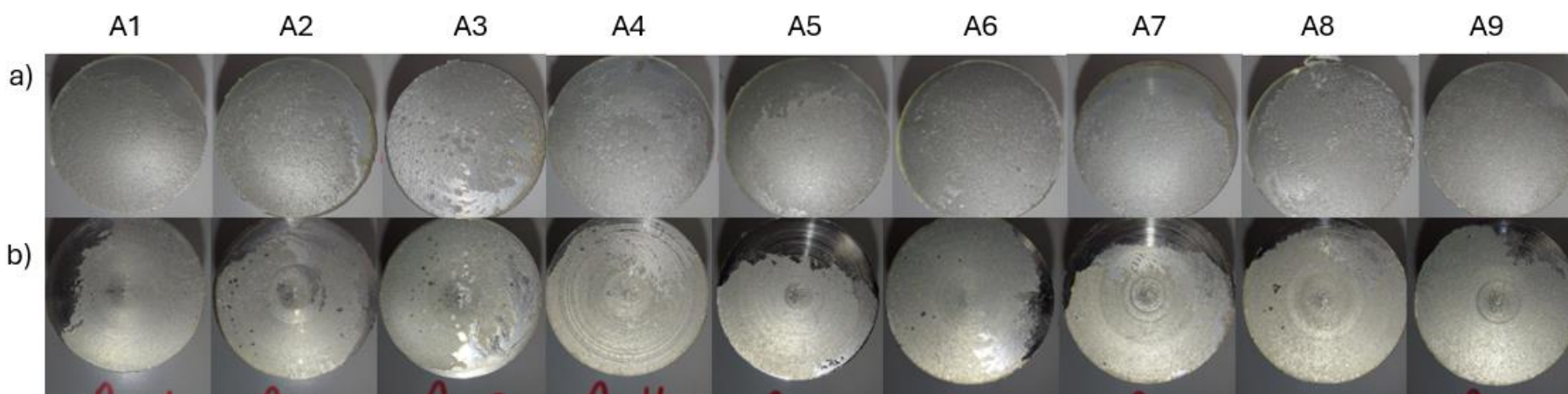


Figura 30. Muestras del ensayo TAT en duplicado; a) Piezas recubiertas b) Piezas de sustrato

Cuando se analizó en detalle la posición de la pieza al interior del horno, se pudo observar que, cuando se dispuso la pieza en forma horizontal (Figura 31), durante el curado, el pegamento se desplazó por efectos de la gravedad, por lo que se determinó que colocar las piezas verticalmente era la manera óptima de posicionarlas mientras son curadas.

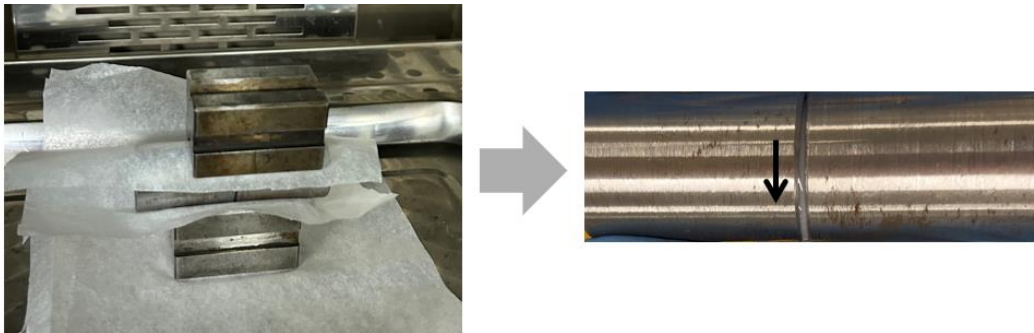


Figura 31. Desplazamiento del adhesivo entre las piezas posicionadas en forma horizontal

En la Figura 32, se observan las piezas que se curaron de forma horizontal, y se aprecia el desplazamiento del adhesivo, especialmente en las muestras A5, A8 y A9 donde se observan superficies lisas sin pegamento.

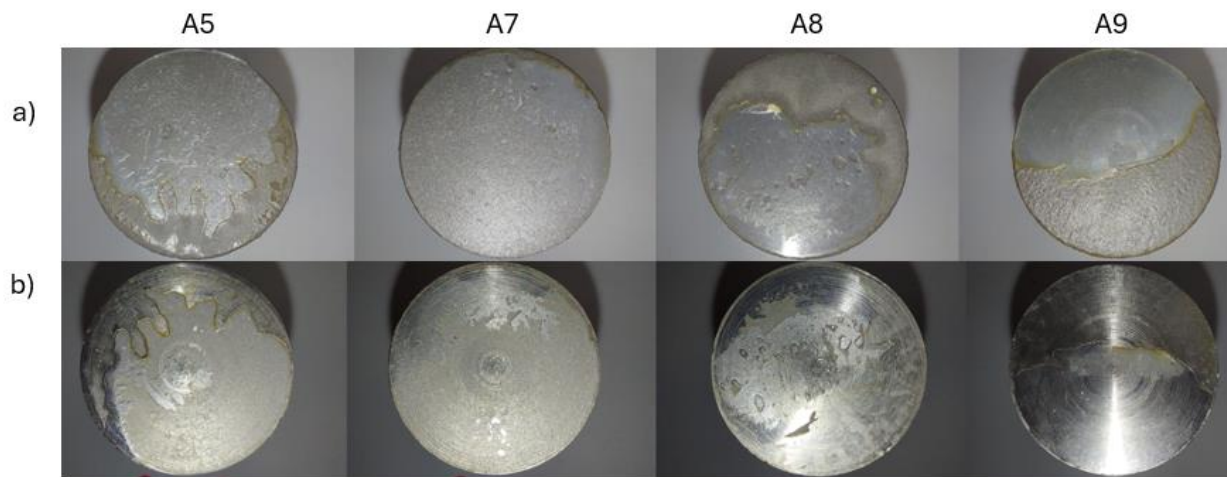


Figura 32. Fallas obtenidas en el curado horizontal

Por otro lado, las demás muestras fueron curadas verticalmente, donde se puede apreciar que en su mayoría el pegamento se mantuvo más homogéneo en las superficies de las piezas (Figura 29 y Figura 30). Sin embargo, en algunas piezas aún se pudo observar un desplazamiento de pegamento, lo que se puede atribuir al desnivel propio de la placa sobre la que se posicionaron las piezas dentro del horno para el curado. Otra causa posible, pudo

ser la falta de presión de los bloques V utilizados para mantener las piezas en su lugar durante el curado.

En la Figura 33, se muestran los resultados entregados por la máquina de tracción, donde al ser ensayos en duplicado se seleccionó el valor más alto de esfuerzo de adhesión por muestra. De esto se obtuvo que el promedio de esfuerzo de adhesión de las muestras fue de aproximadamente 53 MPa, pero no se observó una tendencia clara entre las muestras y sus variables de operación. Sin embargo, la muestra A1, fabricada con las condiciones actuales de operación en planta, obtuvo un valor sobre el promedio (61 MPa) de esfuerzo de adhesión. Cabe destacar que la muestra A8 excedió el esfuerzo máximo del equipo, por lo que se tuvo que detener el ensayo al llegar a los 33000 N (para estas probetas es un esfuerzo aproximado de 65 MPa). También se observa que la resistencia promedio del adhesivo, varía entre 12000 a 14000 psi, aproximadamente entre 82,7 y 96,5 MPa.

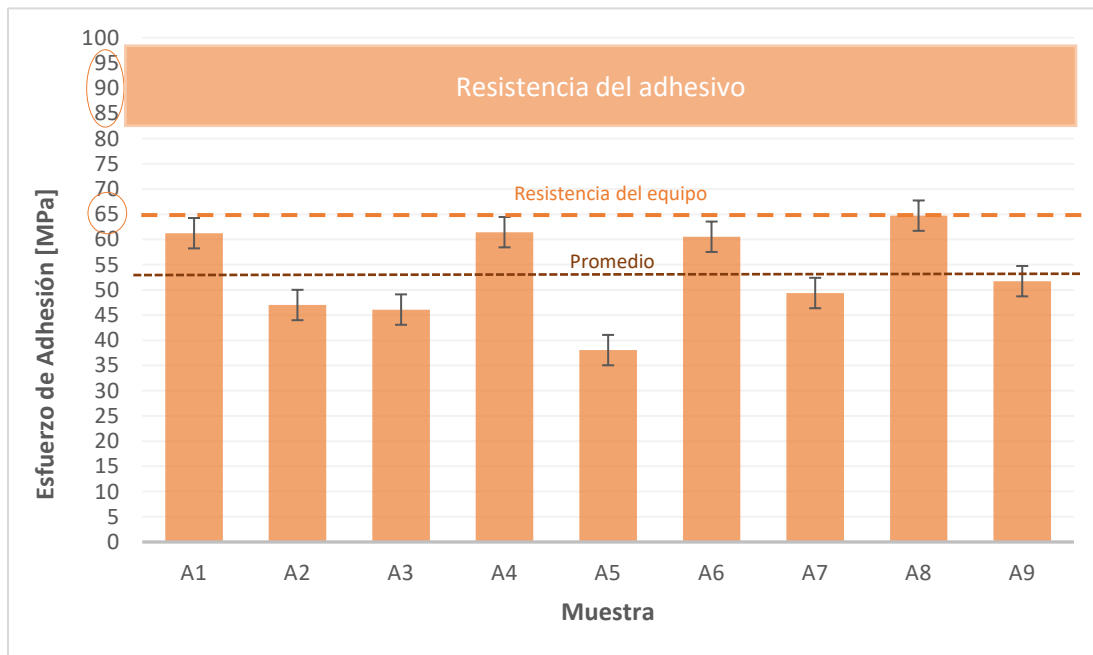


Figura 33. Resultados más altos para cada muestra en el ensayo TAT

Otra forma de apreciar estos resultados se muestra en la Figura 34, donde se comprueba que el comportamiento de las probetas, al ser una falla adhesiva en todos los experimentos, se muestra un comportamiento no lineal, donde no existe deformación plástica, ni de parte del sustrato, el recubrimiento, ni el adhesivo, el cual una vez curado se comporta como un polímero termoestable.

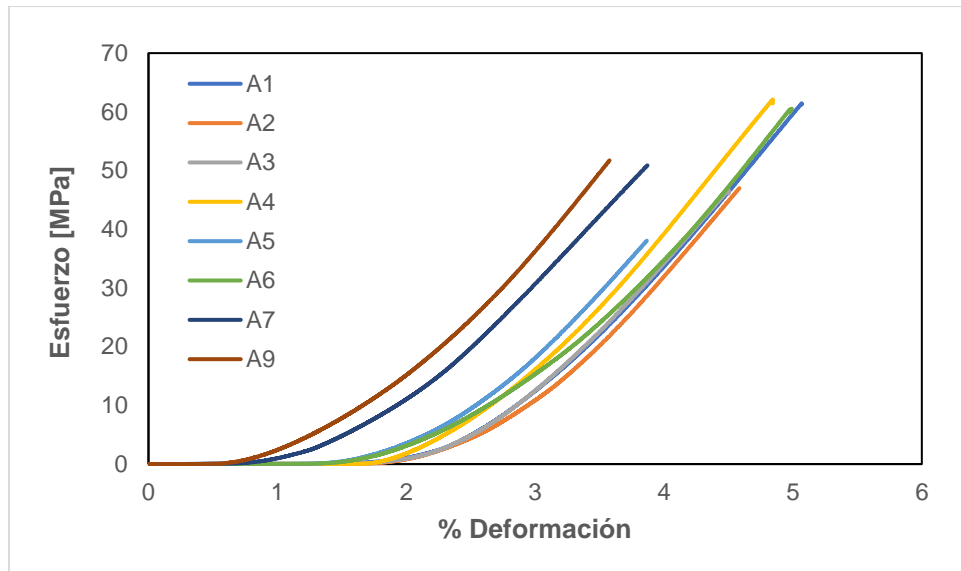


Figura 34. Curvas Esfuerzo vs Deformación

En el 100% de las probetas analizadas, la falla ocurrió en el pegamento, se determina que todos son concluyentes (Figura 9), sin embargo, no se puede obtener ninguna información sobre la interfaz o el recubrimiento, ya que la adhesión del recubrimiento no es cuantificable. Solo se puede suponer que la fuerza de unión en la interfaz y la resistencia del recubrimiento son mayores que los valores obtenidos, suponiendo que el pegamento no infiltró el recubrimiento, esto ya que los recubrimientos, observando su microestructura anteriormente descrita, no presentan porosidad apreciable.

En la Figura 35 se muestran algunos de los resultados de las muestras observadas bajo la lupa, donde se puede apreciar que la falla es en el pegamento y que el recubrimiento está intacto.

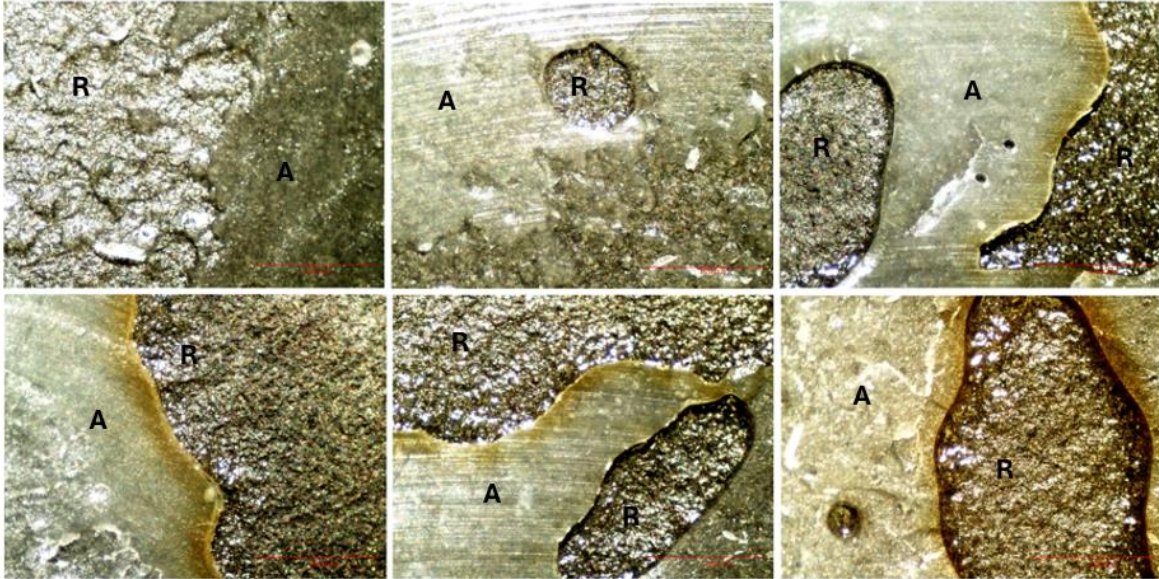


Figura 35. Fallas en el pegamento bajo lupa 20X, R: zona del recubrimiento, A: Zona del adhesivo.

4.3 Ensayo de Indentación Interfacial

En la Figura 36, se observan las distintas indentaciones realizadas, tanto en el recubrimiento como en el sustrato a 0,5 kgf. de carga. Se puede apreciar, principalmente, la diferencia de tamaño de las huellas obtenidas, donde las huellas en el sustrato son mucho mayores que las huellas en el recubrimiento. En el sustrato también se observan grietas a lo largo de los bordes de la indentación, pero no se encontraron grietas en las esquinas de la indentación; mientras que en el recubrimiento no se muestra ningún tipo de grieta o deformación alrededor de la huella.

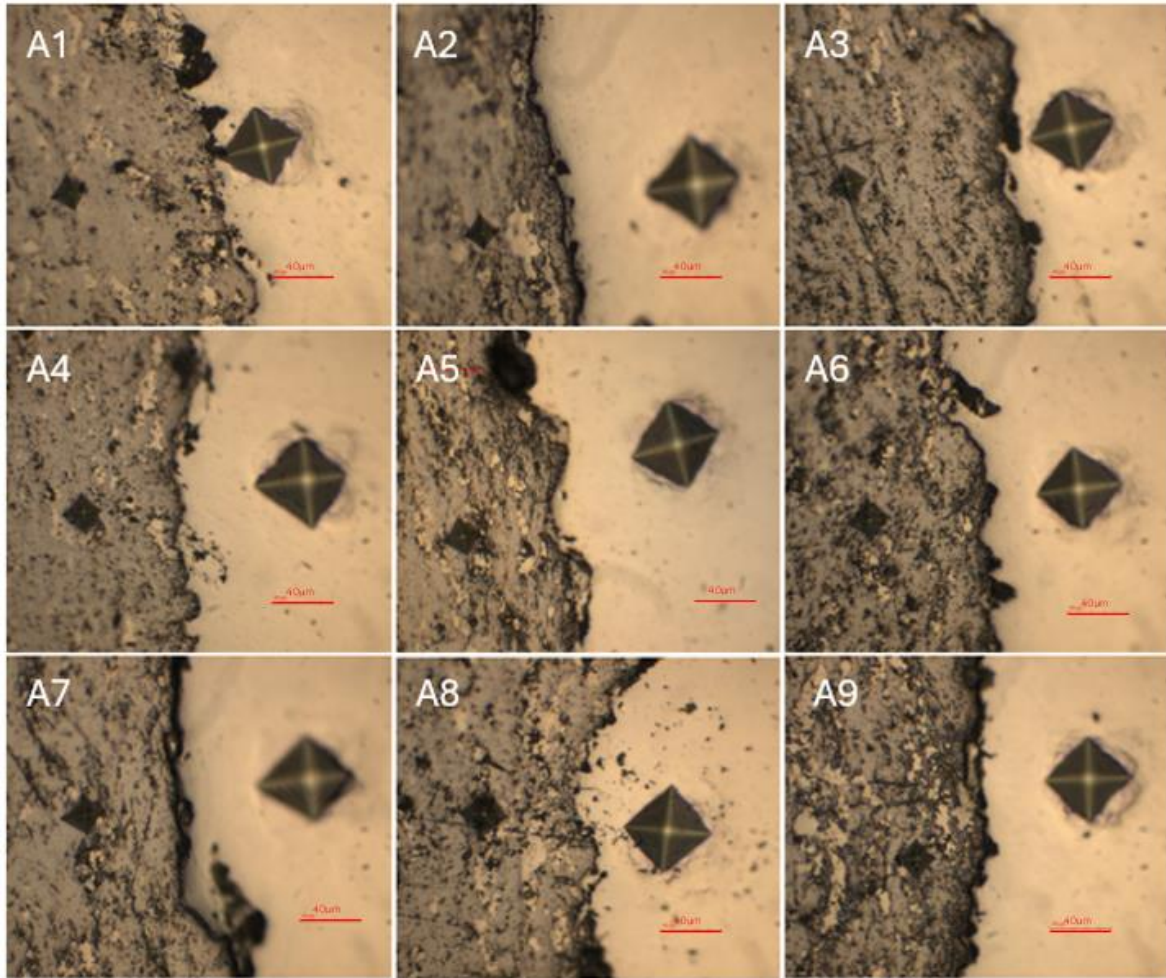


Figura 36. Microindentaciones Vickers en el sustrato vs el recubrimiento para las distintas muestras.

Analizando la Figura 37, se observa la comparación de las durezas promedio Vickers obtenidas a 0,5 kgf, para cada muestra. En el sustrato se obtuvo una dureza promedio de 237 HV y en el recubrimiento se obtuvo una dureza promedio de 891 HV. Esto nos demuestra que el recubrimiento es mucho más duro que el acero martensítico utilizado como sustrato, aproximadamente 4 veces más duro.

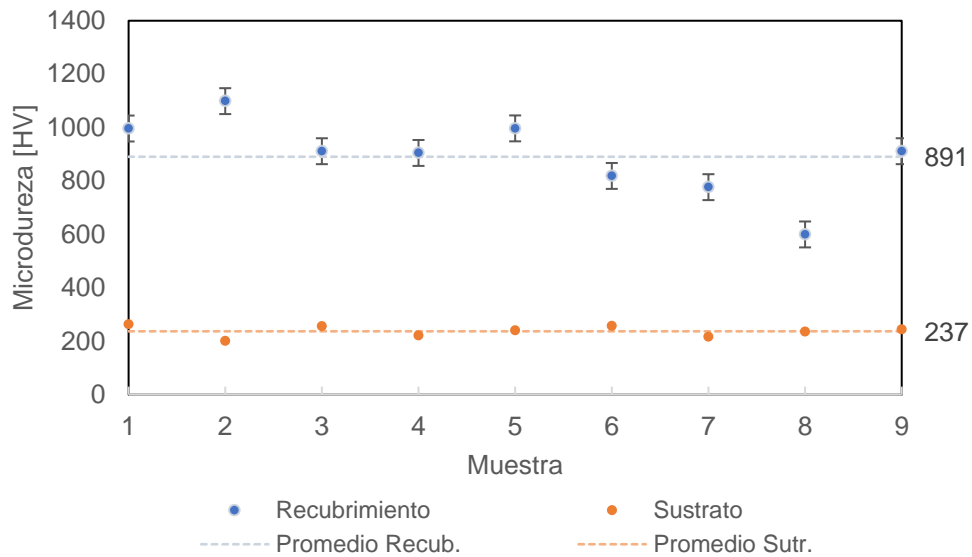


Figura 37. Comparación de durezas del recubrimiento y el sustrato.

Por otro lado, se observa que las piezas con mayor y menor dureza son las muestras A2 y A8, respectivamente. Coincidentemente, examinando la Tabla 7, ambas muestras son las que poseen los valores más bajos y altos de flujo de oxígeno y de combustible dentro de sus variables operacionales de fabricación. Resultando en más de un 85% de aumento en la dureza de la muestra. La muestra A2 fue fabricada con 1900 [scfh] de flujo de oxígeno y 7 [gph] de flujo de combustible, mientras que la muestra A8 fue fabricada con 1800 [scfh] y 5 [gph]. Además, las muestras A1, A2, A5 y A9 tienen una dureza mayor al promedio. La muestra A1 es la que representa las condiciones ideales de operación del equipo, pero las muestras A2, A5 y A9 son las que dentro de sus variables de operación poseen un mayor flujo de combustible.

Tabla 7. Variables de Operación por Muestra

Muestra	Flujo de Oxígeno [scfh]	Flujo de Combustible [gph]	Razón O/K
A1	1850	6	1,134
A2	1900	7	0,998
A3	1900	5	1,398
A4	1900	6	1,165
A5	1850	7	0,972

A6	1850	5	1,361
A7	1800	6	1,103
A8	1800	5	1,324
A9	1800	7	0,946

Este análisis lo explicó I. González [35] en su investigación donde simuló variables operacionales del proceso HVOF, determinando que el flujo de combustible es la variable que produce el mayor aumento en la temperatura y velocidad de la partícula. Según las relaciones empíricas que relacionan las características de las partículas con las características de los recubrimientos se observó que un aumento en la temperatura de la partícula produce un aumento de la dureza, lo que se debe a la presencia de la fase W_2C , la cual es más dura que los carburos primarios (WC) presentes en los polvos iniciales. También se observó que la temperatura de las partículas es inversamente proporcional a la porosidad, esto se debe a que el aumento de la temperatura produce que el líquido de las partículas fundidas llene los espacios vacíos al momento del impacto. Además, relacionando las características de los recubrimientos y el desgaste abrasivo se obtuvo que un aumento en la dureza de los recubrimientos produce una disminución del desgaste abrasivo, y que el aumento en la porosidad de los recubrimientos causa un aumento del desgaste abrasivo. Esto se debe a que aumenta el número de sitios donde una grieta puede nuclear, la cual se puede propagar e interconectar con otras para producir la pérdida de material.

Por lo tanto, a partir de la investigación de Ignacio, y con los resultados de dureza obtenidos para cada muestra, se comprueba la relación directa de las variables operacionales, flujo de oxígeno y flujo de queroseno, con el aumento y disminución de la dureza de los recubrimientos para cada muestra.

Por otro lado, analizando las micrografías obtenidas del ensayo de indentación, no se observaron grietas obvias en la superficie del recubrimiento, ya sea, que la carga fuera baja o alta (ANEXOS). Ni siquiera se observaron micro o pequeñas grietas en las superficies indentadas bajo cargas inferiores a 1 kgf. En la Figura 38 se pueden observar las indentaciones más representativas obtenidas al aplicar la capacidad de carga más alta de la máquina, 2 kgf., donde solo se observan pequeñas grietas radiales en la zona del sustrato.

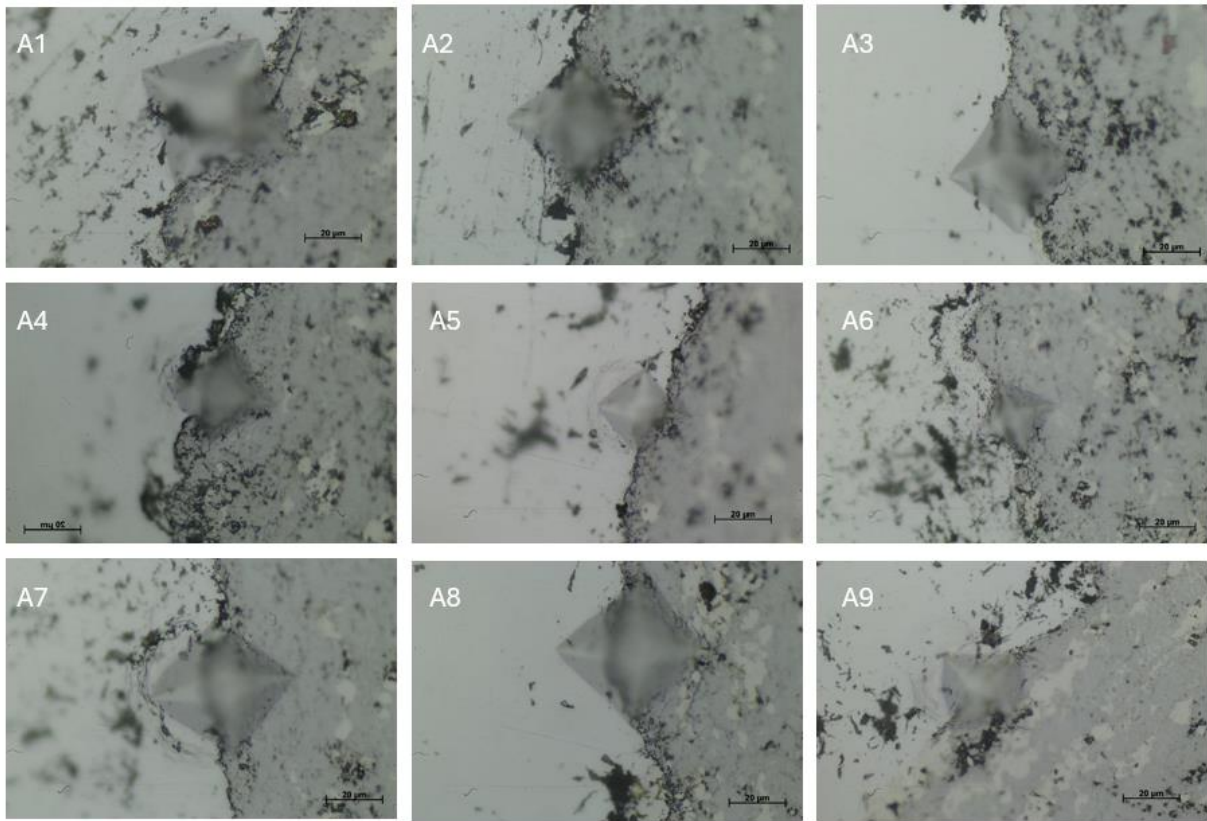


Figura 38. Indentaciones con carga 2 kgf a 1000X.

Las morfologías de las superficies de revestimiento indentadas se examinaron utilizando SEM (Anexos). En la Figura 39, se vuelve a confirmar la inexistencia de grietas a lo largo de la interfaz o en el recubrimiento.

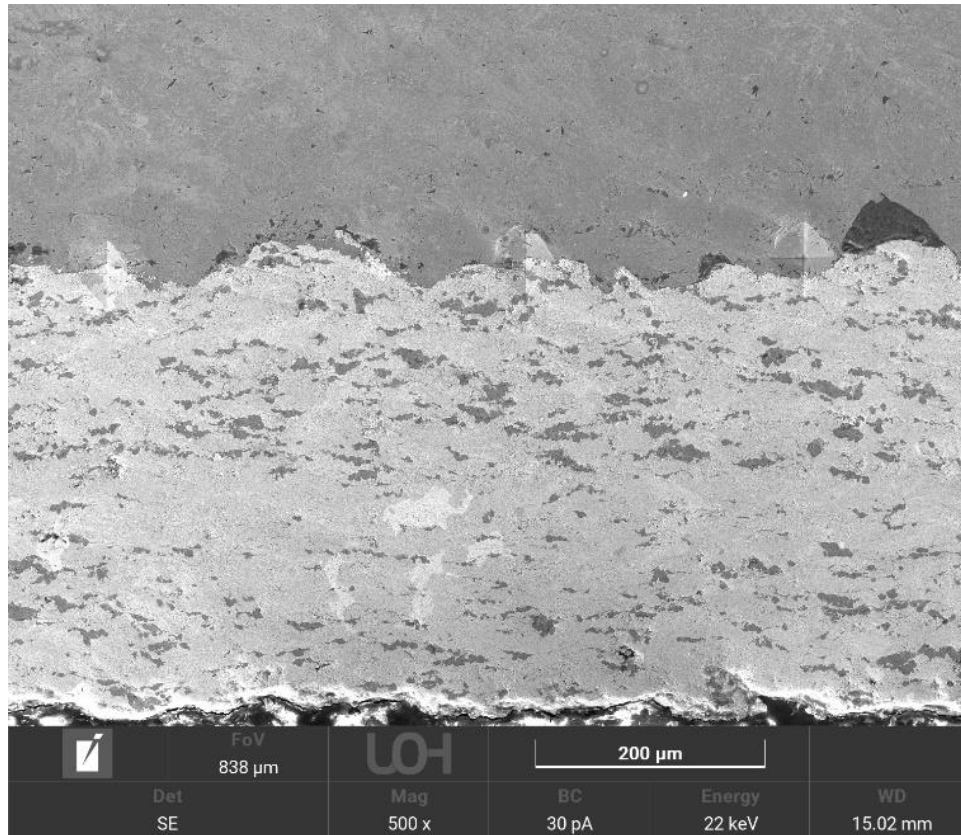


Figura 39. Imagen SEM muestra A1 indentada vista a 500X.

La no presencia de grietas confirmó que las cargas aplicadas en los ensayos realizados no fueron lo suficientemente altas para este tipo de recubrimientos. Lamentablemente en nuestro laboratorio, no se encuentran disponibles microdurómetros con cargas mayores, como las realizadas en otros estudios, por ejemplo, Azidah Puteri [36], determinó que, “*para el metal duro WC-Co, se observaron grietas a lo largo de los bordes de la indentación bajo la carga baja de 10 N (1 kgf), pero no se encontraron grietas en las esquinas de la indentación. Bajo la carga más alta de 35 N (3,6 kgf), se observó que las grietas de los bordes se hacían más profundas y largas. Además, se encontraron grietas cortas y poco profundas en algunas esquinas de la indentación. Con el aumento de la carga de indentación a 100 N (10 kgf), las grietas de las esquinas se propagaron y al mismo tiempo se iniciaron grietas en todas las esquinas de la indentación. Bajo la carga más alta de 500 N (51 kgf), las grietas se extendieron aún más y se conectaron entre sí, lo que provocó la fractura de la superficie del recubrimiento*”. Con esta información, se puede estimar que se podrían apreciar grietas en la interfaz desde las cargas cercanas a los 4 kilos en este tipo de recubrimientos.

A pesar, de no haberse generado grietas en los recubrimientos, a partir de los ensayos realizados en el laboratorio, se pudo obtener información sobre la simulación de la tenacidad aparente de la interfaz. Para calcularla, se obtuvieron en primer lugar los parámetros a partir de los ensayos de microdureza y se calculó el K_{ca} para cada carga (Tabla 8 en Anexos). Donde:

$$a = \left(\frac{d_{sustrato} + d_{recubrimiento}}{4} \right), \mu\text{m}$$

P: carga aplicada, N

E se obtuvo de la literatura para el recubrimiento [25] y de los datos de proveedor para el sustrato [37]:

$$E_r = 316 \text{ GPa}$$

$$E_s = 200 \text{ GPa}$$

Al analizar la medida de a_c resultante de las diferentes cargas aplicadas (ANEXOS, Tabla 8), se observa que esta no presenta variación apreciable, por lo que no se puede concluir al respecto. Es por esto, que se analizó la tenacidad interfacial simulando cada punto (P, a) como punto crítico en el que se formaría la grieta, obteniéndose el siguiente gráfico (Figura 40). Considerando 2 kgf. como carga crítica, se obtuvo una tenacidad aparente promedio de $11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, siendo la muestra A1 la que presenta la mayor tenacidad aparente ($12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ aproximadamente).

Este valor comparado con la literatura se encuentra en un rango aceptable, Masoumi et al. [25] para el mismo tipo de recubrimientos, obtuvo una carga crítica (P_c) de 5 kgf. y un valor de a_c de $74,72 \text{ } [\mu\text{m}]$, calculó una tenacidad aparente promedio de $11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

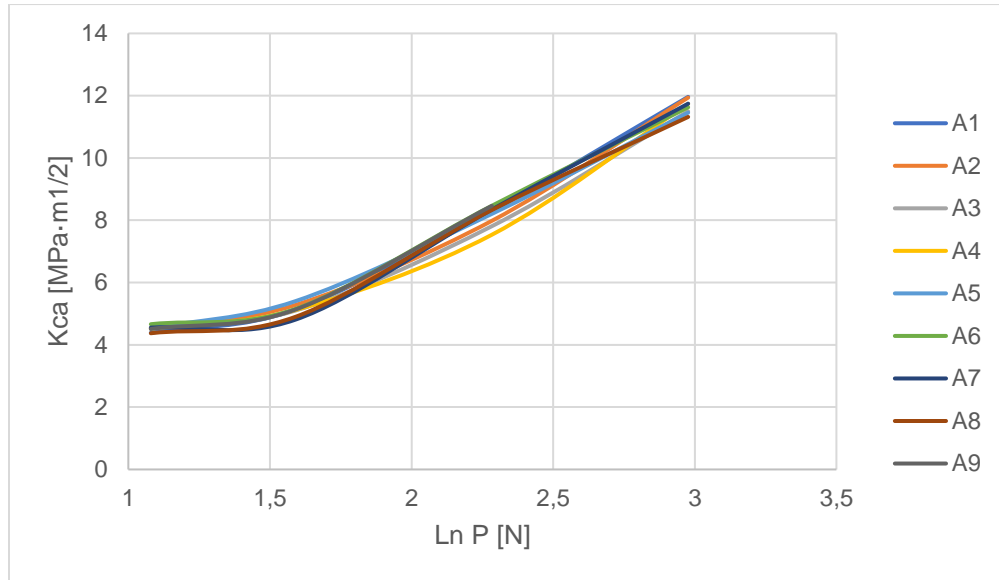


Figura 40. Comparación de K_{ca} vs $\ln(P)$ para cada muestra

Aquí se pudo observar que todas las curvas siguen un comportamiento similar, que nos dice que mientras mayor sea la carga aplicada, mayor será la tenacidad de la interfaz. Se esperaría que estas curvas crezcan linealmente, hasta que se aplique una carga que genere grieta en la interfaz. Cuando se genere la grieta, la curva cambiará de inclinación ya que aumentará proporcionalmente el valor de a_c , el cual es inversamente proporcional a la tenacidad de la interfaz (K_{ca}).

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Objetivo Específico 1:

- El ensayo TAT reveló que todas las probetas fallaron en el adhesivo, es decir, el ensayo es concluyente. Sin embargo, a partir de este no podemos obtener información sobre los efectos de las variables operacionales del proceso sobre los recubrimientos fabricados.

Objetivo Específico 2:

- A partir del ensayo de indentación, podemos observar que todas las muestras poseen una alta adhesión, que sobrepasa la carga crítica de 2 kgf.
- En base a los valores de K_{ca} obtenidos, se considera que la tenacidad aparente de la interfaz a una carga crítica de 2 kgf se encontraría alrededor de $12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para este par recubrimiento/sustrato. Destacándose específicamente la muestra A1 por tener la tenacidad aparente mayor, $11,97 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.
- Con respecto a los resultados de dureza obtenidos, se puede concluir que el flujo de combustible es la variable operacional con mayor influencia en la dureza del recubrimiento, pero que, en conjunto con el flujo de oxígeno, se produce un aumento en la dureza del recubrimiento. Alcanzando una diferencia del 85% entre el recubrimiento de menor dureza, fabricado con los flujos más bajos y el con mayor dureza fabricado con la combinación de flujos más altos.

Objetivo Específico 3:

- Por su parte el ensayo TAT, no entrega información sobre la adhesión del recubrimiento, dado que el adhesivo tiene una resistencia mucho menor que la adhesión del recubrimiento. Por lo tanto, no se sugiere como un ensayo válido para determinar la adhesión de estos recubrimientos.
- Con respecto al ensayo de indentación interfacial, hay ciertas ventajas en la realización de este ensayo por sobre el ensayo TAT, como, la preparación de muestras, el tiempo de ejecución y la cantidad de ensayos que se puede hacer por muestra. A pesar de que este ensayo nos entregó resultados no concluyentes, por falta de capacidad en el equipo de indentación, nos indica un rango de tenacidad sobre el cual estamos trabajando, de aproximadamente $11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, y que para

obtener la tenacidad interfacial relacionada con la adhesión de este par recubrimiento/sustrato, se necesitan aplicar mayores cargas de indentación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] «enel,» 18 julio 2024. [En línea]. Available: <https://www.enel.com/company/stories/articles/2024/07/hydroelectric-worldwide-renewable-source>.
- [2] «Generadoras de Chile,» [En línea]. Available: <http://generadoras.cl/tipos-energia/energia-hidroelectrica>.
- [3] L.Mao, «Sedimentos, Hidráulica y Efectos,» Ministerio de Energía, Santiago, Chile, 2016.
- [4] A.Rai, A.Kumar y T.Staubli, «Analytical modelling and mechanism of hydro-abrasive erosion in pelton buckets,» Volumes 436-437, 2019.
- [5] MH.Staia, E.Ramos y A.Carrasqueo, «Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings,» *Thin Solid Films*, vol. 377, p. 657–664, 2000.
- [6] M.Menningen y H.Weiss, «Application of fracture mechanics to the adhesion of metal coatings on CFRP,» *Surface and Coatings Technology*, p. 835–840, 1995.
- [7] PH.DEMARECAUX, D.CHICOT y J.LESAGE, «Interface indentation test for the determination of adhesive properties of thermal sprayed coatings,» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, vol. 15, pp. 1377–1380,, 1996.
- [8] J.R.Davis, «Handbook of Thermal Spray Technology,» ASM International, 2004.
- [9] M.Boulos, P.Fauchais y J.Heberlein, *Thermal Spray: From Powder to Part*, New York: Springer, 2014.
- [10] «Flame Spray Technologies,» Flame spray technologies. pistolas y torchas. jp-5000 hvof, Noviembre 2022. [En línea]. Available: <https://www.fst.nl/jp-5000-hvof-spray-gun.html>.
- [11] R.Kumar, M. Kamaraj, S.Seetharamu, T.Pramod y P.Sampathkumaran, «Effect of Spray Particle Velocity on Cavitation Erosion Resistance Characteristics of HVOF and HVOF Processed 86WC-10Co4Cr Hydro Turbine Coatings,» *Journal of Thermal Spray*, Vols. %1 de %21217-1230, nº 25, 2015.

- [12] «HVOF - HIGH VELOCITY OXYGEN FUEL,» Technologies, Flame Spray, [En línea]. Available: <https://www.fst.nl/thermal-spray-equipment/modular-thermal-spray-systems/hvof-spray-systems/hvof-high-velocity-oxygen-fuel.html>.
- [13] B.Robinson, «Adhesive-free Bond Strength Test Method for Cold Spray,» Cambridge, 2019.
- [14] «Flame Spray Technologies,» [En línea]. Available: <https://www.fst.nl/thermal-spray-equipment/modular-thermal-spray-systems/plasma-thermal-spray-systems/plasma-spraying.html>. [Último acceso: Noviembre 2023].
- [15] «SIANCO,» [En línea]. Available: <https://www.sianco.com.ar/procesos/plasma.html>. [Último acceso: Noviembre 2023].
- [16] «Flame Spray Technologies,» [En línea]. Available: <https://www.fst.nl/thermal-spray-equipment/modular-thermal-spray-systems/cold-gas-spray-systems.html>. [Último acceso: Noviembre 2023].
- [17] «Flame Spray Technologies,» [En línea]. Available: <https://www.fst.nl/thermal-spray-equipment/modular-thermal-spray-systems/arc-wire-spray-systems/arc-wire-spray.html>. [Último acceso: Noviembre 2023].
- [18] «Flame Spray Technologies,» [En línea]. Available: <https://www.fst.nl/thermal-spray-equipment/modular-thermal-spray-systems/flame-wire-spray-systems/flame-wire-spraying.html>. [Último acceso: Noviembre 2023].
- [19] «Flame Spray Technologies,» [En línea]. Available: <https://www.fst.nl/thermal-spray-equipment/modular-thermal-spray-systems/flame-powder-spray-systems/flame-powder-spray.html>. [Último acceso: Noviembre 2023].
- [20] B.López, J.Lemir, H.Santaella y A.Osvil, «Determinación de los parámetros óptimos de deposición de un sistema de proyección hipersónica (HVOF) para recubrimientos Cromo-Molibdeno,» Caracas, 2009.
- [21] F. Feitosaa, R. Gomes, M. Silva, S. D. Lima y J. .. Dubois, «Effect of oxygen/fuel ratio on the microstructure and properties of HVOF-sprayed Al₅₉Cu_{25.5}Fe_{12.5}B₃ quasicrystalline coatings,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 353, pp. 171-178, 2018.
- [22] Y.Y.Santana, P.O.Renault y M.Sebastiani, «Characterization and residual stresses of WC-Co thermally sprayed coatings,» *El SEVIER*, p. 4560–4565, 2008.

- [23] U.Selvadurai, P.Hollingsworth y I.Baumann, «Influence of the handling parameters on residual stresses,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 268, pp. 30-35, 2015.
- [24] M.Hadad, «Adhesion and residual stress evaluation of thermally sprayed coatings,» Université des sciences et technologies de Lille, Lille, 2010.
- [25] H.Masoumi, S.Safavi y M.Salehi, «Effect of Grinding on the Residual Stress and Adhesion,» *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 9, nº 29, pp. 1139-1151, 2014.
- [26] «Thermal spraying - Determination of tensile adhesive strength (ISO 14916:2017),» BSI Standards Publication, 2017.
- [27] «Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal,» ASTM INTERNATIONAL, 2017.
- [28] S. S. Shalaka Shinde, «A Critical Analysis of the Tensile Adhesion Test for Thermally,» *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 31, p. 2247–2279, 2022.
- [29] G.Marot, J.Lesage, Ph.Démarécaux, M.Hadad, S.Siegmann y M.Staia, «Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, nº 5, p. 2080–2085, 2006.
- [30] D.Chicot, P.Démarécaux y J.Lesage, «Aparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation test,» *Thin Solid Films*, vol. 283, nº 1-2, pp. 151-157, 1996.
- [31] D.Chicot y J.Lesage, «Role of residual stresses on interface toughness of thermally sprayed coatings,» *Thin Solid Films*, vol. 415, p. 143–150, 2002.
- [32] D.Chicot y J.Lesage, «MODELS FOR HARDNESS AND ADHESION OF COATINGS,» *Surface Engineering*, vol. 15, nº 6, pp. 447-453, 1999.
- [33] M.Hadad, G.Marot, Ph.Démarécaux, J.Lesage, J.Michler y S.Siegmann, «Adhesion tests for thermal spray coatings: Application range of tensile, shear and interfacial indentation methods,» *Thermal Spray connects*, vol. 3, nº 5, p. 759–764, 2005.
- [34] L.Berger, P.Ettmayer y P.Vuoristo, «Microstructure and Properties of WC-10%Co-4% Cr Spray Powders and Coatings: Part 1. Powder Characterization,» ASM International, 2000.
- [35] I.González, «MODELACIÓN DEL COMPORTAMIENTO EN VUELO DE PARTICULAS DE WC-10Co-4Cr Y POSTERIOR ANÁLISIS TEÓRICO DEL EFECTO EN LAS PROPIEDADES Y RESISTENCIA AL DESGASTE ABRASIVO DE

RECUBRIMIENTOS FABRICADOS POR HVOF,» UNIVERSIDAD TÉCNICA
FEDERICO SANTA MARÍA, 2021.

[36] A. P. Buang, «Cracking and Fracture Analysis of HVOF Coatings,» Ottawa, 2008.

[37] «Gnee Garden,» [En línea]. Available: <https://es.china-stainless-steels.com/stainless-steel-plate/aisi-420-stainless-steel.html>. [Último acceso: 2024].

Anexos: Resultados Ensayo de Indentación Interfacial

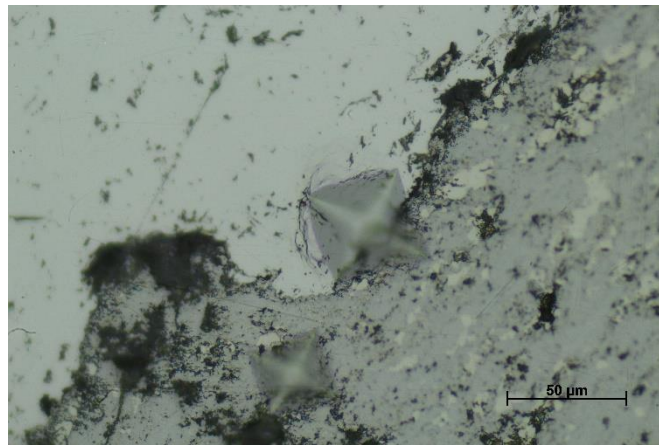


Figura 41. Indentación muestra A1 a 0,3 kgf observada a 500x

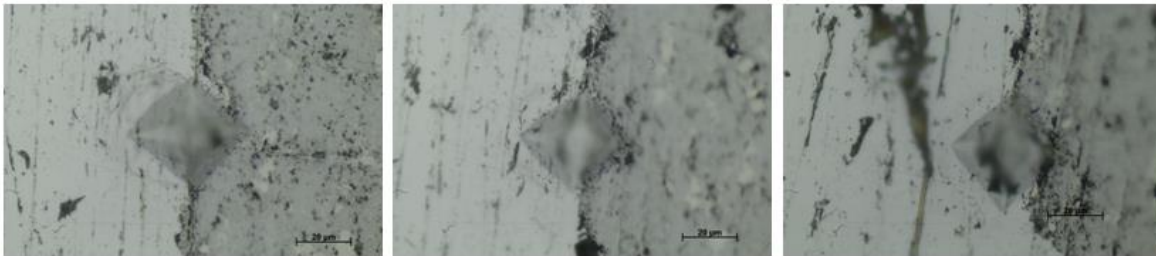


Figura 42. Indentaciones muestra A2 a 0,3 kgf observada a 1000x

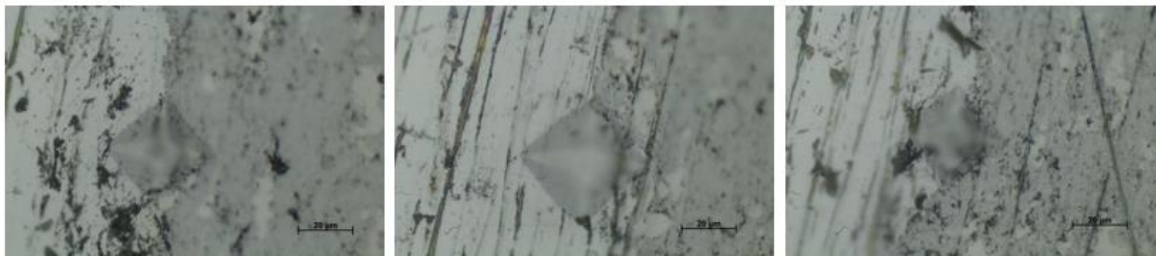


Figura 43. Indentaciones muestra A2 a 0,5 kgf observada a 1000x

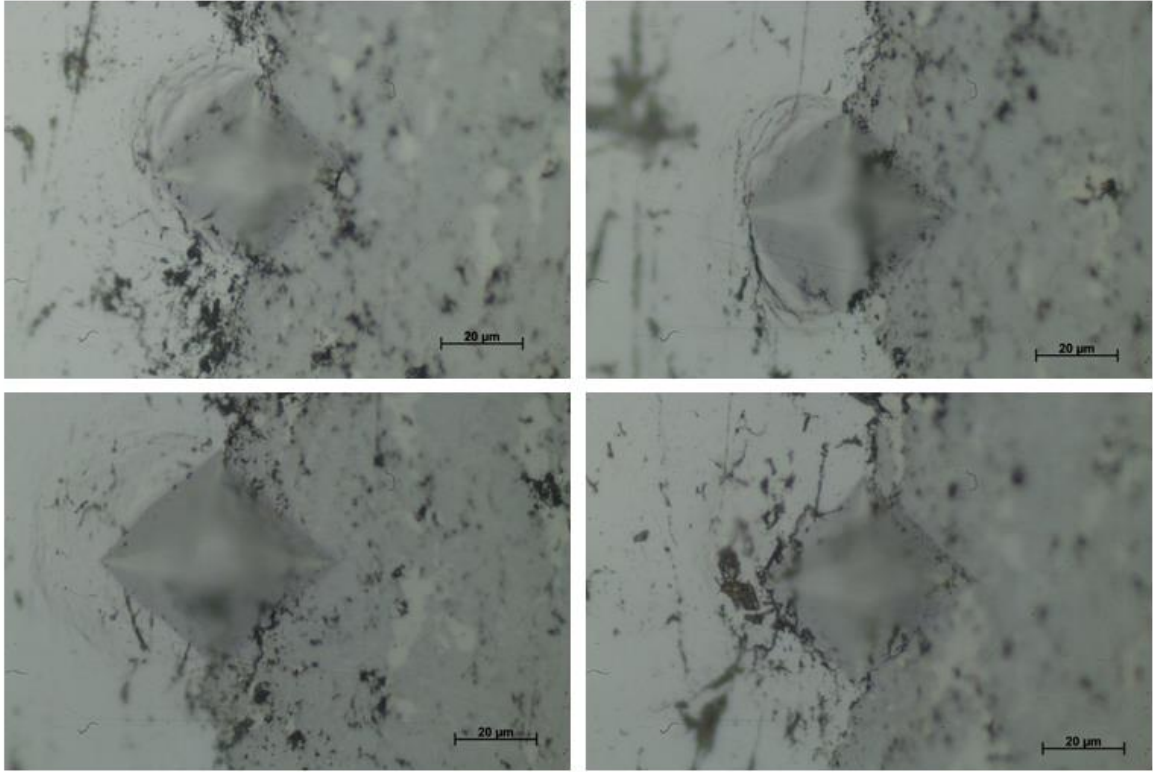


Figura 44. Indentaciones muestra A2 a 1 kgf observada a 1000x

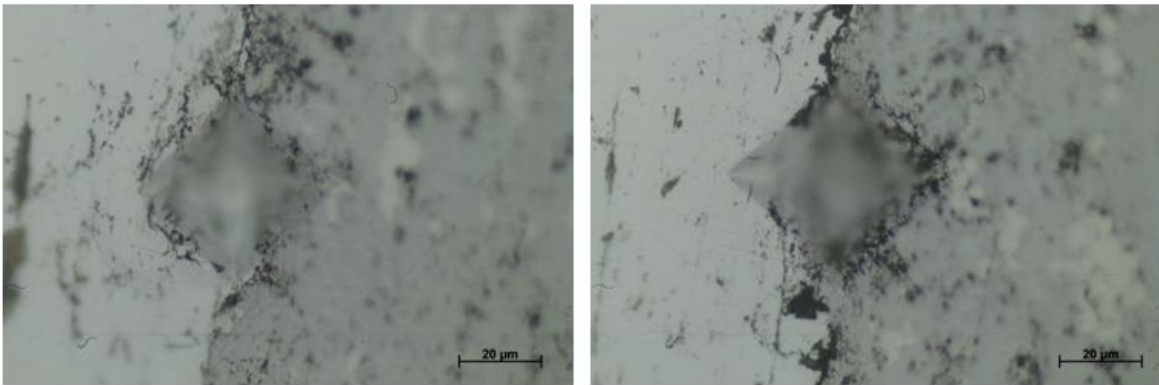


Figura 45. Indentaciones muestra A2 a 2 kgf observada a 1000x

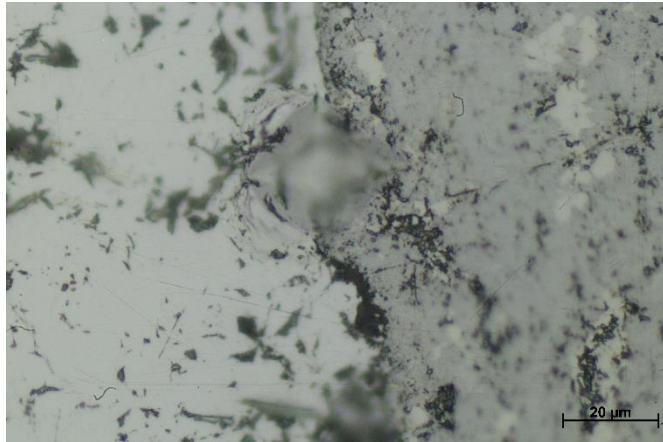


Figura 46. Indentaciones muestra A3 a 0,3 kgf observada a 1000x

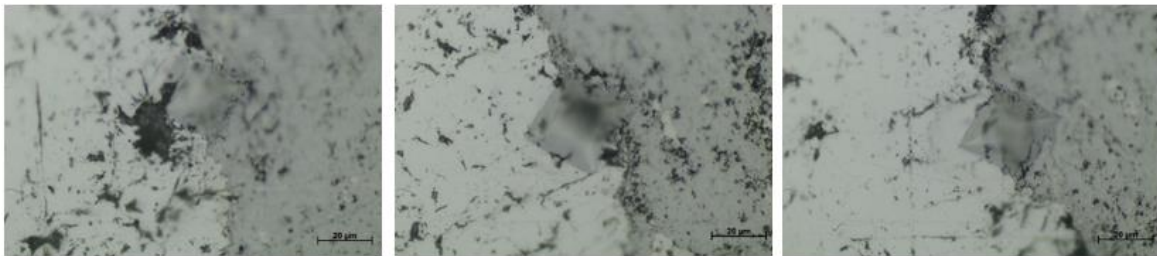


Figura 47. Indentaciones muestra A3 a 0,5 kgf observada a 1000x

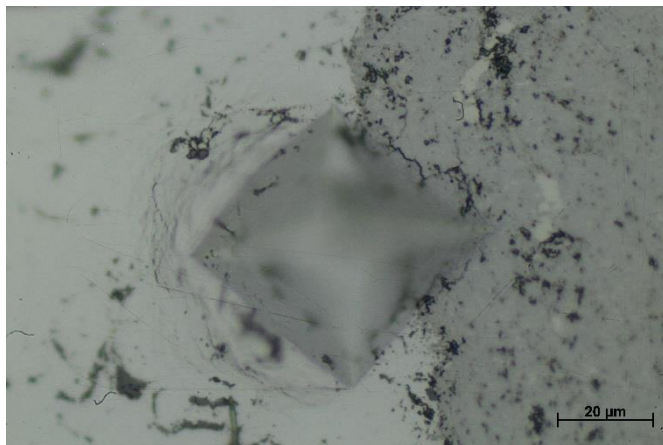


Figura 48. Indentaciones muestra A3 a 1 kgf observada a 1000x



Figura 49. Indentaciones muestra A3 a 2 kgf observada a 1000x

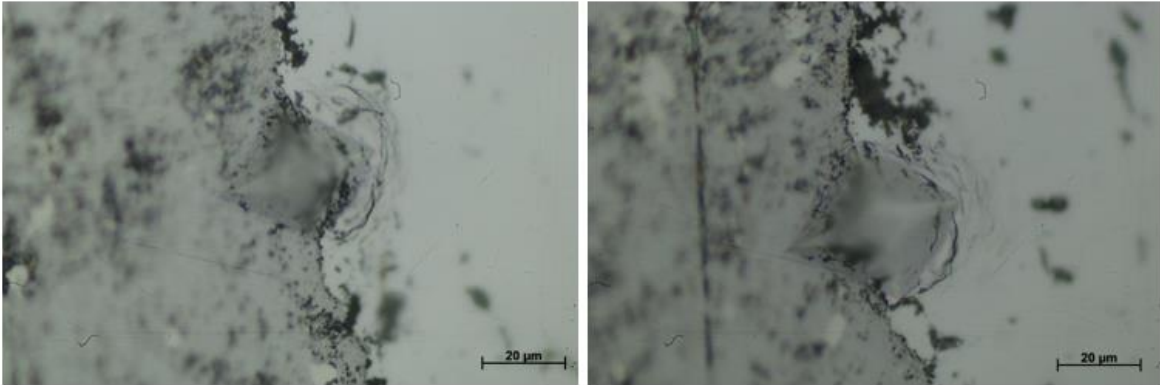


Figura 50. Indentaciones muestra A4 a 0,3 kgf observada a 1000x

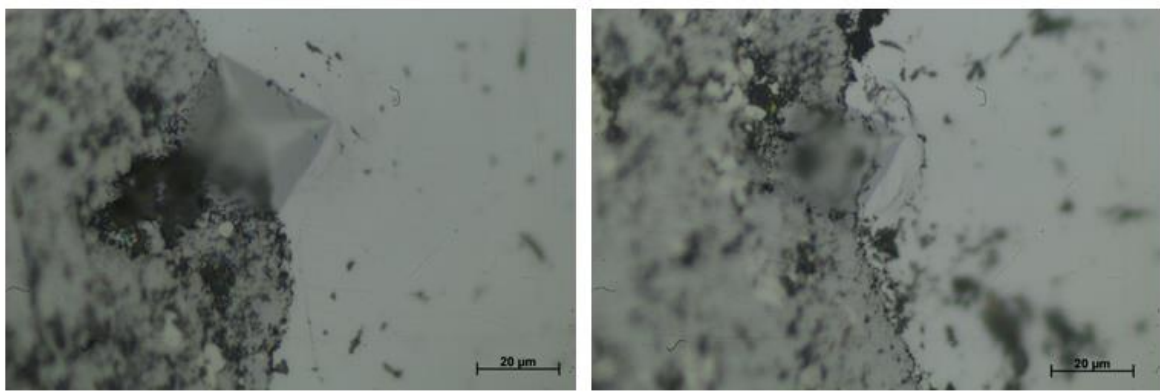


Figura 51. Indentaciones muestra A4 a 0,5 kgf observada a 1000x

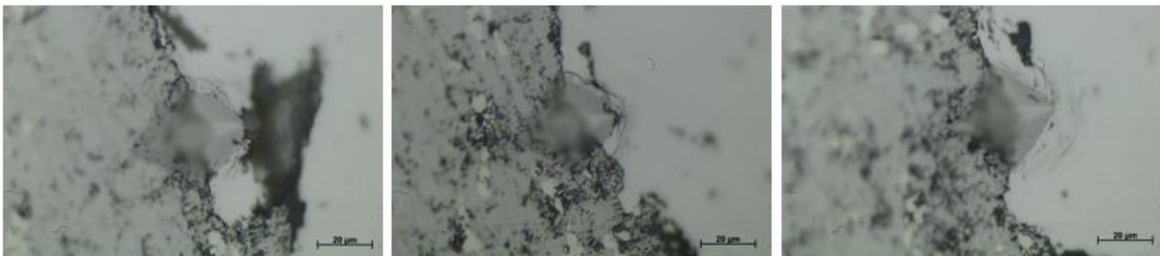


Figura 52. Indentaciones muestra A4 a 1 kgf observada a 1000x

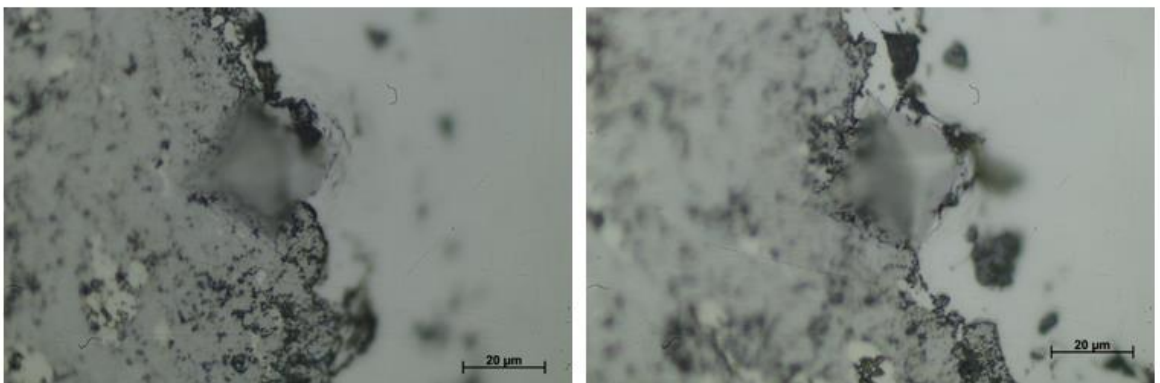


Figura 53. Indentaciones muestra A4 a 2 kgf observada a 1000x

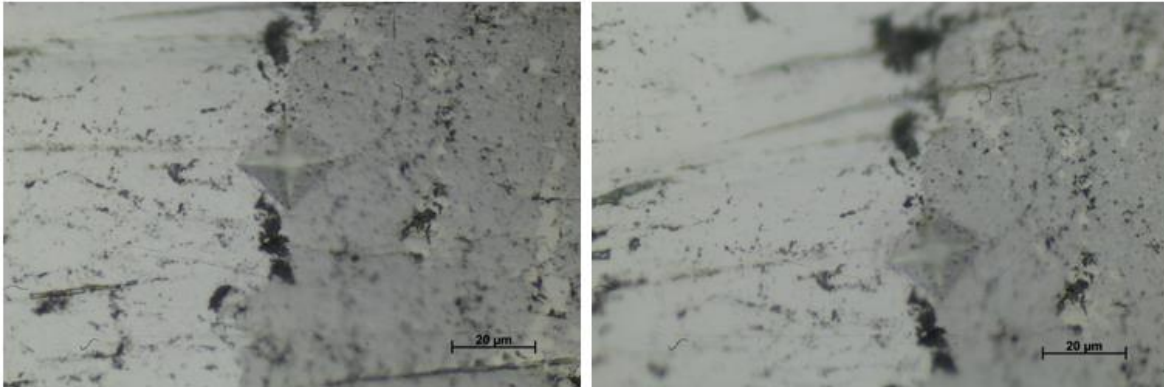


Figura 54. Indentaciones muestra A5 a 0,3 kgf observada a 1000x

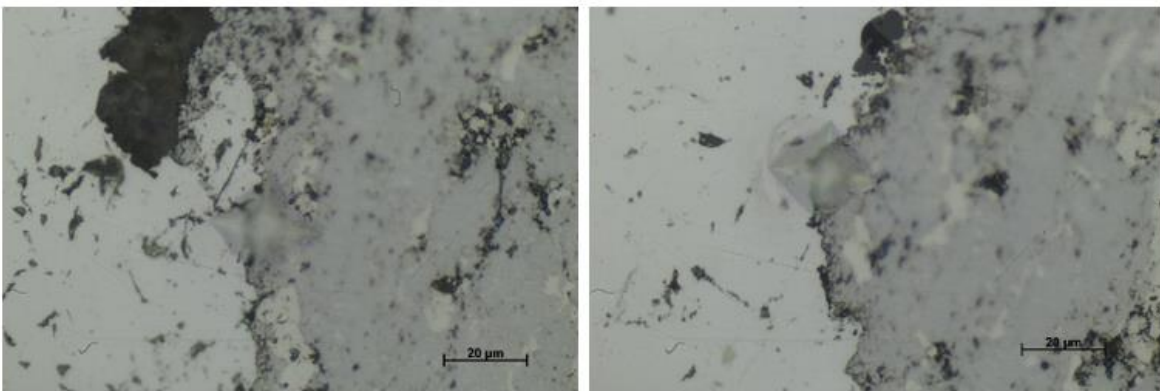


Figura 55. Indentaciones muestra A5 a 0,5 kgf observada a 1000x

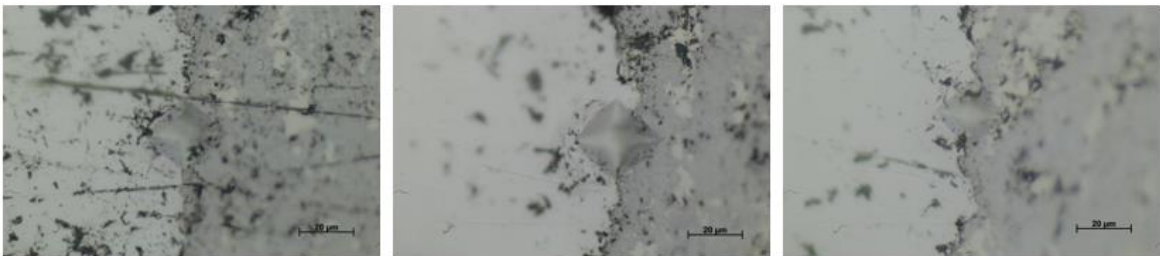


Figura 56. Indentaciones muestra A5 a 1 kgf observada a 1000x



Figura 57. Indentaciones muestra A5 a 2 kgf observada a 1000x

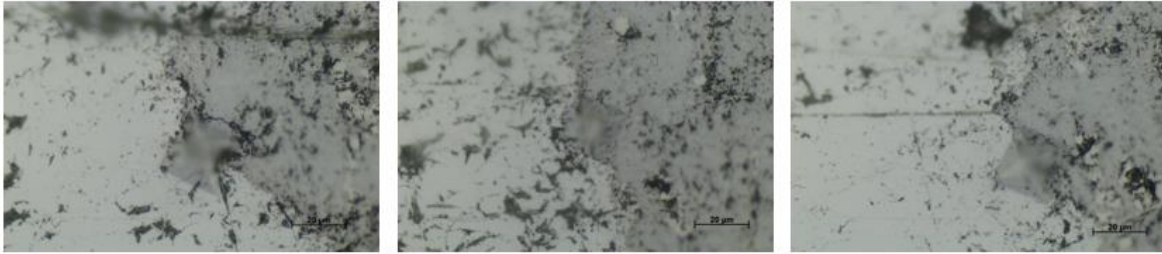


Figura 58. Indentaciones muestra A6 a 0,3 kgf observada a 1000x

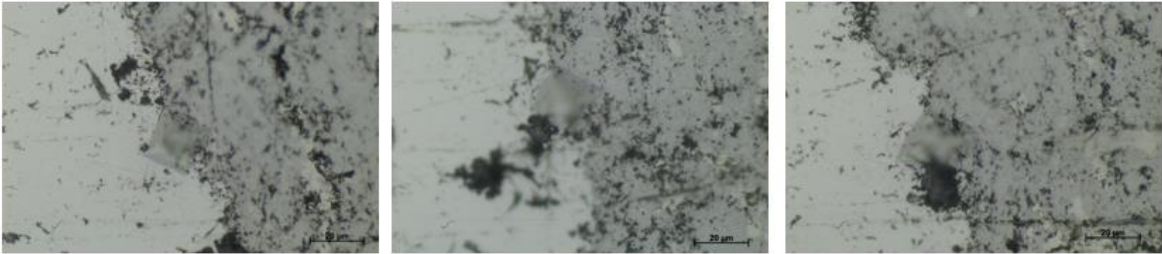


Figura 59. Indentaciones muestra A6 a 0,5 kgf observada a 1000x

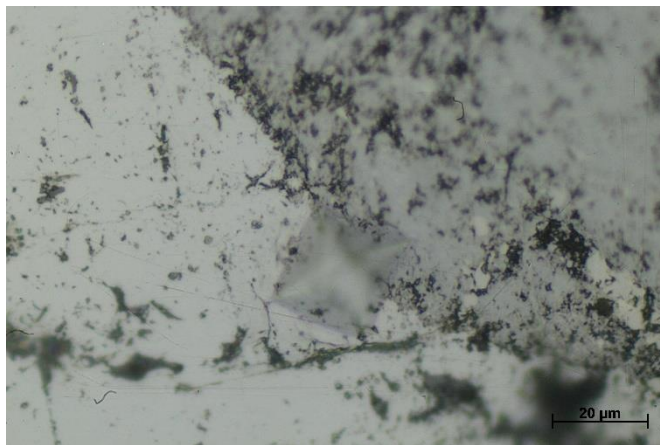


Figura 60. Indentaciones muestra A6 a 1 kgf observada a 1000x

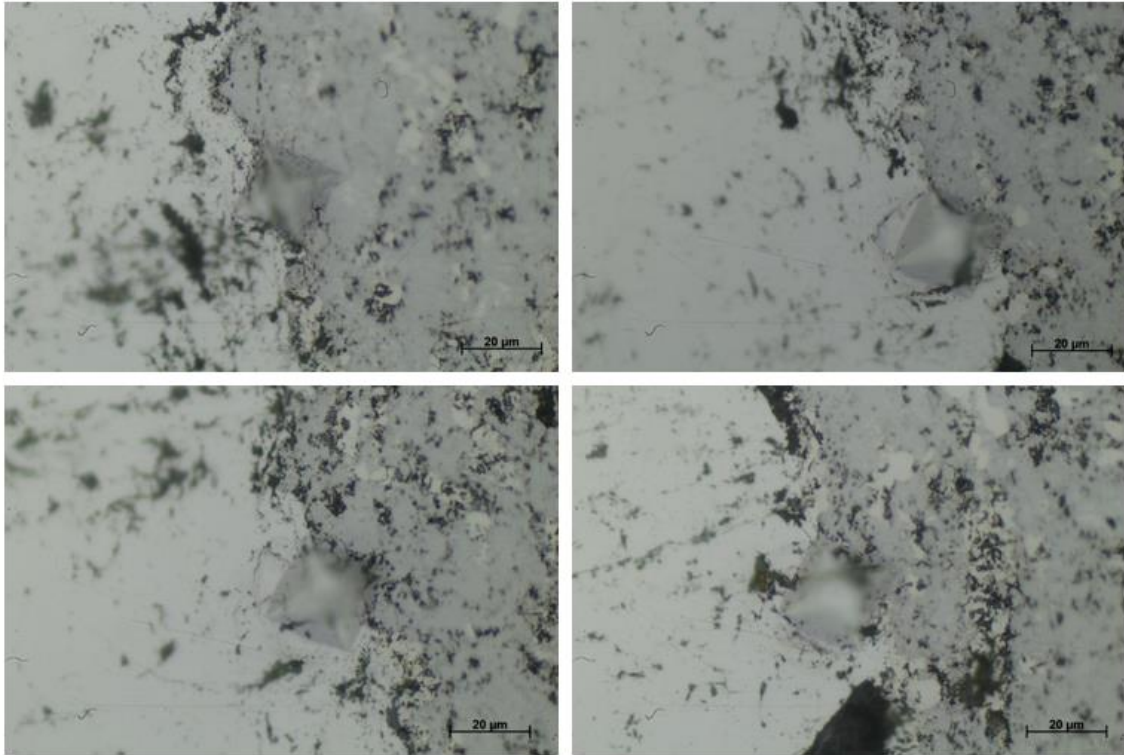


Figura 61. Indentaciones muestra A6 a 2 kgf observada a 1000x

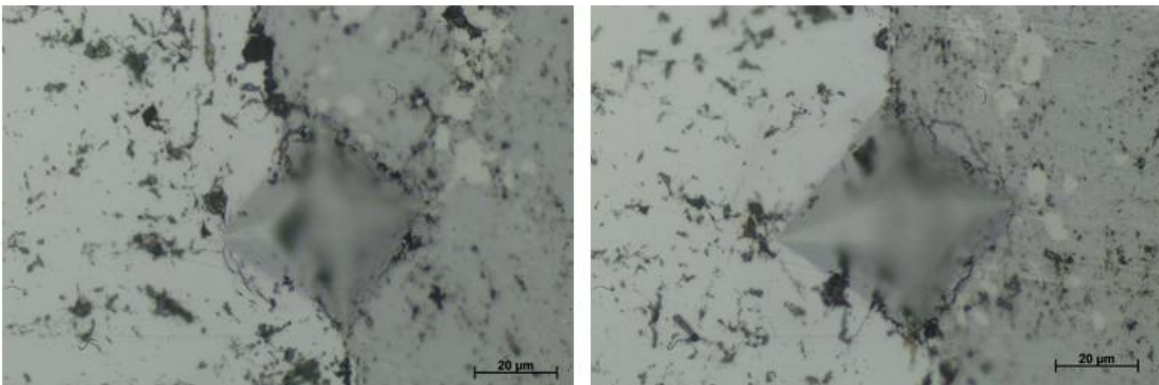


Figura 62. Indentaciones muestra A7 a 0,3 kgf observada a 1000x

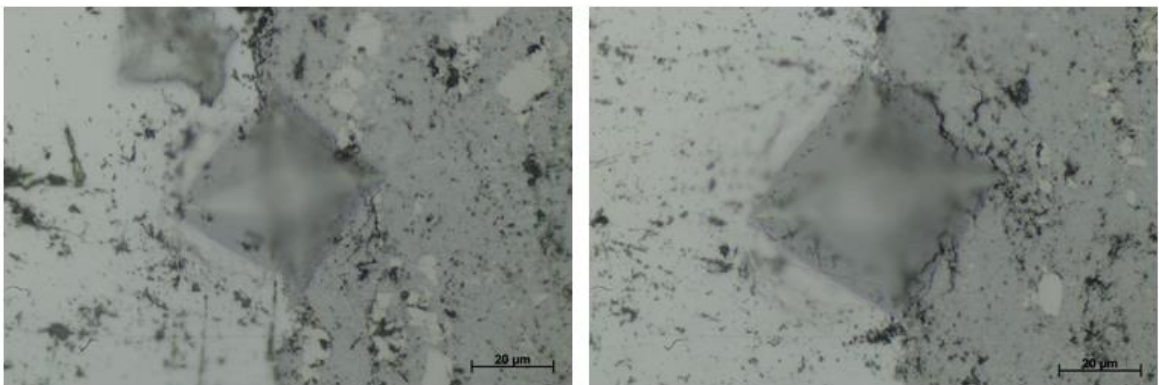


Figura 63. Indentaciones muestra A7 a 0,5 kgf observada a 1000x

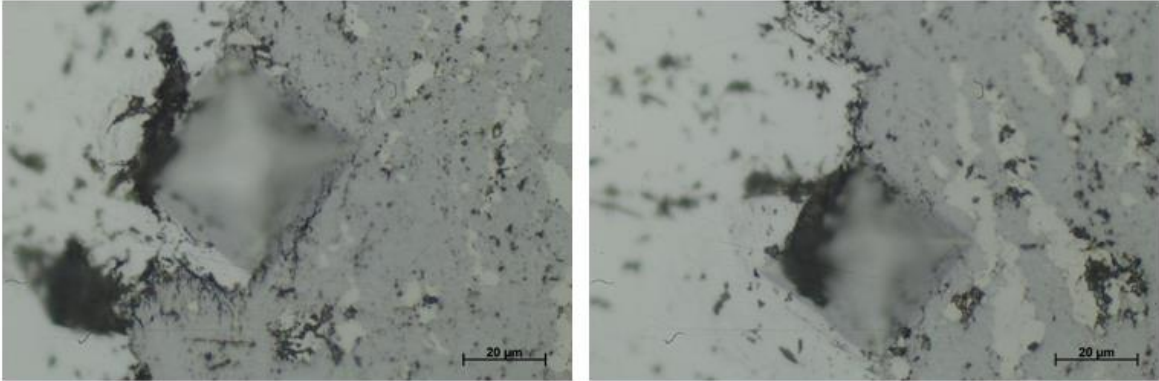


Figura 64. Indentaciones muestra A7 a 1 kgf observada a 1000x

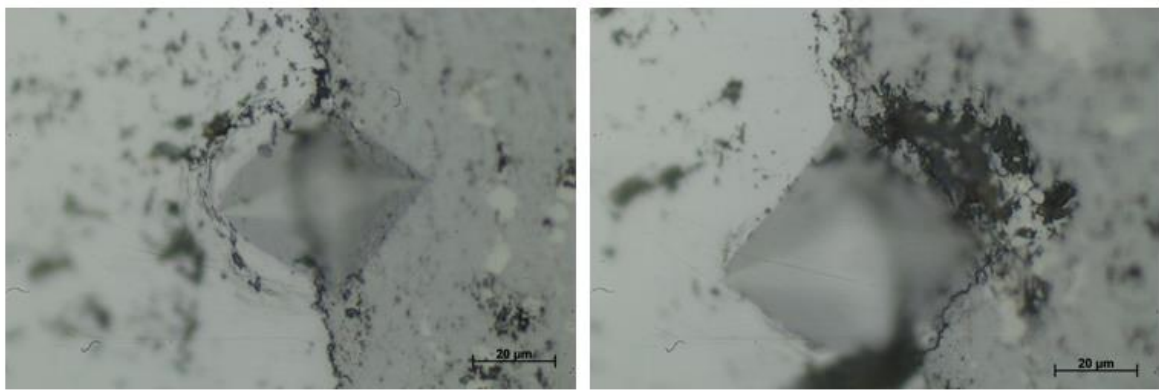


Figura 65. Indentaciones muestra A7 a 2 kgf observada a 1000x

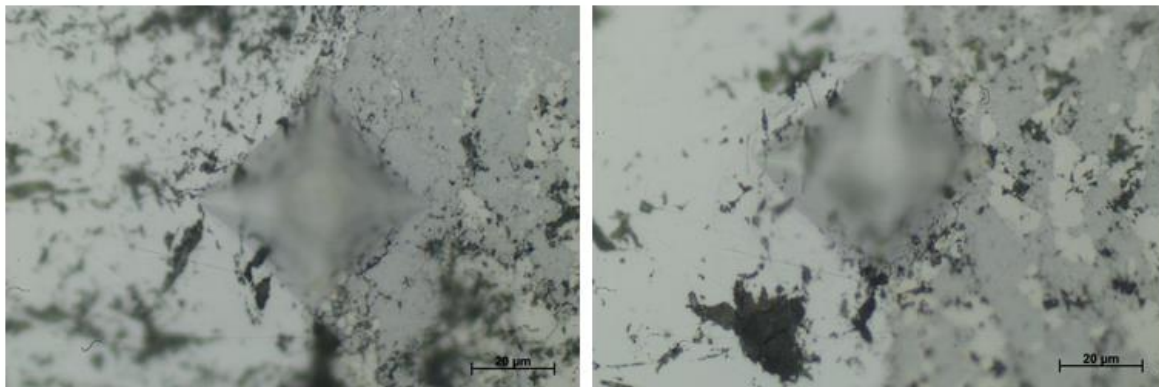


Figura 66. Indentaciones muestra A8 a 0,3 kgf observada a 1000x

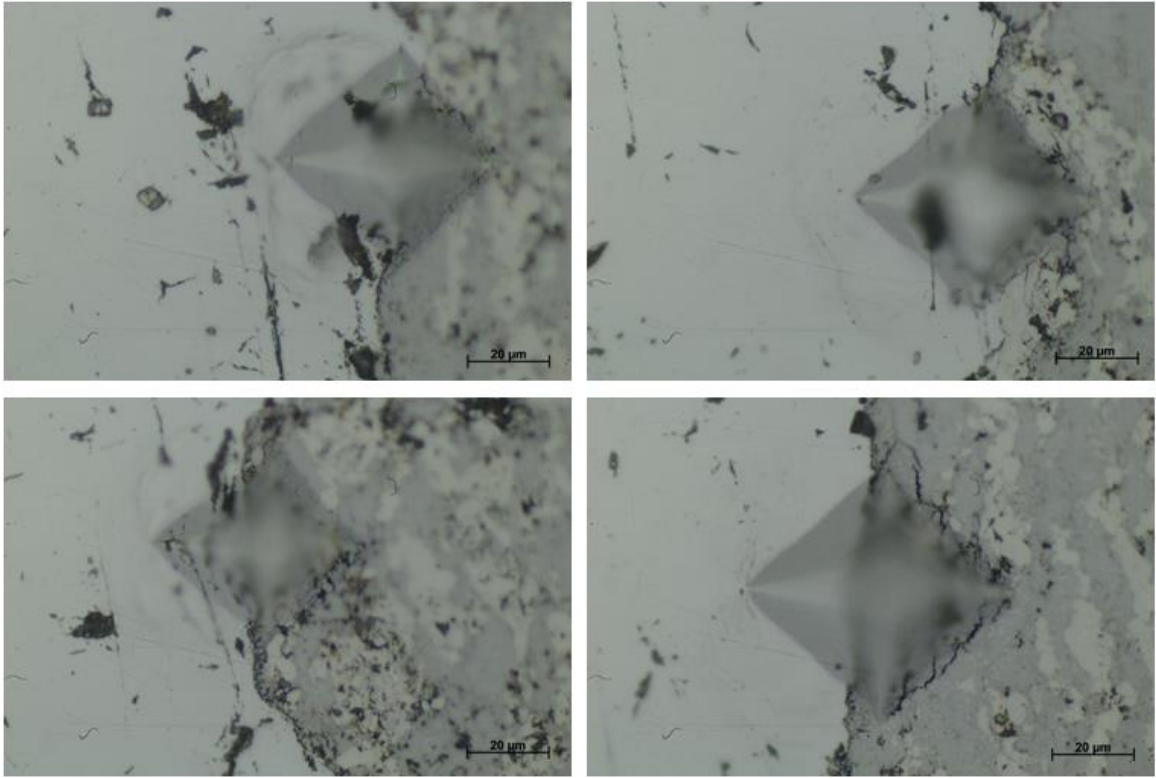


Figura 67. Indentaciones muestra A8 a 0,5 kgf observada a 1000x

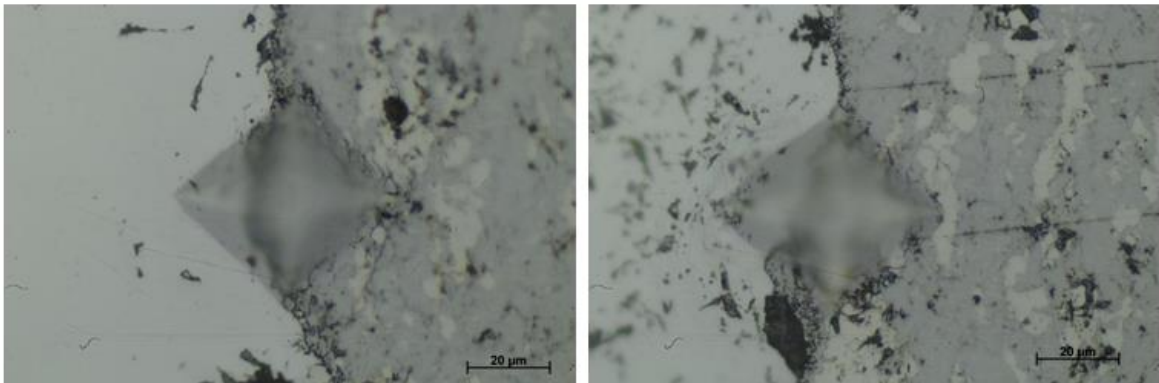


Figura 68. Indentaciones muestra A8 a 1 kgf observada a 1000x

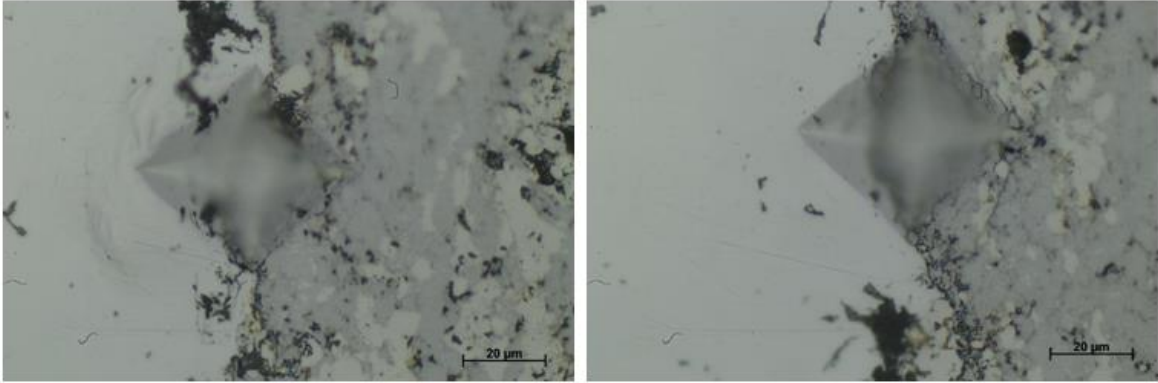


Figura 69. Indentaciones muestra A8 a 2 kgf observada a 1000x

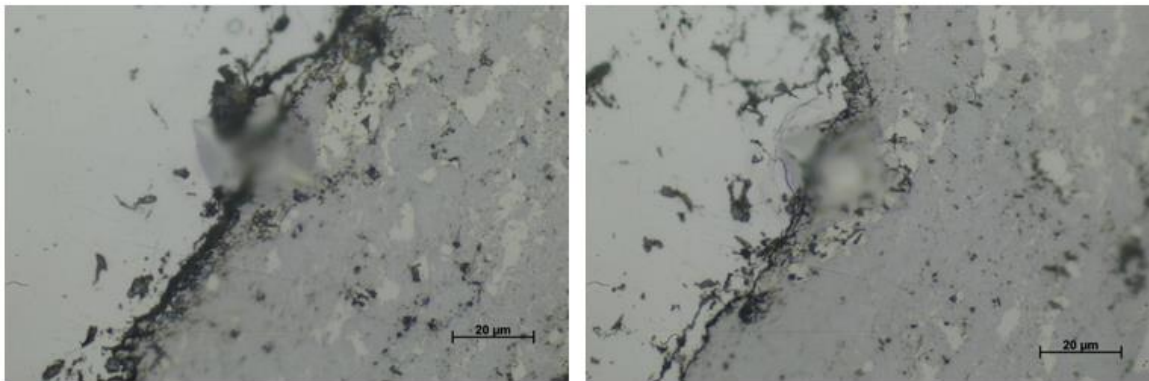


Figura 70. Indentaciones muestra A9 a 0,3 kgf observada a 1000x

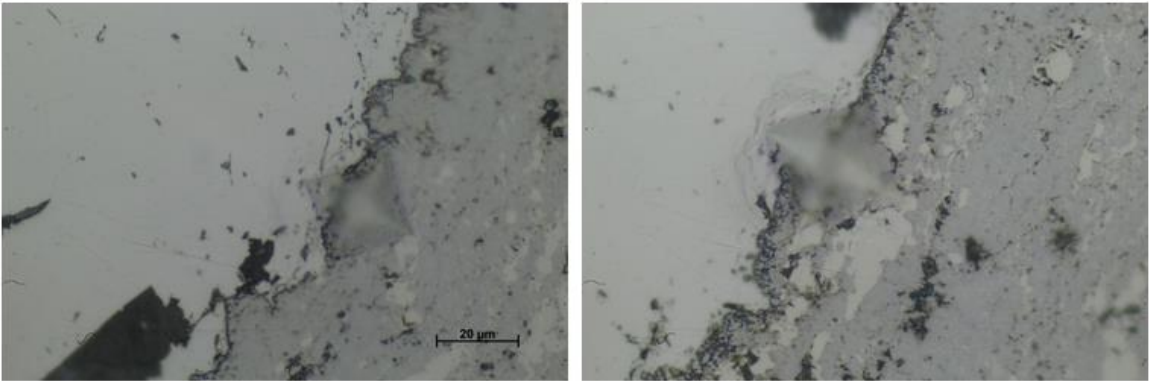


Figura 71. Indentaciones muestra A9 a 0,5 kgf observada a 1000x

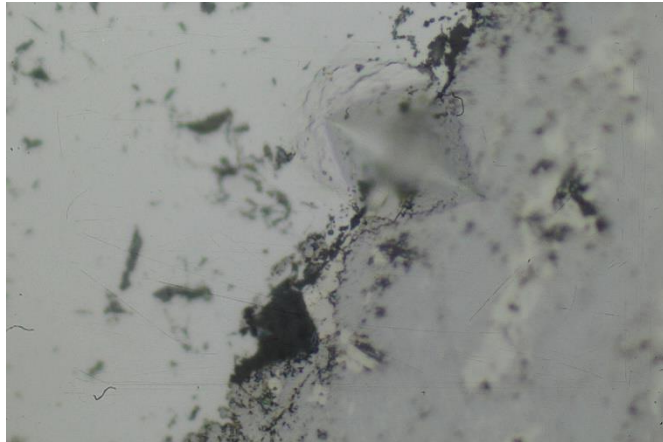


Figura 72. Indentaciones muestra A9 a 1 kgf observada a 1000x

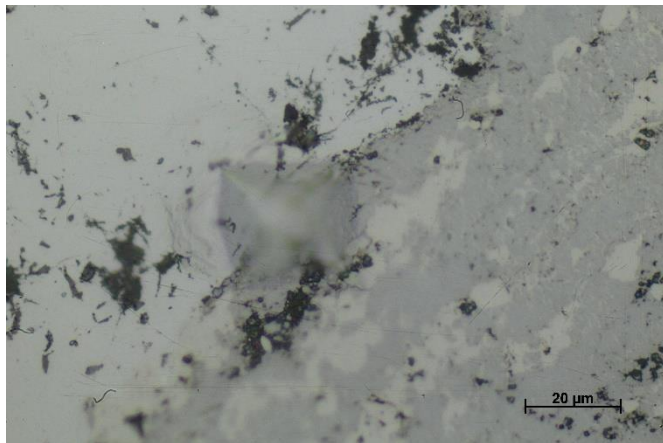


Figura 73. Indentaciones muestra A9 a 2 kgf observada a 1000x

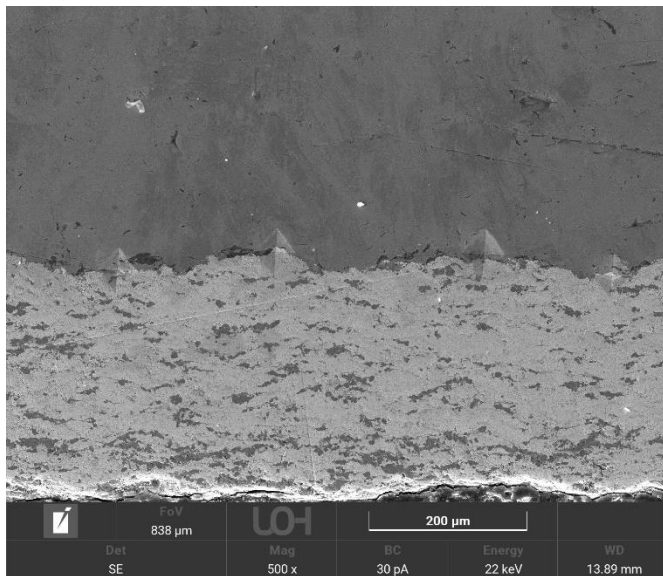


Figura 74. Imagen SEM muestra A2 indentada vista a 500x

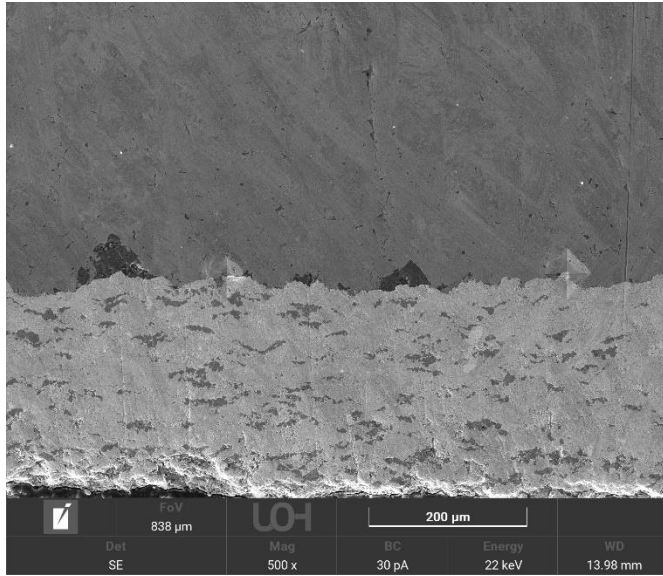


Figura 75. Imagen SEM muestra A3 indentada vista a 500x

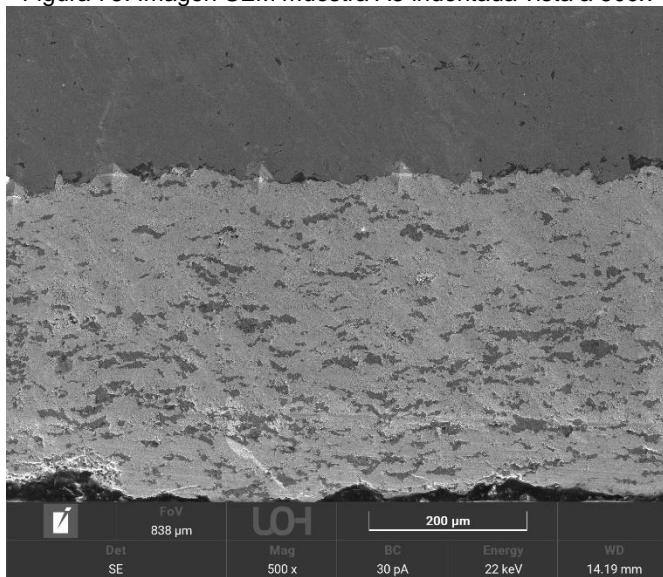


Figura 76. Imagen SEM muestra A4 indentada vista a 500x

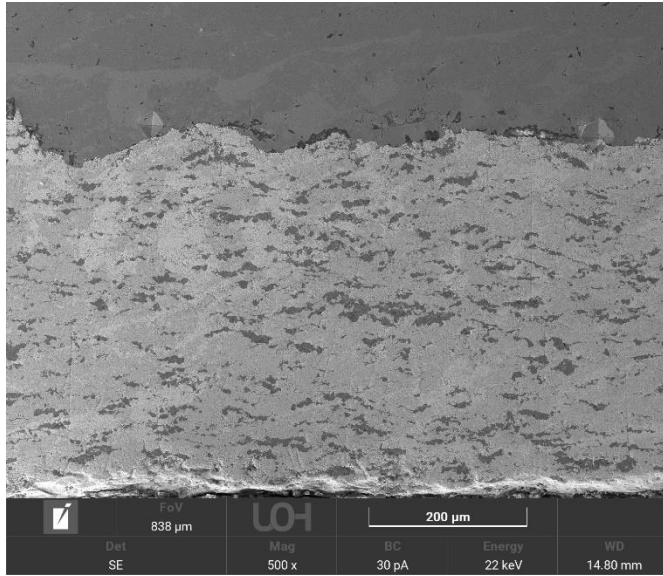


Figura 77. Imagen SEM muestra A5 indentada vista a 500x

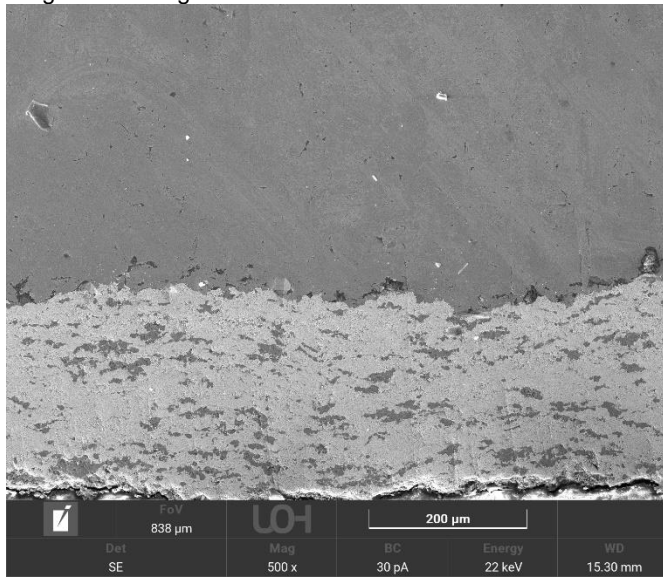


Figura 78. Imagen SEM muestra A6 indentada vista a 500x

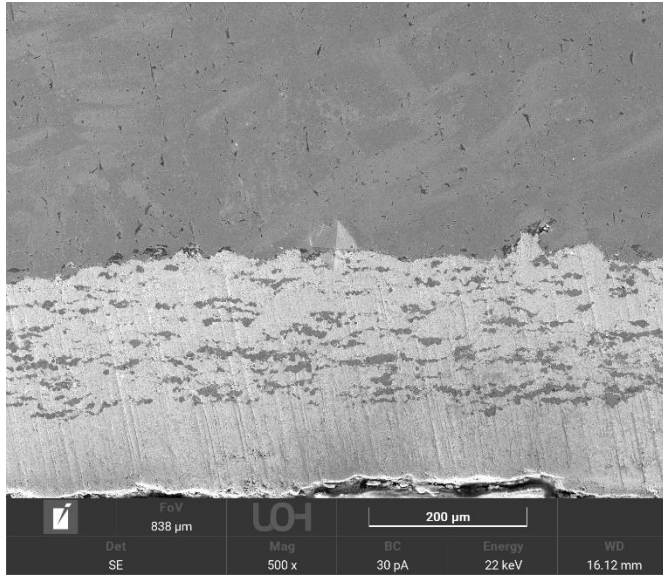


Figura 79. Imagen SEM muestra A7 indentada vista a 500x

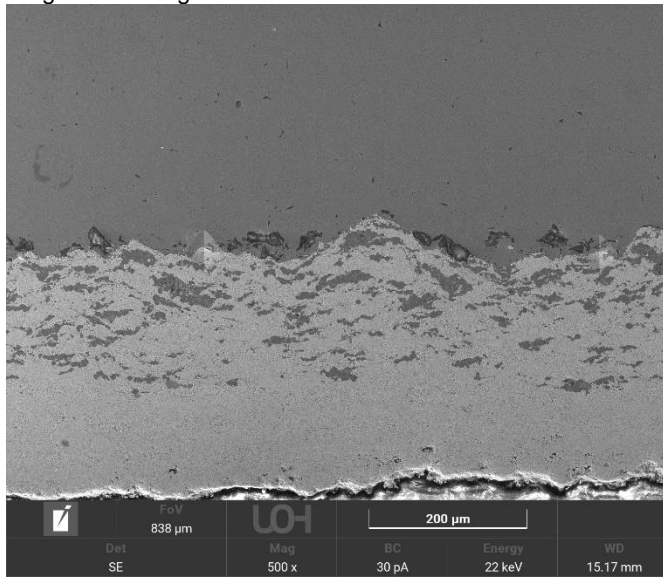


Figura 80. Imagen SEM muestra A8 indentada vista a 500x

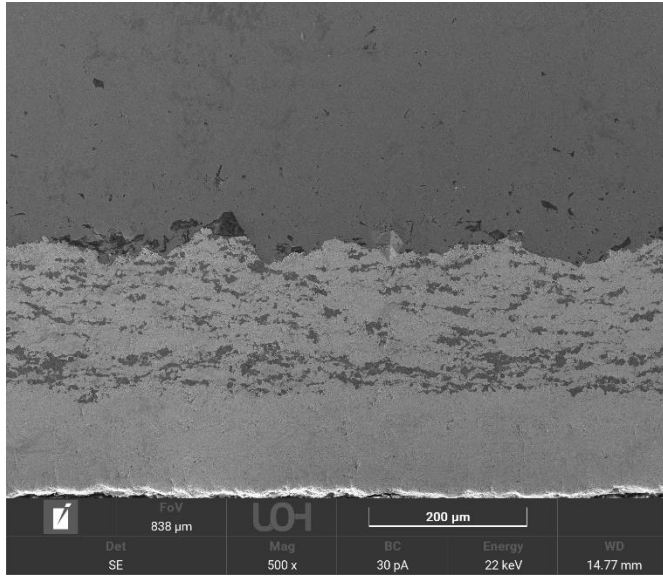


Figura 81. Imagen SEM muestra A9 indentada vista a 500x

Tabla 8. Parámetros y calculo Kca para cada muestra en las cargas 0,3 - 0,5 - 1 - 2 kgf

Carga (kg)	P (N)	Muestra	HV		d um		H (Gpa)		E (Gpa)		(E/H)^(1/2)	ac	Kca Mpa*m1/2
			Sustrato	Recubrimiento	Sustrato	Recubrimiento	Sustrato	Recubrimiento	Sustrato	Recubrimiento			
0,3	2,943	A1	191	849	54,5	26,1	1,873	8,326	200	316	8,991	20,15	4,388
		A2	179	974	56	24	1,755	9,552			9,197	20	4,539
		A3	192	905	53,6	25,2	1,883	8,875			8,938	19,7	4,512
		A4	199	869	53	25	1,952	8,522			8,818	19,5	4,520
		A5	199	990	52,8	24,7	1,952	9,709			8,756	19,375	4,532
		A6	203	950	52,2	23,5	1,991	9,317			8,696	18,925	4,663
		A7	183	1016	55,2	24	1,795	9,964			9,089	19,8	4,554
		A8	210	720	51,7	27,6	2,059	7,061			8,745	19,825	4,373
		A9	201	817	53	25,1	1,971	8,012			8,815	19,525	4,511
0,5	4,905	A1	263	996,5	61,6	30,8	2,579	9,773	200	316	7,747	23,1	5,134
		A2	201	1099	68,4	29,4	1,971	10,778			8,677	24,45	5,281
		A3	256,5	911,5	61,1	32,8	2,515	8,939			7,887	23,475	5,102
		A4	221	905	65,2	32,5	2,167	8,875			8,403	24,425	5,121
		A5	240,5	997	62,1	29,5	2,359	9,778			8,048	22,9	5,403
		A6	257,5	819	60,5	33,3	2,525	8,032			7,956	23,45	5,155
		A7	217	777	67,5	35,7	2,128	7,620			8,569	25,8	4,811
		A8	236	600	62,3	39,4	2,314	5,884			8,537	25,425	4,900
		A9	244	911,5	62,4	32,4	2,393	8,939			8,052	23,7	5,135
1	9,81	A1	665	3115	52,9	24,5	6,522	30,549	200	316	4,804	19,35	8,305
		A2	598	2743	56,2	26,2	5,865	26,901			5,072	20,6	7,982
		A3	655	2236	29,4	52,9	6,424	21,928			4,953	20,575	7,810
		A4	655	1917	53,1	32,1	6,424	18,800			5,034	21,3	7,535
		A5	638	2722	53,2	26,2	6,257	26,695			4,932	19,85	8,206
		A6	641	3193	53	24,2	6,286	31,314			4,878	19,3	8,466
		A7	602	2399	55,3	25	5,904	23,527			5,101	20,075	8,345
		A8	730	3274	50,7	24,3	7,159	32,108			4,596	18,75	8,331
		A9	760	3329	49,5	23,8	7,453	32,648			4,511	18,325	8,462
2	19,62	A1	1262	6716	54,3	23,2	12,376	65,864	200	316	3,467	19,375	11,963
		A2	1253	6603	54,1	23,7	12,288	64,756			3,480	19,45	11,941
		A3	1272	5242	54,1	26	12,475	51,408			3,501	20,025	11,498
		A4	1388	5321	50,8	26,2	13,612	52,183			3,369	19,25	11,740
		A5	1296	6030	54	25,4	12,710	59,136			3,443	19,85	11,456
		A6	1253	5659	53,8	25,8	12,288	55,498			3,507	19,9	11,626
		A7	1249	6439	53,8	25	12,249	63,147			3,489	19,7	11,744
		A8	1398	4906	51,1	28	13,710	48,113			3,382	19,775	11,319
		A9	1305	5749	52,7	25,6	12,798	56,380			3,441	19,575	11,694