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

EVALUACIÓN DE ENSAYOS DE ADHESIÓN PARA RECUBRIMIENTOS DUROS FABRICADOS MEDIANTE ROCIADO TÉRMICO DEL TIPO COMBUSTIÓN DE OXÍGENO DE ALTA VELOCIDAD (HVOF)

Proyecto de trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico

Profesora Guía: Karem Tello

Rudolf Krause Riffo
2022

RESUMEN

La adhesión es una de las propiedades que influye en el desarrollo de recubrimientos fabricados por rociado térmico, sin embargo, su cuantificación es compleja. Actualmente el ensayo de adhesión a la tracción (TAT) es el más conocido y utilizado en este ámbito, no obstante, presenta gran variabilidad en sus resultados, es costoso y difícil de realizar, y, en general no representa las condiciones reales de operación.

El presente trabajo de memoria de titulación consiste en una revisión del estado del arte que permitió evaluar diferentes ensayos de adhesión con el fin de proponer un ensayo que reemplace el ensayo TAT, teniendo como referencia recubrimientos duros fabricados por HVOF, pero extendiéndose hacia recubrimientos metálicos y cerámicos fabricados en ocasiones bajo rociado por plasma al vacío y por llama.

Se realizó una recopilación y selección exhaustiva de documentos publicados en la literatura científica asociada al tema en cuestión, sintetizando, sistematizando e integrando la información con el objetivo de generar una evaluación empírica.

Para evaluar los ensayos se consideró el análisis de la rugosidad del substrato, el espesor del recubrimiento, y los esfuerzos residuales presentes en un depósito de este tipo y sus efectos en la adhesión de recubrimientos. Respecto a los ensayos, además del TAT se analizan los ensayos de indentación interfacial y el ensayo de corte.

La rugosidad interfacial resultó en general no ser determinante en la adhesión y se observó que es recomendable una rugosidad entre 2 y 6 µm para los tres ensayos.

Diferentes autores revelaron que durante el ensayo TAT ocurrió penetración del adhesivo en el recubrimiento para espesores menores a 180 µm y, además, recomiendan que para fabricar recubrimientos menores a 300 µm los niveles de porosidad deberían ser menores a 3-4%. Por otra parte, el ensayo de corte si bien se recomienda para espesores mayores a 150 µm, el análisis realizado sugiere un comportamiento más adecuado para espesores mayores (480 µm), mientras que el ensayo de indentación se recomienda en espesores tres veces mayores a la mitad

de la diagonal del indentador al menos en recubrimientos cermet o en general mayores a 150 µm.

Se observó que los esfuerzos residuales son más influyentes en la adhesión respecto a la rugosidad del substrato y el espesor del recubrimiento y, que en general, una diferencia de esfuerzos residuales menores en la interfaz, favorece la adhesión.

Por otra parte, el ensayo de indentación interfacial mostró ser una opción viable para medir adhesión de recubrimientos cermet depositados por HVOF. Se observó, además, que estos poseen elevada adhesión lo cual se asocia al factor por incrustamiento de las partículas semisólidas de WC sobre el substrato y a la compresión y densificación de la microestructura circundante producida por el impacto.

Finalmente, con los datos recolectados se encontró que bajo ciertas condiciones existen correlaciones entre los ensayos estudiados, sin embargo, en general no son óptimas debido a la dispersión de los datos.

ABSTRACT

Adhesion is one of the properties that influences the development of coatings manufactured by thermal spraying, however, its quantification is complex. Currently, the tensile adhesion test (TAT) is the best known and used in this field, however, it presents great variability in its results, it is expensive and difficult to perform, and, in general, it does not represent the real operating conditions.

The present work consists of a review of the state of the art that allowed evaluating different adhesion tests in order to propose a test that replaces the TAT test, having as reference hard coatings manufactured by HVOF, but extending towards metallic coatings and ceramics sometimes made under vacuum plasma and flame spraying.

An exhaustive compilation and selection of documents published in the scientific literature associated with the subject in question was carried out, synthesizing, systematizing and integrating the information with the aim of generating an empirical evaluation.

To evaluate the tests, the analysis of the roughness of the substrate, the thickness of the coating, and the residual stresses present in a deposit of this type and their effects on the adhesion of coatings were considered. Regarding the tests, in addition to the TAT, the interfacial indentation tests and the shear test are analyzed.

In general, interfacial roughness was not a determining factor in adhesion and it was observed that a roughness between 2 and 6 µm is recommended for the three tests.

Different authors revealed that during the TAT test, penetration of the adhesive into the coating occurred for thicknesses less than 180 µm and, in addition, they recommend that to manufacture coatings less than 300 µm, porosity levels should be less than 3-4%. On the other hand, although the shear test is recommended for thicknesses greater than 150 µm, the analysis carried out suggests a more adequate behavior for greater thicknesses (480 µm), while the indentation test is recommended for thicknesses three times greater than half the diagonal of the indenter at least in cermet coatings.

It was observed that the influence of residual stresses is determinant in the delamination of coatings.

The adhesion of cermet coatings deposited by HVOF can be measured by means of the interfacial indentation test. It was also observed that they have high adhesion, which is associated to the compression and densification of the surrounding microstructure by the impact of WC particles as well as the intrusion of WC particles into the substrate contributing to a strong mechanical interlocking.

Finally, with the data collected, it was found that under certain conditions there are correlations between the assays studied, however, in general they are not optimal due to the dispersion of the data.

AGRADECIMIENTOS

A Dios en primer lugar.

A mis padres Conrado y Olga.

A mi hermana Daniela.

A mi profesora Karem.

A todos quienes de una u otra forma contribuyeron a mi formación como profesional, y me brindaron apoyo en los momentos difíciles.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN GENERAL 20

1.1 Introducción..... 20

1.2 Definición del Problema 22

1.3 Objetivos 23

1.3.1 Objetivo General..... 23

1.3.2 Objetivos específicos..... 23

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES TEÓRICOS 24

2.1 Recubrimiento de materiales..... 24

2.2 Técnicas de rociado térmico. 25

2.2.1 Combustión de Oxígeno de Alta Velocidad (HVOF). 26

2.2.2 Plasma al vacío (VPS). 27

2.2.3 Rociado por llama (FS). 28

2.3 Recubrimientos cermet 31

2.4 Propiedades del recubrimiento..... 32

2.5 Adhesión en un conjunto recubrimiento substrato 33

2.5.1 Mecanismos de Adhesión..... 33

2.5.2 Ensayos de Adhesión 35

2.5.3 Comparación de los ensayos de adhesión con adhesivo y sin adhesivo 39

2.5.4 Ensayos de adhesión de tracción (TAT), Indentación interfacial y de corte 41

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA DE TRABAJO 52

CAPÍTULO 4 RESULTADOS..... 57

4.1 Concepto de rugosidad de substrato, espesor de recubrimiento y esfuerzos residuales 57

4.2 Influencia de la rugosidad del substrato en la adhesión 59

4.3 Influencia del espesor de un recubrimiento en la adhesión 70

4.4 Tenacidad interfacial en función del espesor del recubrimiento 82

4.5 Fenómeno de esfuerzos residuales en un rociado térmico 86

4.6 Ensayo de indentación interfacial para medir esfuerzos residuales en la interfaz 96

4.7 Comportamiento de los esfuerzos residuales en un par recubrimiento substrato, y su influencia en la adhesión 97

4.8 Características de recubrimientos cermet mediante rociado térmico del tipo HVOF 108

4.9 Correlación de ensayos estudiados 116

4.10 Procedimiento para realizar ensayo TAT 125

4.11 Procedimiento para realizar ensayo II 130

4.12 Comparación cualitativa de los tres ensayos estudiados 135

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES 138

CAPÍTULO 6 REFERENCIAS 140

CAPÍTULO 7 ANEXOS 153

7.1 Influencia de un tratamiento térmico de recocido sobre los esfuerzos residuales y sobre la adhesión de un par recubrimiento substrato. 153

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: espesores típicos de recubrimiento y temperatura de substrato para diferentes técnicas de recubrimiento de materiales. En el caso de rociado térmico (thermal spray) los espesores típicos varían desde 30 μm a 10 cm [7]..... 24

Figura 2: técnicas de rociado térmico principales. Fuente: Elaboración propia..... 25

Figura 3: esquema proceso de rociado térmico de alta velocidad con oxígeno [11] 27

Figura 4: sección transversal de una pistola de rociado térmico por plasma [7]. .. 28

Figura 5: esquema de rociado de polvo por llama [7]..... 29

Figura 6: microestructura de recubrimiento de NiCr 80-20 sobre substrato de acero, fabricado por distintos métodos de rociado térmico: (a) rociado de llama FS, (b) plasma al vacío VPS y (c) combustión de oxígeno de alta velocidad HVOF. Se observa que el rociado de llama genera recubrimientos con mayor porosidad (regiones negras) y cantidad de óxidos (regiones grises) [9]. 31

Figura 7: mecanismo de adhesión por anclaje mecánico que ocurre en el proceso de rociado por plasma [27]. 34

Figura 8: ensayos de Adhesión; (a) TAT según ASTM C633 [5], (b) muestra ASTM C633 modificada para substrato de barra redonda que tiene un diámetro similar al del perno de prueba [29], (c) muestra ASTM C633 modificada para substrato cuadrado o substrato de barra redonda con un diámetro mayor que el perno de prueba [6], (d) PAT según ASTM D4541 [38], (e) Prueba de viga voladiza doble [31], (f) Prueba de rayado según ASTM C1624 [41], (g) Prueba de indentación interfacial según BS ISO 19207 [34], (h) Prueba de pelado según ASTM D3167 [42] y ASTM D903 [43], (i) Prueba de barra de unión [40], (j) ASTM E8 modificada [30], (k) ASTM E8 modificada [35], (l) ASTM C633 modificada sin adhesivo [32], [33], (m) Prueba de adhesión por choque láser (LASAT) [44]. 38

Figura 9: muestras de ensayo de adhesión sin adhesivo propuestas por: (a) Sharivker [36], (b) Lyashenko et al. [37]; (c) un diseño híbrido (Prototipo)

desarrollado por TWI Ltd.[49], que es una mezcla de Sharivker [36], Lyashenko et al. [37] y ASTM C633 [5]. 39

Figura 10: ensayo estándar de Adhesión de Tracción [5]. 44

Figura 11: ensayo de Indentación Interfacial [64]. 46

Figura 12: boceto esquemático del Ensayo de Corte [57]. 48

Figura 13: presentación esquemática de los diferentes modos de fallas en recubrimientos [57]. 50

Figura 14: boceto y dimensión de la muestra estándar de prueba de corte [45]... 51

Figura 15: fijación de la muestra para el revestimiento rotacional de un haz de probeta de ensayo de cizallamiento [51]. 51

Figura 16: ilustración de la rugosidad interfacial entre el recubrimiento y el substrato. 57

Figura 17: micrografía mediante BSE de la sección transversal de un recubrimiento VPS NiCr, en dónde se puede identificar el espesor del recubrimiento [9]. 58

Figura 18: principio de anclaje mecánico entre gotas de recubrimiento que solidifican sobre el substrato [27] 60

Figura 19: índices de adhesión versus rugosidad para un recubrimiento metálico NiCr 80-20 sobre substrato de acero bajo en carbono, mediante rociado térmico del tipo plasma al vacío (VPS) para ensayos TAT y de corte con espesor de 500 µm y rociado por llama (FS) para el ensayo de indentación interfacial con espesor de 300 µm [56]. 61

Figura 20: tenacidad interfacial versus rugosidad interfacial, en base a distintos grados de aplicación de granallado. El tamaño de las partículas de granallado disminuye de izquierda a derecha [67]. 62

Figura 21: variación de la adhesión según ensayo de indentacion interfacial en base a la rugosidad para distintas combinaciones de substrato/recubrimiento; Curva azul: Substrato de aleación de titanio y recubrimiento cerámico; curva naranja: substrato

de aleación de titanio y recubrimiento metálico; curva ploma: substrato de acero al carbono y recubrimiento cerámico; curva amarilla: substrato de acero al carbono y recubrimiento metálico. (a) espesor de recubrimiento = 140 µm; (b) espesor de recubrimiento = 330 µm [52]..... 64

Figura 22: variación de la adhesión en base a la rugosidad para distintas combinaciones de substrato recubrimiento; curva azul: substrato de aleación de titanio y recubrimiento cerámico; curva naranja: substrato de aleación de titanio y recubrimiento metálico; curva ploma: substrato de acero al carbono y recubrimiento cerámico; curva amarilla: substrato de acero al carbono y recubrimiento metálico durante el ensayo TAT. (a) espesor de recubrimiento = 140 µm; (b) espesor de recubrimiento = 330 µm [52]. 65

Figura 23: adhesión de recubrimientos NiCr 80-20 sobre substrato de acero S 235 fabricados por rociado térmico VPS versus rugosidad para los ensayos de adhesión TAT, corte e indentación interfacial (II). (a) espesor de 110 µm, (b) espesor de 180 µm y (c) espesor de 480 µm [68]..... 67

Figura 24: influencia de la rugosidad, temperatura y atmósfera de aplicación, en recubrimientos de cobre con 550 µm de espesor, fabricados por rociado con plasma y cuya adhesión se obtuvo mediante el ensayo TAT. 205 °C y 255 °C: atmósfera de aire común; 215 °C: atmósfera de argón. [69]..... 68

Figura 25: rugosidad interfacial versus tenacidad interfacial para recubrimientos WC-Co depositados por rociado térmico HVOF [67]..... 69

Figura 26: influencia del espesor del recubrimiento respecto a una fuerza externa P [68]. 71

Figura 27: adhesión (ensayo TAT) de un recubrimiento fabricado mediante rociado térmico versus el espesor de recubrimiento [56]. 71

Figura 28: influencia de espesor y rugosidad en la adhesión de recubrimientos (a) metálicos y (b) cerámicos fabricados por rociado térmico FS [9]. 73

Figura 29: ensayo TAT para recubrimientos cermet HVOF sobre diferentes substratos [9]. 75

Figura 30: ejemplificación de falla en el pegamento utilizado para un ensayo TAT (fuente:elaboración propia)..... 75

Figura 31: ensayo de indentación interfacial para: (a) recubrimientos metálicos FS, (b) recubrimientos cerámicos FS y (c) recubrimientos metálicos VPS [9]. 76

Figura 32: adhesión versus espesor para tres diferentes rugosidades; a) 2,3 µm, b) 4,5 µm y c) 6 µm, para recubrimientos NiCr 80-20 fabricados por VPS, sobre substrato de acero S 235 [68]. 79

Figura 33: tenacidad interfacial para recubrimientos cermet HVOF [9]. 80

Figura 34: ensayo de indentación interfacial para recubrimientos NiCr 80-20 VPS para tres diferentes rugosidades; a) carga crítica versus espesor de recubrimiento; b) tenacidad interfacial versus espesor de recubrimiento [68]..... 83

Figura 35: influencia del espesor del recubrimiento t, en la tenacidad interfacial Kca para (a) recubrimientos Cr_3C_2 – NiCr depositados mediante rociado térmico del tipo HVOF sobre diferentes substratos (acero con bajo contenido de carbono, fundición gris, fundición de grafito globular, acero austenítico y acero de baja aleación) y (b) recubrimientos de NiCr 80-20 sobre substratos de acero S235 con tres diferentes rugosidades, mediante rociado térmico del tipo VPS [68], [90]. 84

Figura 36: representación bilogarítmica del largo de grieta o huella generada versus la carga P aplicada del indentador, para muestras recocidas de; a) estelite sobre substrato de acero inoxidable y b) Cr_3C_2–NiCr sobre acero austenítico [90]. 85

Figura 37: diagrama esquemático de la variación de los esfuerzos residuales finales σr y del promedio del esfuerzo lateral acumulada en los splats σq, para el recubrimiento en función de la temperatura del substrato durante el rociado térmico; a) $\alpha r < \alpha s$, b) $\alpha r > \alpha s$, donde αr= CET recubrimiento, y αs= CET substrato [94]. 88

Figura 38: curvatura de la muestra, respecto al estado final de esfuerzos residuales (a) recubrimiento en compresión, y (b) recubrimiento en tensión (tracción) [9]..... 90

Figura 39: representación esquemática para los esfuerzos residuales generadas a partir de enfriamiento primario y secundario en un rociado térmico [9]. Quenching stresses o esfuerzos de temple desarrollados durante la etapa de enfriamiento primario. Cooling stresses o esfuerzos desarrollados durante el enfriamiento en estado sólido. El estado de esfuerzos residuales resultante será la sumatoria de los esfuerzos anteriores. 91

Figura 40: módulo de Young y CET de recubrimiento NiCr 80-20 sobre substrato de acero AISI 304, mediante rociado térmico VPS [96]. 93

Figura 41: representación esquemática típica de esfuerzos residuales en recubrimientos depositados por rociado térmico [9], [54]. 94

Figura 42: definición del parámetro de curvatura en un recubrimiento depositado por rociado térmico [68]. 95

Figura 43: esfuerzos residuales en un par revestimiento substrato, obtenidas mediante el ensayo de indentación interfacial para (a) recubrimientos metálicos NiCr 80-20 sobre substratos de aleación de titanio (Ti-6Al-4V) fabricados por medio de rociado térmico del tipo FS [9]. 98

Figura 44: esfuerzos residuales obtenidas mediante el ensayo de indentación interfacial; a) recubrimientos de $Al2O3$ sobre substrato de acero St 52-3, b) recubrimientos de NiCr 80-20 sobre substrato de acero St 52-3 [9]..... 99

Figura 45: esfuerzos residuales medidas mediante el método de curvatura, para recubrimientos de NiCr 80-20 sobre substrato de acero St 52-3 [9]..... 100

Figura 46: comparación de esfuerzos residuales mediante el método de indentación interfacial y el método de curvatura, para recubrimientos térmicos de NiCr 80-20 depositados mediante el método de rociado térmico VPS [9]. 100

Figura 47: representación esquemática de los esfuerzos residuales medidos por el método de indentación interfacial y el método de curvatura [ref]. 101

Figura 48: esfuerzos residuales en función del espesor para tres distintas rugosidades, con recubrimientos NiCr 80-20 VPS; a) método de indentación interfacial, b) método de curvatura [68]. 103

Figura 49: esfuerzos residuales en función de la rugosidad para tres distintos espesores, con recubrimientos NiCr 80-20 VPS; a) método de indentación interfacial, b) método de curvatura [68] 103

Figura 50: influencia de los esfuerzos residuales medidas medidos en la superficie del substrato sobre la tenacidad interfacial de un recubrimiento de WC-Co por rociado térmico HVOF [67]. 104

Figura 51: tendencia general de la tenacidad interfacial vs esfuerzos residuales en la interfaz, para recubrimientos metálicos y cerámicos depositados por rociado térmico FS y VPS [9], [68]. 105

Figura 52: variación de la adhesión medida por el ensayo TAT en función de los esfuerzos residuales en el recubrimiento obtenidas por el método de curvatura en recubrimientos NiCr 80-20 [68]..... 106

Figura 53: variación de la adhesión medida por el ensayo de corte en función de los esfuerzos residuales en el recubrimiento obtenidas por el método de curvatura (VPS NiCr 80-20) [68] 106

Figura 54: imágenes de la sección transversal de un recubrimiento WC-Co mediante rociado térmico HVOF, para indentaciones Vickers con distintas cargas a) 294.21 N, b) 490.35 N y c) 980.70 N [67]. 110

Figura 55: variación de la tenacidad interfacial de recubrimientos cermet WC-Co HVOF en función de los esfuerzos residuales inducidas inicialmente sobre el substrato [67]..... 111

Figura 56: variación de los esfuerzos residuales (detectadas por difracción de rayos x) en función de la temperatura del substrato (la cual se varió cambiando el enfriamiento de la presión de aire del substrato en la parte posterior). El estudio se

realizó en recubrimientos HVOF WC-12Co, sobre substratos de acero SAE 1045 [72]. 112

Figura 57: influencia del número de pasadas de la pistola HVOF en los esfuerzos residuales de recubrimientos HVOF WC-12Co [72]. 113

Figura 58: influencia de la distancia de rociado sobre los esfuerzos residuales y la dureza del revestimiento HVOF WC-12Co. Los esfuerzos residuales se investigaron mediante difracción de Rayos X. Puntos rojos: corresponde a radiación $FeK\alpha$; puntos verdes: corresponde a radiación $CuK\alpha$ [72]..... 114

Figura 59: influencia de la velocidad de la pistola sobre los esfuerzos residuales y dureza del recubrimiento HVOF WC-12Co. Los esfuerzos residuales se investigaron mediante difracción de Rayos X. Puntos rojos: corresponde a radiación $FeK\alpha$; puntos negros: corresponde a radiación $CuK\alpha$; puntos azules: microdureza HV0,3 [72]. 115

Figura 60: correlación general entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT [9], [52], [56], [68], [101]. 116

Figura 61: correlación general entre ensayo de corte y ensayo TAT [51], [56], [59], [68]. 117

Figura 62: correlaciones entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT, respecto a distintos espesores de recubrimiento [9], [51], [56], [59], [68]..... 118

Figura 63: correlaciones entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT, respecto a distintas rugosidades interfaciales [9], [51], [56], [59], [68]. 119

Figura 64: correlaciones entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT, respecto a recubrimientos cerámicos (Al_2O_3), metálicos (NiCr 80-20) y cermet (WC-12Co) [9], [51], [56], [59], [68].. 120

Figura 65: correlación entre ensayo de corte y TAT, para recubrimientos cerámicos, metálicos y cermet [9], [51], [56], [59], [68]. 122

Figura 66: estimación de ensayos reportados con falla adhesiva, según literatura consultada[9], [51], [56], [59], [68]. 122

La Figura 67, Figura 70 y Figura 71 muestran una selección de datos recopilados de la literatura con los mejores resultados respecto a la relación entre los ensayos. Se hace el alcance de que una correlación es útil para pronosticar el valor de adhesión de un ensayo mediante la ejecución de otro. Se observa que en general las correlaciones no son óptimas, siendo la Figura 68 la única que presenta un R^2 más cercano a uno. No obstante, teniendo en consideración la complejidad de los ensayos y la variabilidad de las mediciones, es una buena base para entender que bajo condiciones específicas existe la posibilidad de encontrar relaciones entre los ensayos, y, además, se pueden utilizar a manera de orientación con los cuidados respectivos. 123

Figura 69: correlación entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT, (a) distintas correlaciones reportadas en la literatura, (b) combinación de las correlaciones de “a” y (c) correlación para recubrimientos cermet HVOF. [método de rociado, espesor µm, M: recubrimiento metálico, C: recubrimiento cerámico] [9], [52], [56], [84]. 124

Figura 70: correlación entre ensayo de corte y ensayo TAT. [rociado, espesor µm, recubrimiento metálico] [51], [56], [68]. 124

Figura 71: correlación entre ensayo de indentación interfacial y ensayo de corte para recubrimientos metálicos NiCr 80-20 VPS, para espesores de recubrimiento entre 110 y 480 µm [68]..... 125

Figura 72: ejemplo de un arreglo para realizar un ensayo de adhesión a la tracción TAT a) mediante rótula; b) mediante suspensión universal de acuerdo con norma ASTM C633-13 [4], [83]..... 126

Figura 73: arreglo para realizar ensayo de adhesión a la tracción TAT [4]. 127

Figura 74: modos de falla en un ensayo de adhesión a la tracción [102]. 128

Figura 75: macrografías de muestras de adhesión a la tracción que muestran fallas comunes en los revestimientos en diferentes substratos; a) alúmina sobre acero estructural, b) alúmina sobre aleación de titanio, c) NiCr 80-20 sobre acero estructural, d) NiCr 80-20 sobre aleación de titanio [84]. 128

Figura 76: presentación bilogarítmica de la longitud de la carga aplicada vs largo de la grieta generada/mitad de la huella de la indentación Vickers. 1) curva de dureza aparente, que es una extrapolación de curva cuando aún no se genera una grieta; 2) curva de carga aplicada vs tamaño de grieta generada [9]..... 131

Figura 77: micrografía de la indentación interfacial utilizando un microindentador que muestra las grietas en la interfaz, para recubrimiento NiCr 80-20 sobre substrato de acero St 52-3 [84]..... 133

Figura 78: influencia del recocido para un para un conjunto recubrimiento substrato. Los esfuerzos residuales fueron obtenidos mediante el método de curvatura, sobre recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) fabricados mediante rociado térmico del tipo VPS. El tratamiento de recocido fue realizado a 800 °C durante aproximadamente una hora [9]. 154

Figura 79: alivio de esfuerzos para recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) sobre substratos de acero inoxidable AISI 304, fabricados por rociado térmico del tipo VPS. Los esfuerzos residuales fueron obtenidos mediante el ensayo de indentación interfacial. El tratamiento térmico de recocido fue realizado a 800 °C [9]. 155

Figura 80: micrografías obtenidas mediante imágenes de electrones retrodispersados, sobre la sección transversal de recubrimientos metálicos de NiCr sobre substrato de acero al carbono fabricados mediante rociado térmico del tipo VPS. a) y c) muestras normales; b) y d) muestras recocidas [9]..... 157

Figura 81: micrografía de recubrimientos Nicr sobre substrato de acero al carbono fabricados mediante rociado térmico VPS y obtenida mediante electrones retro dispersados de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución Hitachi 4800 equipado con espectroscópica de rayos x por energía dispersiva [9]. 158

Figura 82: mapeo utilizando sonda de electrones con micro análisis (Electron Probe Micro Analyser; EMPA) de Fe, Ni y Cr en la interfaz recubrimiento substrato, para recubrimientos NiCr sobre substrato de acero al carbono mediante VPS; Zonas de color rojo = alta concentración en el elemento, negro = baja concentración en el elemento. a) muestras normales, b) muestras recocidas [9]. 159

Figura 83: tenacidad interfacial de recubrimiento Nicr 80-20 fabricado mediante rociado térmico VPS, para muestras normales y recocidas [9]. 160

Figura 84: tenacidad interfacial para recubrimientos metálicos de NiCr 80-20 fabricados mediante rociado térmico del tipo VPS, para muestras normales y recocidas [9]. 162

Figura 85: efecto del espesor de recubrimiento sobre los esfuerzos residuales en la interfaz recubrimiento substrato: a) esfuerzos radiales, b) esfuerzos de corte, c) esfuerzos axiales [71]. 163

Figura 86: parámetros de esfuerzos residuales para recubrimientos fabricados mediante rociado térmico [92]. 163

Figura 87: análisis mediante energía de dispersión de Rayos X para muestras a) originales y b) recocidas [103]. 164

Figura 88: efecto del tratamiento térmico sobre la tenacidad interfacial en la interfaz recubrimiento substrato [54]. 165

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: comparación de métodos de rociado térmico según resultados más frecuentes [7], [9], [10]. 26

Tabla 2: porosidad para distintos métodos de rociado térmico [87] 73

Tabla 3: resultado de los esfuerzos residuales, según la combinación de los CET de substrato y recubrimiento [9]. 90

Tabla 4: coeficientes de expansión térmica aproximados para materiales de interés [9]. 91

Tabla 5: combinaciones para realizar el trabajo de laboratorio 130

Tabla 6: resumen comparativo de interés para los ensayos de corte, indentación interfacial (II) y de adhesión a la tracción (TAT). 137

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Introducción

Con el tiempo se ha podido observar un notable avance tecnológico en las distintas áreas industriales. Respecto a ello, uno de los focos de ingeniería que ha llamado la atención está asociado al área de los materiales, puesto que en su generalidad se presentan como la materia prima para desarrollar las demás ciencias [1]. Una de las áreas de estudio corresponde a la de los recubrimientos de materiales, cuyo objetivo es proteger a un material frente a fenómenos que se pueden presentar en condiciones de trabajo tales como la erosión, la cavitación, la corrosión o para controlar otras propiedades como la conductividad eléctrica o térmica e incluso tan solo para alcanzar un mejor aspecto estético [1].

Fue en 1742, cuando el químico francés P. J. Malouin [2] demostró que la inmersión del acero en zinc fundido proporcionaba un recubrimiento protector contra la corrosión de gran eficacia. Había nacido entonces el principio de la “galvanización en caliente”. Posteriormente gracias a los estudios de Luigi Galvani y Alejandro Volta se iniciaron los procesos electroquímicos de recubrimientos [2] y hoy en día, debido a la creciente demanda de la industria en términos de uso y calidad, se han elaborado variados métodos con el fin de potenciar los recubrimientos de materiales.

Uno de estos métodos corresponde al rociado térmico, mediante el cual materiales fundidos o calentados se proyectan sobre una determinada superficie denominada substrato. La selección del proceso de rociado térmico apropiado está determinada por el material deseado en el recubrimiento, requerimientos de desempeño, sitio de aplicación del revestimiento, tamaño de la pieza y factores económicos. Las técnicas de rociado térmico se dividen según su fuente de calor, las cuales se especifican por combustión, por plasma y por arco eléctrico [3]. Dentro de la primera

clasificación, se encuentra el proceso de combustión de oxígeno de alta velocidad (HVOF), el cual será de interés para este trabajo de memoria.

Los revestimientos fabricados por un proceso de rociado térmico se generan por sucesivas capas de partículas líquidas o semisólidas (millones de partículas por cm^2/s) que se aplanan y solidifican. Esas pequeñas partículas al incidir sobre el substrato se enfrían a velocidades extremadamente altas y se anclan mecánicamente en las irregularidades de la superficie. La estructura típica de revestimientos rociados térmicamente consiste en láminas consolidadas del material rociado, entremezclada con inclusiones de óxidos, microgrietas, partículas no fundidas (sólidas) y porosidad [3].

Por lo tanto, una propiedad del recubrimiento que es importante medir corresponde a la adhesión de los recubrimientos a un substrato, pues es importante que estos se mantengan unidos al substrato durante toda la vida útil de la pieza de trabajo. Para ello, en la actualidad se han elaborado variados métodos que permiten medir adhesión, sin embargo, la mayoría de ellos son costosos, complejos o simplemente no representan las condiciones reales de operación. El más común de ellos corresponde a el ensayo de adhesión de tracción (Traction Adhesion Test, TAT) regido por las normas europeas EN 582 (equivalente a ISO 14916 [4] y las normas estadounidenses ASTM C 633 [5]), no obstante, debido a la poca eficacia de este procedimiento y a su elevada taza de intentos fallidos, se hace necesario incursionar en el área con investigación respecto a los métodos disponibles y a su posible implementación. Para ello, se trabajará en base al estudio de ensayos de adhesión para recubrimientos duros WC-X fabricados mediante rociado térmico del tipo combustión de oxígeno de alta velocidad (HVOF), acudiendo a la literatura científica disponible en la actualidad, con el fin de sintetizar, sistematizar e integrar información relevante, que permita abordar la problemática presentada.

1.2 Definición del Problema

La adhesión es una de las propiedades que influye en el desarrollo de recubrimientos fabricados por rociado térmico. Por lo tanto, es de importancia conocer el nivel de adhesión para una aplicación determinada. Para ello se han elaborado numerosos ensayos encargados de medir adhesión, sin embargo, la mayoría de ellos consumen energía en términos de tiempo, costo y equipo, sumado a que no cumplen con los requisitos necesarios de precisión, confianza y representación del proceso de delaminación real observado en servicio [6]. En dicho contexto el más conocido y utilizado corresponde al de adhesión a la tracción (TAT), no obstante, se ha demostrado que presenta variación de resultados de un laboratorio a otro, incluso, de una muestra a otra dentro de un mismo laboratorio, sumado a que generalmente no representa de manera fidedigna las condiciones reales de servicio [7]. Estas características, sumado a las numerosas sensibilidades del ensayo y la elevada taza de pruebas fallidas hacen que se genere bastante controversia y descontento al respecto.

La situación anterior se evidencia de manera concreta en la empresa Astilleros y Maestranzas de la Armada Valparaíso (ASMAR-Valparaíso), la cual actualmente realiza una actividad de recubrimiento a turbinas hidroeléctricas mediante el proceso de rociado térmico del tipo HVOF, con el fin de aumentar la resistencia al desgaste y hacer frente a los fenómenos de erosión-cavitación y corrosión propios de un estado activo de operación. Sin embargo, el ensayo TAT para medir adhesión en sus recubrimientos no ha sido satisfactorio, debido a la alta tasa de pruebas fallidas, generando así, una inquietud considerable al respecto.

En base a lo anterior, se hace necesario realizar un estudio en base a los ensayos de adhesión ya documentados que permita abordar esta problemática, en vías de implementar una solución satisfactoria.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Evaluar ensayos mecánicos para medir adhesión de recubrimientos duros del tipo WC-X, fabricados por rociado térmico HVOF.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Generar el estado del arte de ensayos mecánicos utilizados para medir la adhesión de recubrimientos del tipo WC-X mediante rociado térmico HVOF.
2. Comparar los ensayos mecánicos de adherencia a la tracción, indentación interfacial y corte, estableciendo sensibilidades y ventajas de cada ensayo.
3. Proponer procedimientos de laboratorio para la implementación de dos ensayos de adhesión que demuestren tener menos sensibilidad a variables externas.

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 Recubrimiento de materiales

Los recubrimientos de materiales surgen de la necesidad de proteger los metales (los que para esta aplicación se denominan substratos) contra factores como la corrosión, la cavitación, o simplemente para generar un conjunto de propiedades diferentes en la superficie, la cual puede tener un fin funcional o estético [2].[8]

Dentro de los procesos de recubrimiento, una de las técnicas desarrolladas corresponde a la de rociado térmico que consiste en la deposición de materiales metálicos o no metálicos en estado fundido o semi-fundido sobre un substrato. La Figura 1 muestra la posición del rociado térmico (thermal spray) en comparación con otros métodos de recubrimiento considerando el espesor típico del recubrimiento y la temperatura del substrato.

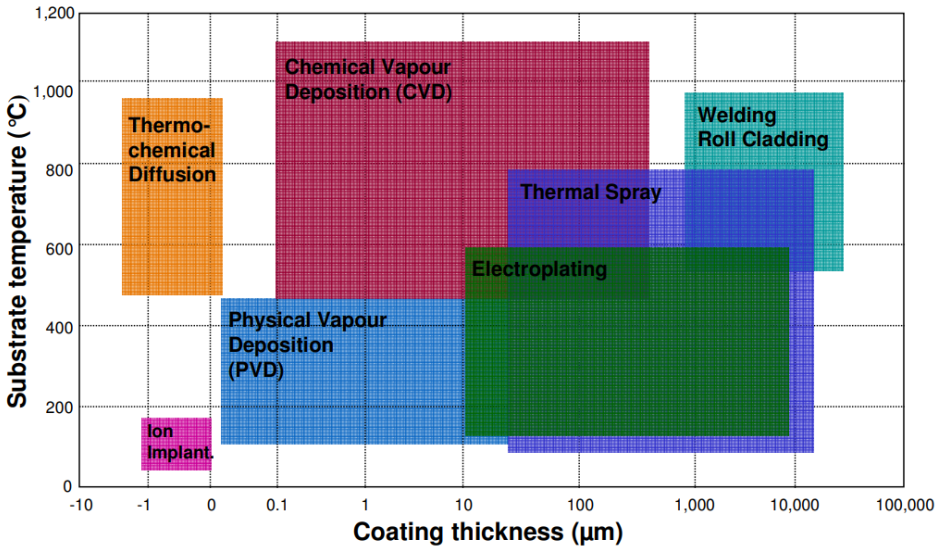


Figura 1: espesores típicos de recubrimiento y temperatura de substrato para diferentes técnicas de recubrimiento de materiales. En el caso de rociado térmico (thermal spray) los espesores típicos varían desde 30 µm a 10 cm [7].

2.2 Técnicas de rociado térmico.

Las técnicas de rociado térmico se agrupan típicamente en tres categorías principales, según se puede observar en la Figura 2: (i) rociado mediante combustión, (ii) rociado por arco eléctrico y (iii) rociado por arco de plasma. Dentro de los procesos de rociado térmico por combustión se encuentran los subprocesos de “rociado por llama (Flame Spray (FS))”, “combustión de oxígeno de alta velocidad (High-Velocity Oxyfuel (HVOF))” y “pistola de detonación (Detonation Gun (DG))”, mientras que en los procesos por plasma se encuentran sus dos divisiones principales de plasma atmosférico (APS) y plasma al vacío (VPS), y, por último, el proceso por arco eléctrico (Electric Arc Spray (EAS)) [7].

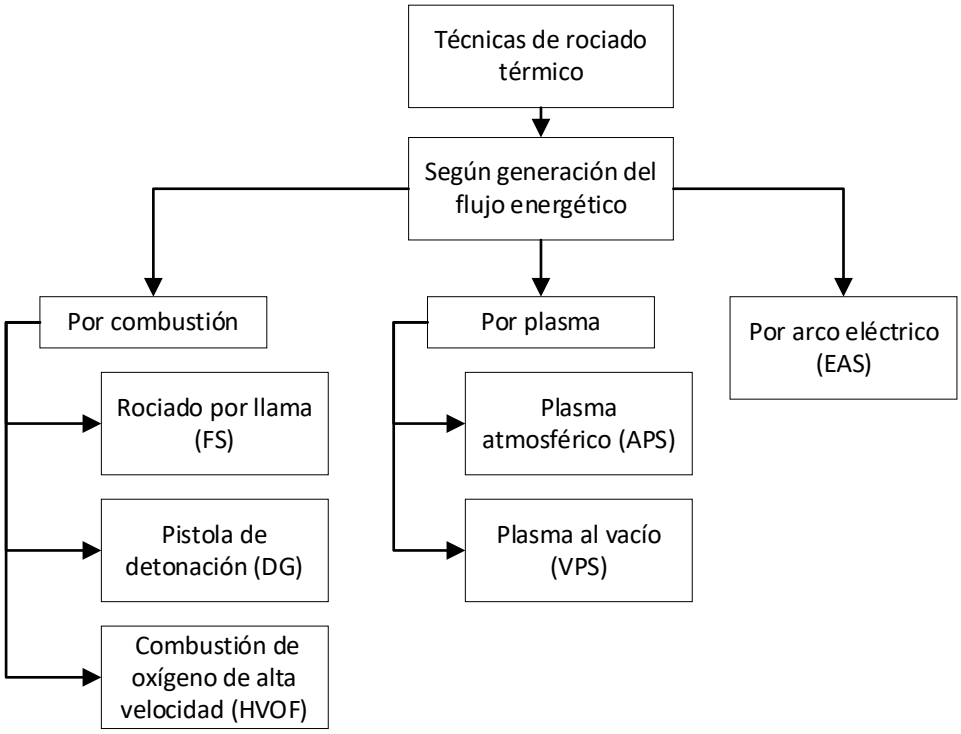


Figura 2: técnicas de rociado térmico principales. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 1 muestra una comparación de características de importancia en la deposición de recubrimientos de acuerdo con los métodos de rociado térmico descritos. Se observa que el método HVOF en conjunto con el VPS generan

recubrimientos con elevada adhesión, lo cual se respalda por sus bajos contenidos de óxido y porosidad.

Tabla 1: comparación de métodos de rociado térmico según resultados más frecuentes [7], [9], [10].

	FS	HVOF	DG	EAS	APS	VPS
Temperatura del chorro, K	3500	5500	5500	>25000	>15000	>12000
Velocidad del chorro, m/s	50-100	500-1200	>1000	50-100	300-1000	200-600
Temperatura de la partícula (máx), °C	2500	3300	N/A	>3800	>3800	>3800
Velocidad de la partícula, m/s	50-100	200-1000	N/A	50-100	200-800	200-600
Porosidad, %	10-15	<5	<5	5-20	5-10	<5
Adhesión, MPa	7-18	>68	82	10-40	<68	>68
Óxidos	Alto	Moderado -bajo	Bajo	Moderado -alto	Moderado-alto	No posee

El enfoque de la investigación está basado en recubrimientos mediante rociado térmico del tipo HVOF, sin embargo, con el fin de contribuir a la evaluación de los ensayos de adhesión, se incluyen los métodos de rociado térmico por plasma al vacío (VPS) y por llama (FS).

2.2.1 Combustión de Oxígeno de Alta Velocidad (HVOF).

El proceso HVOF posee como fuente energética la combustión entre un combustible (generalmente keroseno) y oxígeno, produciendo una reacción química que libera calor. Los gases generados poseen una temperatura y presión extremadamente altas y salen expulsados a través de una boquilla a velocidades supersónicas. Los polvos de recubrimiento son alimentados a la pistola mediante un gas de transporte (el cual debe tener la característica de ser inerte, como por ejemplo argón o

nitrógeno), para de esta manera colisionar con la corriente de gas de alta velocidad alcanzando el estado de fusión total o parcial en dirección a la superficie a cubrir.

La Figura 3 presenta un esquema típico de una pistola para rociado térmico HVOF, la cual incluye un sistema de refrigeración mediante flujo de agua continuo, en respuesta a la gran entalpía del proceso (aportes de calor de hasta 1 GJ). Durante el rociado, se mezcla el combustible y oxígeno en la “cámara de combustión”, generando el flujo energético que entra luego en contacto con los polvos alimentados.

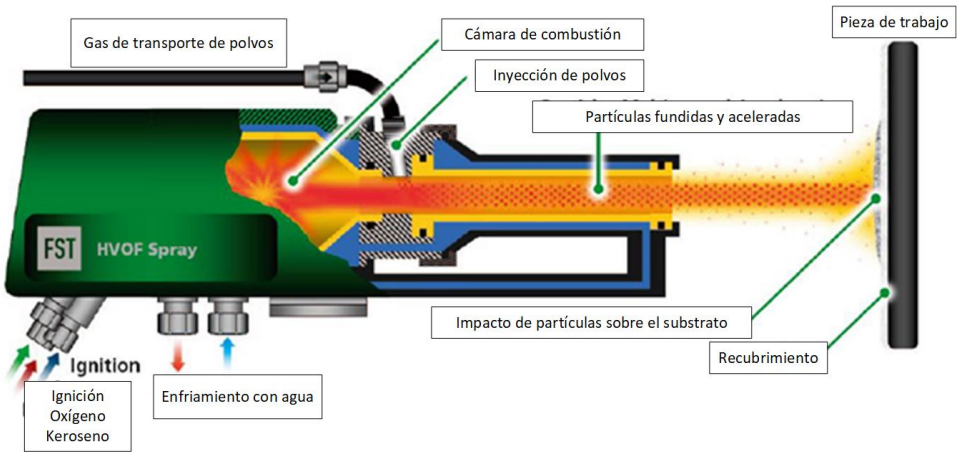


Figura 3: esquema proceso de rociado térmico de alta velocidad con oxígeno [11]

La alta velocidad del gas generada por HVOF, más alta que en rociado de llama FS o VPS, y bajas temperaturas de partículas (menor a VPS) genera recubrimientos densos con bajo contenido de óxido y elevada adhesión (generalmente mayor a 68 MPa) al substrato [12].

2.2.2 Plasma al vacío (VPS).

El proceso VPS posee como fuente energética un gas de plasma a alta temperatura, el cual logra la ionización mediante el contacto con un arco eléctrico de corriente continua. La gran velocidad del plasma se genera por la expansión del gas al ser bruscamente calentado cuando interactúa con el arco eléctrico. El consumible de

polvo se alimenta dentro y alrededor del chorro de plasma, el cual se fusiona total o parcialmente y es expulsado a velocidades elevadas contra la pieza de trabajo. La Figura 4 presenta un esquema típico de una pistola para rociado térmico por plasma.

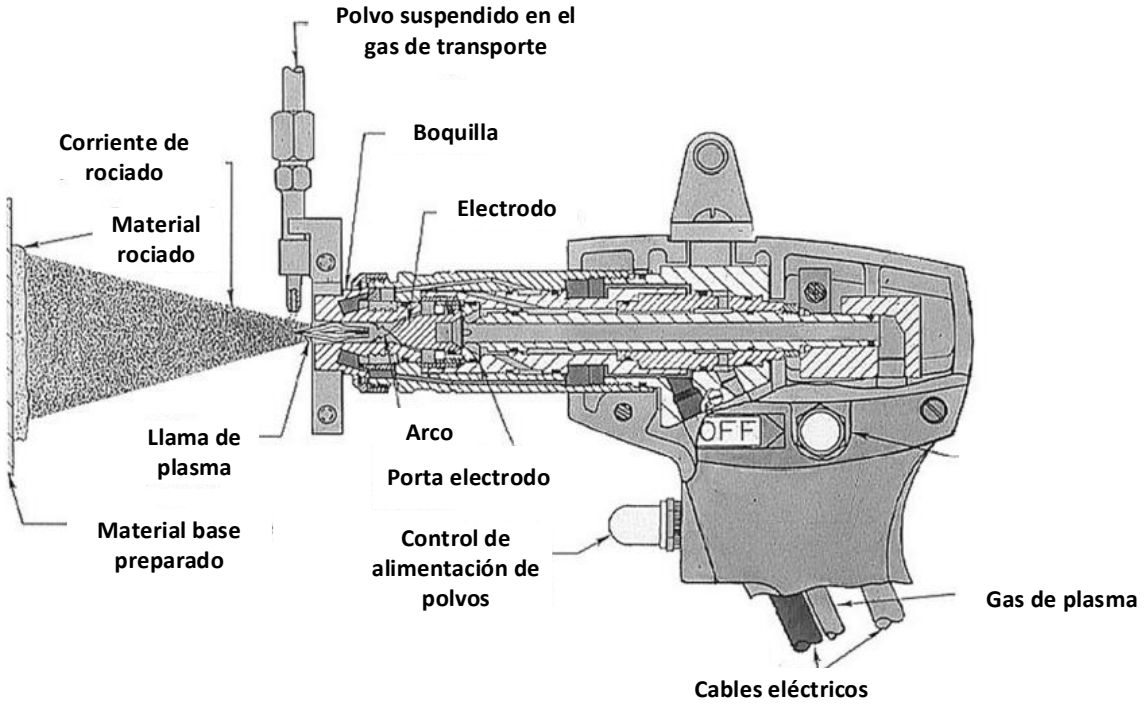


Figura 4: sección transversal de una pistola de rociado térmico por plasma [7].

La particularidad del rociado térmico por plasma al vacío radica en que la deposición del recubrimiento se realiza dentro de una cámara de vacío (~10 kPa), siendo el argón el gas más común para generar plasmas y es el componente principal de muchas mezclas de gases de plasma [13]. El vacío se genera con la finalidad principal de evitar que las partículas en vuelo reaccionen con el oxígeno. Esto es muy beneficioso, pues como se indica en [14] el óxido a lo largo del límite de partículas socava las propiedades mecánicas del recubrimiento.

2.2.3 Rociado por llama (FS).

El proceso FS posee como fuente energética la reacción química de combustión entre un gas combustible (acetileno (más común), propileno, propano, hidrógeno) y

el oxígeno. Los polvos, alambres o varillas se introducen axialmente a través de la parte posterior de la boquilla. Al entrar en contacto con la llama de la combustión, los materiales de alimentación se funden y las partículas/gotitas se aceleran hacia la superficie del substrato mediante el flujo de gas en expansión y los chorros de aire. La Figura 5 presenta un esquema típico de un soplete para rociado con llama.

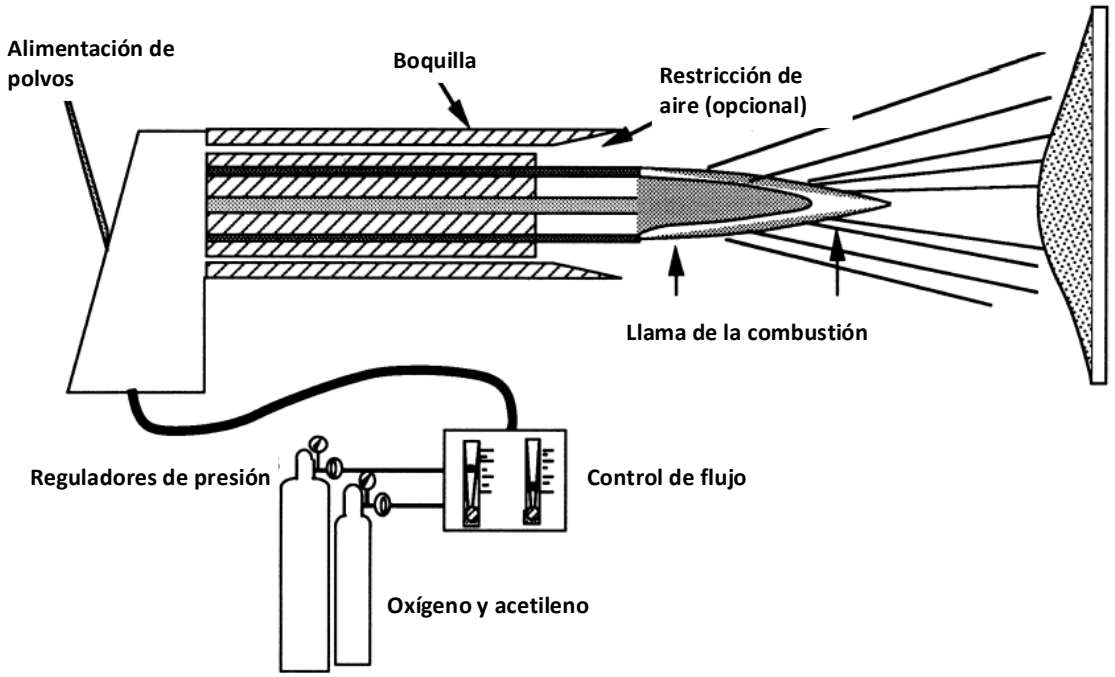


Figura 5: esquema de rociado de polvo por llama [7].

El método de rociado térmico FS se caracteriza por su bajo costo y facilidad de aplicación, sin embargo, a cambio genera bajas velocidades y temperaturas de partículas, por lo cual en aplicaciones que no requieran de elevada exigencia suele ser ocupado con frecuencia.

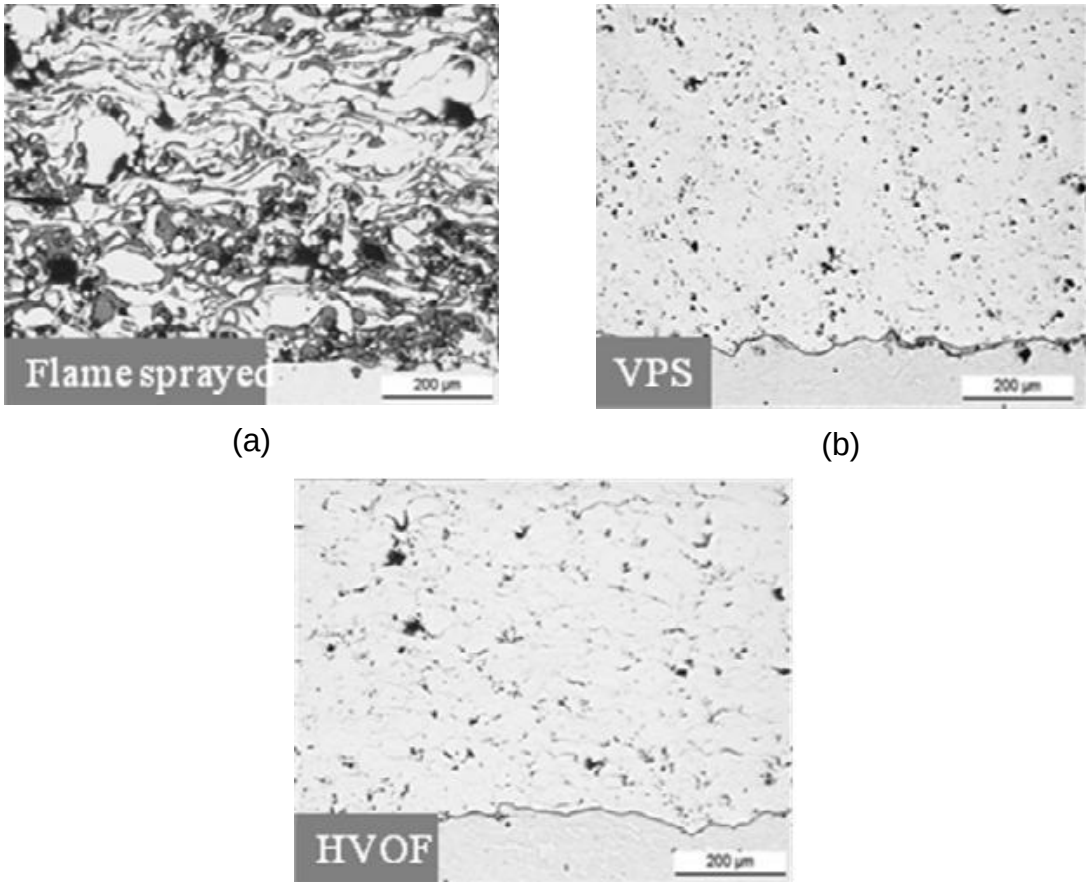
Estas tres técnicas de rociado térmico descritas tienen cada una sus particularidades. El rociado por llama es la más deficiente de las tres en términos de calidad de recubrimientos, pues como se observa en la Tabla 1, estos poseen elevada porosidad y alto nivel de óxidos, sin embargo, se incluye en el análisis

porque es un buen indicador para entender la deficiencia que presentan los ensayos de adhesión basados en adhesivos, tal como se explica en la sección 4.3.

Por otro lado, el rociado por plasma al vacío es un método de rociado térmico similar e incluso mejor al rociado térmico del tipo HVOF en términos de calidad de recubrimiento. Respecto a los recubrimientos cermet, estos han sido producidos tradicionalmente mediante el uso de la tecnología HVOF tal como se indica en [15], sin embargo, se han reportado diferentes resultados de investigación que comprueban la fabricación de recubrimientos cermets por proyección de plasma tal como se indica en [16]–[20]. La principal característica de los recubrimientos mediante el proceso VPS radica en niveles más bajos de porosidad y óxidos arrastrados en su interior, como es de esperar debido a las altas temperaturas y velocidades de las partículas y a la ausencia de un ambiente oxidante [19]. Por su parte, en el rociado térmico HVOF, la alta velocidad y menor temperatura de las partículas minimiza la propensión a la oxidación inducida por el procesamiento, mientras que el alto grado de aplanamiento tras el impacto ayuda simultáneamente a mejorar la densidad del recubrimiento [21]. Respecto a la adhesión de los recubrimientos producidos por ambos métodos, la Tabla 1 muestra que poseen características similares. En [15] se demostró que el método VPS podría producir un recubrimiento cermet en condiciones de depósito que es casi 4 veces más resistente al desgaste deslizante contra una contraparte de alúmina que los recubrimientos obtenidos por deposición HVOF, sin embargo, en comparación con otros métodos como APS, FS o EAS, son estos dos los que más se asimilan en propiedades mecánicas [14]. No obstante, una de las razones por las cuales se utiliza con menos frecuencia el rociado VPS es que su costo es aproximadamente el doble del proceso HVOF y que se tiene una restricción de espacio por la cámara de vacío utilizada [14].

A manera de orientación general, la Figura 6 muestra que un recubrimiento con la misma composición química y depositado sobre el mismo substrato, presenta una morfología diferente dependiendo del método de rociado térmico con el que fue fabricado. Para el caso de rociado de llama (FS) se observa gran cantidad de

porosidad (regiones negras) y de óxidos (regiones grises) presentes, notándose una disminución para los recubrimientos fabricados por los procesos VPS y HVOF.



(a) (b) (c)

Figura 6: microestructura de recubrimiento de NiCr 80-20 sobre substrato de acero, fabricado por distintos métodos de rociado térmico: (a) rociado de llama FS, (b) plasma al vacío VPS y (c) combustión de oxígeno de alta velocidad HVOF. Se observa que el rociado de llama genera recubrimientos con mayor porosidad (regiones negras) y cantidad de óxidos (regiones grises) [9].

2.3 Recubrimientos cermet

Los recubrimientos depositados por rociado térmico en general pueden dividirse en tres tipos; metálicos, cerámicos y la mezcla de estos (cermet). Los recubrimientos metálicos exhiben como característica principal una mayor ductilidad y tenacidad, mientras que los cerámicos se distinguen por su elevada dureza. Al realizar una combinación de ambos, se obtienen los recubrimientos cermet con una gran dureza

y tenacidad, en dónde la cerámica es la fase de refuerzo y el metal la fase aglutinante. Los carburos de titanio, molibdeno, tungsteno, tántalo, niobio y vanadio, nitruros y óxidos se utilizan como fases cerámicas, mientras que como aglutinante metálico se usan comúnmente aleaciones de molibdeno, cobalto y níquel [22]. Los recubrimientos cermet tienen características ventajosas, como alta dureza, resistencia al desgaste por abrasión, resistencia a la corrosión-erosión y resistencia a la deformación contra altas temperaturas, por lo que, se usan comúnmente para aplicaciones de conformado y corte, rodamientos, boquillas para lodos abrasivos y recubrimientos resistivos a la corrosión-erosión [23]. Los recubrimientos de carburos de cromo y tungsteno se adoptan normalmente para mejorar el desgaste por deslizamiento, la resistencia erosiva y a la corrosión en caliente entre los que destacan el WC/Co y WC/Co/Cr [24], mientras que los recubrimientos de Cr-C, Ni-Cr se utilizan donde se requiere una excelente resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y al desgaste [25].

De los métodos de rociado térmico mencionados en la sección 2.2, los que se utilizan con frecuencia para depositar este tipo de revestimientos, corresponden a HVOF, pulverización por plasma y DG [23].

2.4 Propiedades del recubrimiento

La mayoría de las veces, las propiedades del recubrimiento están influenciadas significativamente por las variables operacionales, sin embargo, la obtención de un modelo completo o análisis analítico del proceso de rociado térmico es demasiado difícil para ser práctico debido a las complejas reacciones químicas y termodinámicas. Sin embargo, es posible estudiar las características básicas que se generan como resultado del rociado térmico y que pueden arrojar información del proceso realizado. Dentro de estas variables podemos encontrar la porosidad, la dureza, la taza de desgaste y la adhesión del recubrimiento [7].

Respecto a la dureza, esta generalmente se mide en dureza Vickers tomando varios datos en la superficie y en la sección transversal del sistema recubrimiento/ substrato. Dicho procedimiento no es complejo de realizar, debido a que es más común contar con laboratorios que tengan esta instrumentación. Algo similar ocurre con la tasa de desgaste y la porosidad. La primera se puede medir mediante un tribómetro, mientras que la segunda se puede obtener con microscopios electrónicos de barrido, los que concluyen en la generación de imágenes que pueden ser procesadas por algún software de análisis como por ejemplo Image J [7].

Sin embargo, realizar ensayos para medir adhesión en un sistema recubrimiento/substrato es más complejo, debido a que influyen factores variados como cohesión, espesor, composición del recubrimiento y otros asociados al substrato por lo que incluso hoy en día se busca ampliamente avanzar en dicho ámbito.

2.5 Adhesión en un conjunto recubrimiento substrato

El parámetro de la adhesión es uno de los parámetros más importantes que influye en el desarrollo de recubrimientos por rociado térmico, debido a que es necesario que este último se mantenga adherido al substrato durante toda la vida útil de la pieza de trabajo. En consecuencia, es primordial conocer el nivel de adhesión para una aplicación determinada.

2.5.1 Mecanismos de Adhesión

Es importante explicar que el fenómeno de la adhesión se produce mediante el impacto de las partículas sobre el substrato. Estas partículas dependiendo de la temperatura del proceso y de la materia prima del polvo, pueden impactar en

condición sólida, parcialmente fundida o fundida. Como resultado se puede llegar a obtener una unión por mecanismos metalúrgicos y/o mecánicos. Se habla del primer caso cuando existe difusión de elementos entre el recubrimiento y el substrato, no obstante, para que esto ocurra se necesita de una elevada temperatura en la superficie a recubrir, la cual se puede alcanzar dependiendo del proceso utilizado [7]. Respecto al segundo caso, el mecanismo de adherencia al substrato generado corresponde al anclaje mecánico. Como consecuencia del proceso de solidificación de las partículas, se produce una contracción de éstas la cual en conjunto a la rugosidad del substrato 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 [7]. El anclaje mecánico se puede examinar en la Figura 7, dónde se observa cómo las gotas (1) se amoldan a la superficie rugosa (2), y mientras la temperatura disminuye, éstas se contraen al solidificar y se adhieren al substrato (3). Luego, al transcurrir el proceso, se van generando sucesivas capas de depósitos (4) mediante unión metalúrgica. El objetivo se enfoca en lograr un adecuado comportamiento frente a la delaminación, cuya característica de falla está relacionada con la separación de las capas del recubrimiento generado producto de la exposición a un esfuerzo determinado [7].

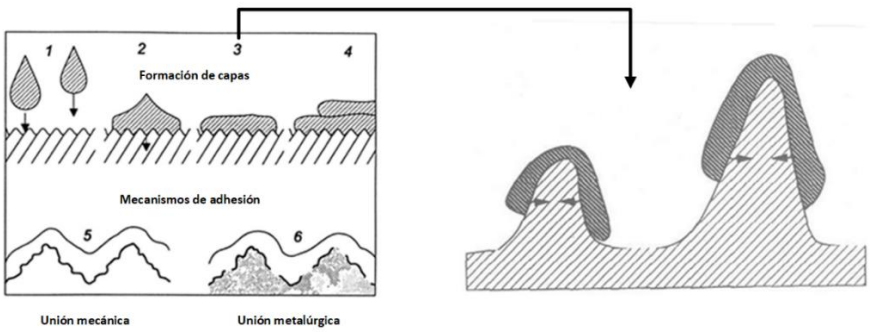


Figura 7: mecanismo de adhesión por anclaje mecánico que ocurre en el proceso de rociado por plasma [27].

Respecto a los índices de adhesión, un anclaje mecánico es más débil que un anclaje metalúrgico. Ejemplo de ello son los recubrimientos láser (anclaje metalúrgico) en los que una pequeña parte de la superficie del substrato se funde y mezcla con el material del revestimiento. Debido a esto, al realizar un ensayo de

adhesión TAT, se pueden lograr deformaciones del 15% sin presentar delaminación, mientras que para el mismo recubrimiento depositado mediante HVOF, la delaminación se comienza a producir a valores de entre 0.8% a 1.8% de deformación [28].

2.5.2 Ensayos de Adhesión

Existe una variedad de ensayos para la determinación de la fuerza de adhesión en recubrimientos fabricados por rociado térmico, que se pueden clasificar principalmente en métodos de prueba basados en adhesivos [4], [11], [12], [29]–[31], y métodos de prueba sin adhesivo [30], [32]–[37]. La mayoría de ellos no cumplen con los requisitos necesarios de precisión, confianza y representación del proceso de delaminación real observado en servicio. Entre estos enfoques de prueba utilizados actualmente, el ensayo de adherencia a la tracción (TAT) [4] es el más utilizado debido principalmente 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/substrato excede la fuerza de este adhesivo (En general 70-90 MPa) sumado a que presenta otros variados inconvenientes.

Respecto a los ensayos basados en adhesivos los más utilizados son la prueba de adhesión a la tracción (TAT) según ASTM C633 [5] o BS EN ISO 14916 [4] o versiones modificadas de ASTM C633 [30], la prueba de Adhesión Portátil (PAT) basada en ASTM D4541 [38] o ISO 4624 [39] y la prueba de Doble Viga en Voladizo (DCB), según ASTM D3807 [40]. Estos ensayos se basan en la unión de una pieza de prueba con un recubrimiento ya depositado en su respectivo substrato utilizando para ello un adhesivo (resina) que funciona como un “pegamento” entre ambas partes. Una vez realizada la unión, se exige mediante un esfuerzo externo el nuevo montaje creado, esperando en su forma ideal que la acción de la fuerza aplicada termine por desprender el recubrimiento del substrato inicial. Esquemas explicativos de esta situación se observan en la Figura 8, en los subíndices a, b, c, d y e.

Por otro lado, algunos ensayos relevantes que prescinden de la utilización de adhesivos son la prueba de rayado según ASTM C1624 [41], la prueba de indentación interfacial según BS ISO 19207 [34], la prueba de pelado (Peel Test) según ASTM D3167 [42] y ASTM D903 [43], la prueba de barra de unión [40], la prueba ASTM E8 modificada [30], [35] o ASTM C633 modificada [32], [33], la prueba de adherencia por choque láser (LASAT) [44], la prueba de desprendimiento de pasador de collar modificado, basado en Sharivker (1967) [36], Lyaschenko [37] y ASTM C633 [5] (Figura 8) y la prueba de ensayo de corte según EN 15340 [45] (ver Figura 12). Estos ensayos prescinden de cualquier tipo de adhesivo, de modo que, para lograr el desprendimiento de un recubrimiento a ensayar, se debe recurrir a diversos métodos, cómo los que se listan a continuación:

(i) Prueba de rayado: Se aplica una carga sobre un indentador pequeño a manera de “aguja”, con el fin de ir desprendiendo mediante contacto mecánico parte del recubrimiento, a medida que la pieza (unión substrato recubrimiento) avanza respecto al punto de origen. La Figura 8 (f) representa un esquema de lo descrito.

(ii) Prueba de indentación interfacial: como su nombre lo indica, se realiza una indentación (tipo Vickers) en la interfase recubrimiento-substrato, con el fin de producir una grieta que pueda relacionarse con el nivel de adhesión (Figura 8 (g)).

(iii) Prueba de pelado: para este caso, se utiliza una lámina de apoyo para generar dos substratos unidos con un adhesivo, de los cuales uno es sometido a una fuerza de tracción mediante la acción de un “mandril”, con el fin de generar la fisura del recubrimiento (Figura 8(h)).

(iv) Prueba de barra de unión: este método hace alusión a la unión de 2 barras mediante la deposición de un recubrimiento, tal como se observa en la Figura 8(i). Una vez realizada la unión, se separan las barras de prueba (substratos) mediante la acción de una fuerza externa, promoviendo la fractura del recubrimiento que las une.

(v) Prueba ASTM E8 modificada: Este método busca la unión de un substrato con un recubrimiento en dónde ambos tengan una morfología que les permita ser traccionados, con el fin de nuevamente buscar la ruptura de la unión en la interfase (Figura 8(j), Figura 8(k) y Figura 8(l)).

(vi) Prueba de adherencia por choque láser: Este ensayo involucra la propagación de ondas de choque bidimensionales, en dónde se debe medir el diámetro de la fisura interfacial al implementar un conjunto de choques láser con densidades de potencia láser aumentadas (Figura 8(m)).

(vii) Prueba de desprendimiento de pasador de collar modificado: El presente ensayo busca en todas sus modificaciones generar dos substratos que compartan un mismo revestimiento, y cuyas morfologías les permitan ser movidos mediante la acción de una fuerza externa en direcciones opuestas (Figura 9).

(viii) Prueba de ensayo de corte: En este ensayo, el objetivo es desprender el recubrimiento depositado en un substrato, por medio de un esfuerzo de corte producto del contacto mecánico con una placa de acero (Figura 12).

También es preciso mencionar que según los ensayos desarrollados se pueden encontrar 3 tipos de rupturas al momento de aplicar un ensayo de adhesión. Existe un caso ideal, en el cual la grieta nuclea y se expande por la interfaz, generando una separación “limpia”, en cuyo lugar se concluye que las fuerzas de cohesión del recubrimiento son mayores que la fuerza de adhesión con el substrato. Sumado a este caso ideal, se agrega un modo mixto de ruptura entre interfase y recubrimiento en dónde las fuerzas cohesivas toman valores similares a las de adhesión y un último modo en dónde la falla ocurre directamente en el recubrimiento, concluyendo así que las fuerzas cohesivas de éste son inferiores a las fuerzas de adhesión presentes entre el recubrimiento y el substrato [1], [46]–[48].

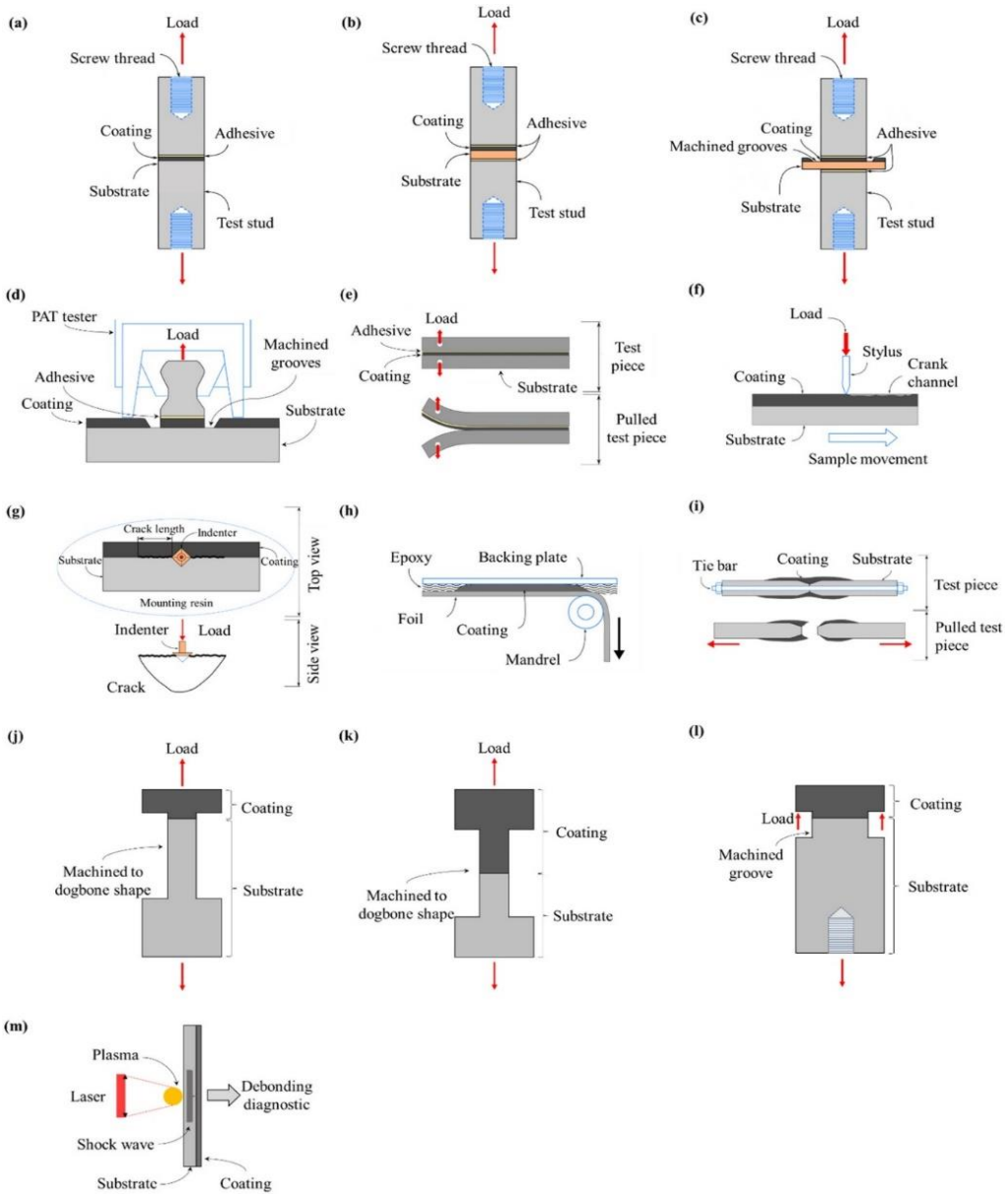


Figura 8: ensayos de Adhesión; (a) TAT según ASTM C633 [5], (b) muestra ASTM C633 modificada para substrato de barra redonda que tiene un diámetro similar al del perno de prueba [29], (c) muestra ASTM C633 modificada para substrato cuadrado o substrato de barra redonda con un diámetro mayor que el perno de prueba [6], (d) PAT según ASTM D4541 [38], (e) Prueba de viga voladiza doble [31], (f) Prueba de rayado según ASTM C1624 [41], (g) Prueba de indentación interfacial según BS ISO 19207 [34], (h) Prueba de pelado según ASTM D3167 [42] y ASTM D903 [43], (i) Prueba de barra de unión [40], (j) ASTM E8 modificada [30], (k) ASTM E8 modificada [35], (l) ASTM C633 modificada sin adhesivo [32], [33], (m) Prueba de adhesión por choque láser (LASAT) [44].

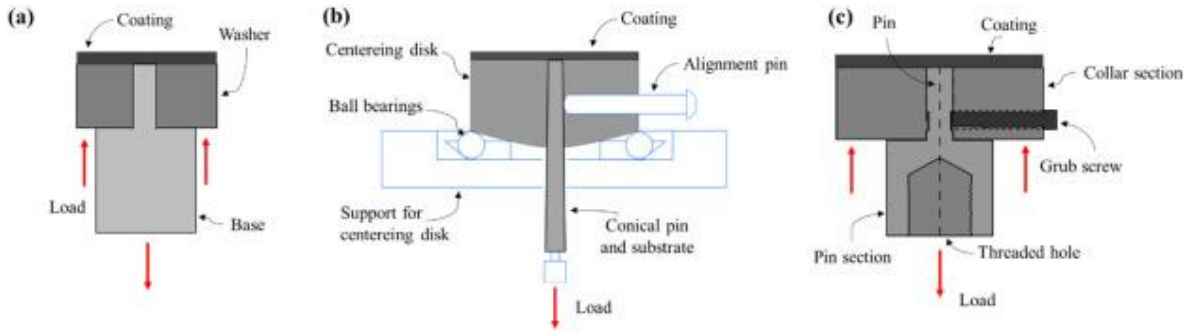


Figura 9: muestras de ensayo de adhesión sin adhesivo propuestas por: (a) Sharivker [36], (b) Lyashenko et al. [37]; (c) un diseño híbrido (Prototipo) desarrollado por TWI Ltd.[49], que es una mezcla de Sharivker [36], Lyashenko et al. [37] y ASTM C633 [5].

2.5.3 Comparación de los ensayos de adhesión con adhesivo y sin adhesivo

Con respecto a los ensayos de adhesión basados en adhesivos, estos son susceptibles a problemas, tales como curado inadecuado, degradación, penetración del adhesivo en el recubrimiento, falla de modo mixto, problema de desalineación, resistencia limitada del adhesivo, entre otros. Lo anterior, dificulta la determinación de la resistencia de adhesión y en consecuencia no presentan un estándar idóneo para la obtención de resultados. De igual manera, estos métodos generalmente no representan de manera fidedigna las condiciones de servicio [49].

Los ensayos de adhesión sin adhesivo existentes también tienen limitaciones. La prueba de rayado es utilizada especialmente para la evaluación de recubrimientos muy finos (≤30 μm) [41]. Por otro lado, el ensayo de indentación Interfacial [34] requiere una preparación (set-up) compleja y un mínimo recubrimiento de rugosidad superficial de 4-8 μm, lo que limita la aplicabilidad de la prueba. Además, la identificación de la grieta generada al momento de realizar la indentación puede resultar difícil debido al reducido tamaño de esta, obstaculizando el estudio de la extensión de la grieta. Respecto al ensayo de pelado (Peel Test), el principal problema [42], [43] es la disponibilidad limitada de láminas adecuadas restringiendo su alcance para probar combinaciones de recubrimiento substrato. También se plantea la cuestión de si el recubrimiento depositado sobre la lámina de prueba es representativo de un recubrimiento real, debido a factores como la conductividad

térmica [44]. En cuanto a la prueba de la barra de unión, un problema importante es la falla de modo mixto debido a la naturaleza de la disposición de la pieza de prueba [44]. Siguiendo con el análisis, la prueba de adhesión por choque láser (LASAT), se menciona que es un método prometedor para medir la fuerza de adhesión, sin embargo, se encuentra limitado por el requerimiento de costosos equipos de interferómetro láser pulsado y láser de velocidad [44].

En relación con los métodos sin adhesivo, tales como ASTM E8 modificado [30], [35], y ASTM C633 [32], [33], modificado para medir la verdadera fuerza de adhesión, se menciona que estos métodos requieren un recubrimiento muy grueso (~ 5 mm) y mecanizado posterior a la deposición para obtener las dimensiones deseadas; lo cual consume mucho tiempo y presenta un mayor costo. Más aún, los recubrimientos más gruesos inducen esfuerzos residuales más altas las cuales causan una menor adhesión al substrato, lo que puede resultar en grietas o delaminación de la interfaz [50]. Además, el mecanizado posterior a la deposición de las muestras de ensayo puede introducir defectos en el recubrimiento y/o en la interfaz revestimiento/substrato, especialmente para los materiales que son más difíciles de mecanizar, como por ejemplo las aleaciones de titanio. Además, debido al espesor significativo del recubrimiento requerido para realizar la prueba, los resultados pueden no ser representativos del recubrimiento en aplicación, el cual podría ser significativamente más delgado [49].

Respecto al ensayo de desprendimiento de pasador de collar modificado, basado en Sharivker (1967) [36], Lyaschenko [37] y ASTM C633 [5], este ensayo fue diseñado para permitir la medición de la fuerza de adhesión de recubrimientos de alta resistencia como CS Ti-64, donde la fuerza de adhesión es superior a 70-90 MPa y, por lo tanto, los métodos de prueba convencionales basados en adhesivos (por ejemplo, ASTM C633 [5] e ISO 14916 [4]) no son adecuados para medir la fuerza de adhesión. En esta prueba, se coloca un “alfiler” en el “collar” de manera que las dos superficies queden a tope para luego recubrir ambas. Posteriormente se aplica una carga al pasador hasta que este se retira, lo que produce que el

recubrimiento se desprenda del área de la cabeza del pasador. La fuerza de adhesión se puede calcular a partir de la carga necesaria para retirar el pasador.

Los métodos de Sharivker y Lyaschenko no alcanzaron un uso generalizado, probablemente debido al diseño complejo y/o su aplicación posterior a la prueba de revestimientos menos desafiantes. Respecto al diseño híbrido de los dos prototipos anteriores y gracias a la actual tecnología, se pudo elaborar un análisis de elementos finitos para cuantificar el estado de esfuerzo en la configuración de la prueba para el prototipo híbrido. Los resultados revelaron una falta de uniformidad en la distribución del esfuerzo en la interfaz alfiler/recubrimiento sumado a una concentración de esfuerzo muy alto en la unión collar-alfiler-recubrimiento, creando una muesca durante la separación del alfiler y el collar mientras ocurría la extracción, conduciendo así a una falla prematura [49]. Esto resultó en que los valores medidos no fueran representativos de la verdadera fuerza de adhesión del recubrimiento, lo cual se acentúa en recubrimientos delgados. Debido a que esta condición es propia del modelo base, se concluye que de igual manera los prototipos de Sharivker y Lyaschenko se ven afectos a esta circunstancia desfavorable.

En relación con el ensayo de corte, éste describe de una mejor manera el modo de carga resultante de una situación real. Además, permite una rápida determinación de la adherencia/cohesión de un recubrimiento sobre el substrato sin necesidad de utilizar un adhesivo, lo cual en primera instancia lo propone como una opción viable a considerar [51].

2.5.4 Ensayos de adhesión de tracción (TAT), Indentación interfacial y de corte

En base al estudio de los ensayos descritos en las secciones anteriores y considerando el potencial de uso de cada uno de ellos, es que se analizarán en profundidad tres de ellos:

(i) ensayo de adhesión de tracción (TAT) debido a que representa el ensayo estándar utilizado con más frecuencia en la industria y porque existe una variada

controversia producto de sus múltiples sensibilidades lo convierte para efectos de esta investigación como la opción a mejorar.

(ii) ensayo de indentación Interfacial, en base a su fácil ejecución en laboratorio y a su sencilla implementación considerando una buena preparación de muestras. Dicha elección, tiene cómo respaldo múltiples opiniones obtenidas de literatura científica que lo postulan como un ensayo viable a desarrollar, dónde se destacan el trabajo realizado por Lesage *et al*. quienes postularon [52] que la resistencia a la propagación de la grieta en la interfaz puede caracterizarse por un parámetro de resistencia a la fractura y dado que este parámetro está relacionado únicamente con la unión a través de la interfaz, ciertamente es una medida de adhesión más fundamental que la resistencia de la unión, que 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 señalaron [53] que este método ha recibido un mayor desarrollo en particular por su interpretación en términos de la tenacidad aparente de la interfaz. Nusair Khan y Chicot agregaron [54] que esta prueba se utiliza ahora a menudo como alternativa a otras pruebas. Respecto a la obtención de una "tenacidad interfacial aparente", Démarécaux *et al.* [53] propusieron un método analítico que tiene en cuenta el substrato y las propiedades mecánicas del recubrimiento, caracterizando de manera fiable el comportamiento global del sistema generado por ambos. Dicho modelo fue confirmado recientemente por Liu *et al*. [55]. Marot y Lesage [56] encontraron una buena concordancia (desviación máxima de 8%) entre las simulaciones de elementos finitos y el modelo analítico postulado.

(iii) ensayo de corte o cizallamiento, el cual según análisis previos defiende una opción viable en cuánto al buen resultado de su aplicación. En relación con ello, Nova Swiss [57] señaló que "este ensayo caracteriza de forma fiable el modo de fallo de los revestimientos rociados térmicamente y es sencillo y rápido, ya que no requiere el uso de un agente adhesivo ni el curado a temperatura". Por otro lado, Siegmann y Dvorak comentaron [51] que este nuevo método de prueba de corte requiere poco esfuerzo en la producción de las muestras, así como en la

preparación y realización de la prueba, sin embargo, produce resultados reproducibles e interpretables. Los mismos autores, señalaron que las mediciones de desplazamiento de carga obtenidas del ensayo brindan información importante sobre el agrietamiento, delaminación, ruptura y otras propiedades de adhesión o cohesión del recubrimiento. Siegmann y Dvorak [37] establecieron que en comparación con el ensayo de adherencia por tracción convencional (TAT), el nuevo ensayo de corte propuesto proporciona más información sobre la resistencia a las cargas mecánicas aplicadas como por ejemplo desgaste por compresión, cizallamiento, rodadura o desgaste abrasivo como en aplicaciones reales. En la misma arista de investigación, Grützner *et al*. comentaron [58] que se pudo demostrar la fiabilidad y también una buena transferibilidad de los resultados de la medición. Siegmann *et al*. agregaron [51] que estos resultados prometedores recomiendan el ensayo de corte como alternativa para determinar la resistencia a la carga de los recubrimientos rociados térmicamente y expresaron que este tipo de prueba cumple los requisitos para convertirse en estándar. Por otro lado, Kasparová *et al*. declararon [59] que el ensayo de corte utilizada para la evaluación de la resistencia al corte de los recubrimientos rociados térmicamente es un método conveniente para una investigación rápida, fácil y objetiva de uno de los parámetros del recubrimiento que se relaciona con las propiedades de resistencia del recubrimiento y la vida útil.

2.5.4.1 Ensayo de adhesión de tracción (TAT).

Es el ensayo estándar y más utilizado para medir la adhesión de recubrimientos. Las normas utilizadas para llevar a cabo este ensayo son la norma europea EN 582 (equivalente a ISO 14916 [4] y la norma estadounidense ASTM C 633 [5]. Este método comprende básicamente los siguientes pasos:

(1) Un cilindro de geometría normalizada se recubre en una de sus caras planas

(2) Luego se pega con resina epoxi a un cilindro similar

(3) Después del curado, el conjunto se somete a una carga de tracción progresiva hasta que se produce la fractura (Figura 10).

(4) La adhesión se caracteriza por la fuerza de unión calculada dividiendo la fuerza normal máxima necesaria para separar los dos cilindros por el área de la sección transversal del cilindro.

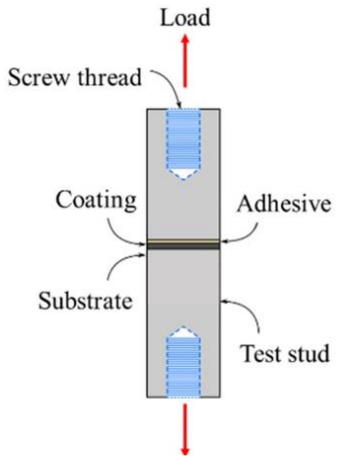


Figura 10: ensayo estándar de Adhesión de Tracción [5].

Sin embargo, existen algunas restricciones las cuales radican en que requiere el uso de un agente de unión que entrega una resistencia limitada, la fractura puede ocurrir dentro del recubrimiento por falla de cohesión o dentro del pegamento si la fuerza de adherencia y la cohesión del recubrimiento son comparables o superiores a las del adhesivo e incluso tambiénen la interfaz en condiciones ideales o en una combinación de dos o tres de ellos. Por otro lado cobra importancia el costo de la muestra (mecanizado, taladrado y roscado) y la resina epoxi, el tiempo de preparación (pegado, curado), la resistencia del epoxi, que debe ser superior a la fuerza de adhesión de del recubrimiento al substrato y la porosidad del recubrimiento, que puede invalidar los resultados debido a la penetración del agente de unión en el recubrimiento hacia la interfaz, modificando sus propiedades físicas y falseando los datos de resistencia a la adhesión [7].

Sumado a lo anterior Staia señaló [60] que las pruebas de tracción adhesiva implican una mezcla compleja de fuerzas de tracción y de cizallamiento que dificultan la interpretación de los resultados. Por otro lado, Menningen y Lai comentaron [61] que se ha discutido ampliamente en la literatura que esta prueba no puede estar relacionada 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.

Siegmann y Dvorak concuerdan [51] en que una limitación de este ensayo es la necesidad de fijar un contra cuerpo al recubrimiento a medir utilizando un adhesivo apropiado y, además, hay al menos dos contribuciones distintas de la fuerza adhesiva observada, como la adhesión entre el revestimiento y el substrato y la adhesión entre el revestimiento y la resina epoxi, las cuales complejizan los resultados.

Según Marot *et al*. [56], las industrias aún necesitan una prueba de adhesión cuantitativa lo más simple, confiable y representativa posible. A pesar del hecho de que el ensayo TAT estándar se usa ampliamente, todavía no cumple con todos estos requisitos y tampoco representa en general las condiciones de esfuerzo que se cumplen en servicio, las cuales son más características de corte que de tensión. En la misma arista, Greving y Shadley comentaron [62] que, aunque esta prueba se ha normalizado durante mucho tiempo y se ha mejorado recientemente, su interpretación es difícil y algunos problemas siguen sin resolverse.

2.5.4.2 Ensayo de Indentación Interfacial

La prueba de indentación interfacial se utiliza para iniciar y propagar una grieta en la interfaz entre el substrato y el recubrimiento. Al estudiar la extensión de la grieta, se define una tenacidad interfacial y se deduce analíticamente de los resultados experimentales. Ha recibido un mayor desarrollo en particular por su interpretación en términos de la tenacidad aparente de la interfaz [63].

Para realizar este ensayo se debe preparar la sección transversal de la muestra siguiendo una preparación metalográfica común: (i) desbaste con lija de SiC en la secuencia 80 a 1200 y (ii) pulido final con suspensión de diamante en la secuencia 3-1 µm. Posteriormente, se realizan diferentes indentaciones del tipo Vickers durante dos minutos en la interfaz (ver Figura 11) mediante un aumento discreto de la carga de indentación. Una diagonal del indentador Vickers debe estar alineada con la interfaz y la fisura se debe localizar a lo largo de la interfaz [63].

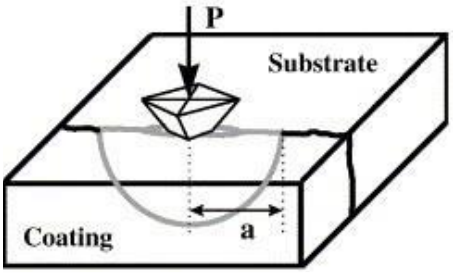


Figura 11: ensayo de Indentación Interfacial [64].

La tenacidad medida se calcula utilizando la Ecuación 1 [65].

$$K_{Ca} = 0.015 * \frac{P_c}{{a_c}^{3/2}} * \left(\frac{E}{H}\right)_I^{1/2} \quad (1)$$

En esta ecuación, el término $\left(\frac{E}{H}\right)_I^{1/2}$ queda descrito por,

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

Dónde,

P_c = carga crítica aplicada, medida en N.

a_c = longitud de la fisura interfacial, medida en μm.

K_{Ca} = “tenacidad interfacial aparente”, teniendo en cuenta el substrato y las propiedades mecánicas del recubrimiento, y se mide en MPa$\sqrt{m}$.

E = Módulo de Young GPa

H = *dureza HV*

I = *interfaz*

S = substrato

C = revestimiento

El razonamiento matemático en profundidad para los modelos analíticos anteriores se encuentra en [64] y en [66]. Con respecto al ensayo, éste no es complejo de realizar, sin embargo, requiere una preparación cuidadosa de la sección transversal de la muestra, sumado a que la longitud de la grieta puede ser difícil de obtener, pues la grieta nucleada puede desviarse a través del revestimiento y la presencia de óxidos puede dificultar la observación óptica de la interfaz [63].

Como principales limitaciones, se ha evidenciado que el espesor del revestimiento debe ser superior a 100-150 μm, para evitar el agrietamiento dentro del revestimiento en lugar de localizarse en la interfaz. Además, se debe priorizar una rugosidad interfacial más pequeña en lugar de una más alta. Sin embargo, debido a la necesidad de una rugosidad mínima, se utiliza una rugosidad media de la interfaz (Ra) entre 4 y 8 μm [63].

2.5.4.3 Ensayo de corte

El ensayo de corte desarrollado en el marco del proyecto EU-CRAFT "Prueba de cizallamiento para recubrimientos proyectados térmicamente" normada por EN 15340, también se emplea para evaluar la adhesión de recubrimientos. Este ensayo

en comparación a los demás métodos es más reciente y describe de una mejor manera el modo de carga que se encuentra más a menudo en aplicaciones industriales, además de que permite una rápida determinación de la adherencia/cohesión de un recubrimiento sobre el substrato sin necesidad de pegar.

En la Figura 12 se muestra el diseño de un prototipo para un ensayo de corte. Este prototipo considera un equipo capaz de producir una fuerza máxima de 20 kN, en dónde una fijación exacta de la muestra en el porta muestras y una alineación precisa de esta es el único requisito. Se hace el alcance de que los 20 kN deberían ser suficientes para cortar incluso recubrimientos VPS y HVOF bien adheridos o recubrimientos hechos de aleaciones autofundentes [63].

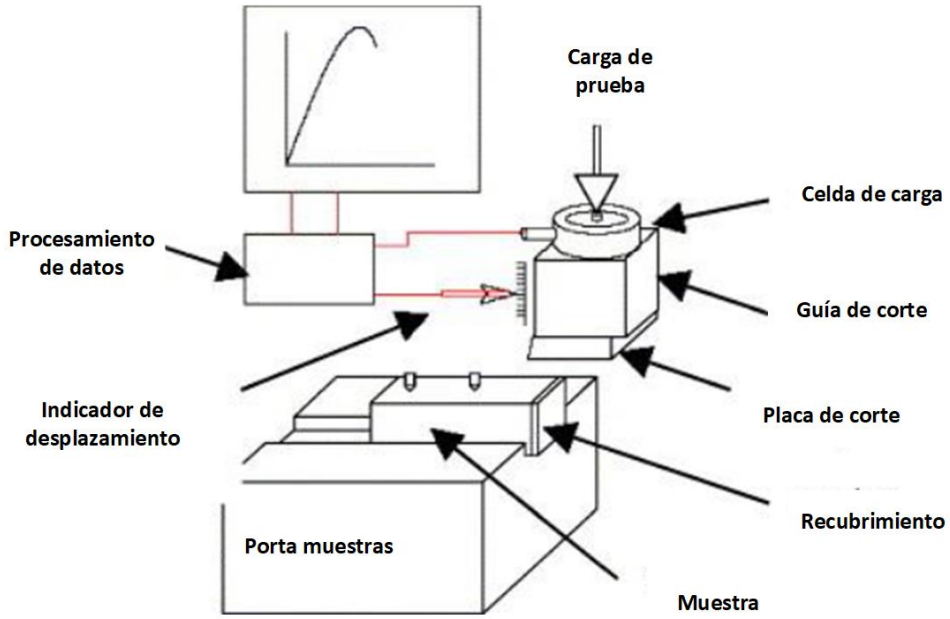


Figura 12: boceto esquemático del Ensayo de Corte [57].

En dicho prototipo, la muestra se somete a una carga de corte en una dirección paralela a la interfaz utilizando una placa de metal duro (herramienta de corte de carburo de tungsteno convencional) como punzón, presionando el recubrimiento mientras un porta muestras mantiene el substrato fijo durante la prueba. La carga aumenta hasta que se produce la delaminación o falla del revestimiento. En este

contexto, la fuerza necesaria para producir la falla se define como la fuerza de corte [52]. Según los ensayos desarrollados se pueden encontrar tres tipos de fallas: (i) grieta en la interfaz (caso ideal), cohesión > adhesión (ver Figura 13 (a)); (ii) modo mixto de ruptura, cohesión ≅ adhesión (ver Figura 13 (c)) y (iii) falla en el recubrimiento, cohesión < adhesión (ver Figura 13 (b)).

Para el caso de falla ideal, el recubrimiento se desprende completamente a la máxima carga de corte y la fractura ocurre en la interfaz recubrimiento/substrato. Solo algunos residuos de recubrimiento en las depresiones restantes del granallado se vuelven visibles en la superficie de este último [59]. En esta situación, incluso si la fractura comienza dentro del revestimiento, llegará a la interfaz [51].

Para el caso del modo mixto de ruptura, la trayectoria de la grieta depende de la distancia de corte. Si la carga de corte ocurre cerca de la interfaz, entonces la grieta se puede expandir a lo largo de esta produciendo la fractura, sin embargo, si el escenario es distinto, es decir, si la distancia de corte ahora es mayor, con mayor seguridad la fractura ocurrirá dentro del recubrimiento, por lo tanto, dependiendo de las condiciones la grieta podría desplegarse en la interfaz, en el recubrimiento o en ambos. En esta situación, generalmente el recubrimiento se agrieta y se desprende solo parcialmente [51].

Respecto al tercer caso mencionado, en dónde la falla ocurre en el recubrimiento, la influencia de la distancia de corte aplica una mayor variabilidad a los ensayos, razón por la que esta falla se divide en dos clasificaciones. En la primera de ellas se observa que los recubrimientos duros se astillan en pequeñas partículas, mientras que los recubrimientos blandos y a menudo porosos se desmoronan y la capa cargada del recubrimiento se raspa (adhesión > cohesión). En la segunda, la trayectoria de la fractura se proyecta a lo largo del recubrimiento paralelo a la interfaz en tanto que la parte situada debajo de la placa de corte se desprende rápidamente como en el caso ideal [51].

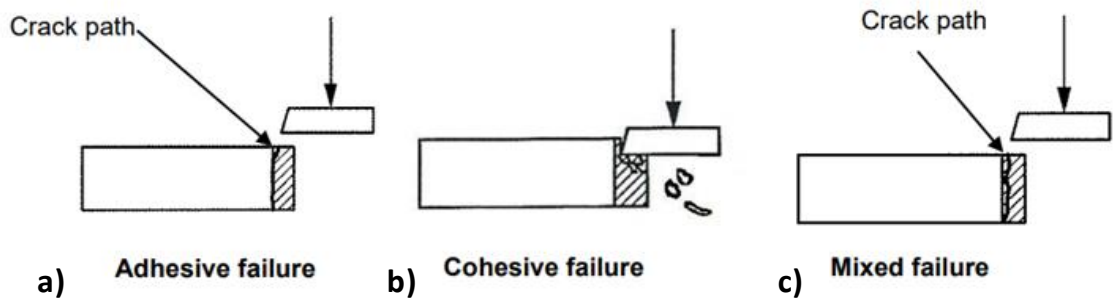
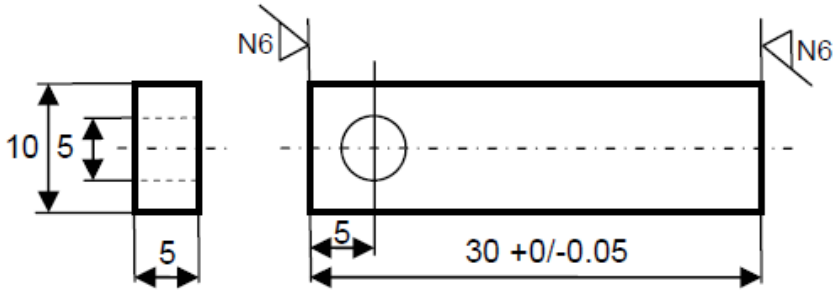


Figura 13: presentación esquemática de los diferentes modos de fallas en recubrimientos [57].

Existe una limitación con respecto al cálculo de la resistencia al corte cuando la fractura resultante ocurre de forma mixta o es puramente cohesiva [59], sin embargo, esta es una dificultad con la cual se debe lidiar también en los demás ensayos. Este ensayo se recomienda para recubrimientos que tienen un espesor superior a 150 µm debido a que la carga se aplica normalmente en el revestimiento a aproximadamente 50 a 100 µm de distancia de la interfaz. También se considera el costo de comprar o construir un equipo especial para realizar esta prueba [52].

Respecto a las ventajas de este ensayo, las muestras no necesitan preparación previa, presenta adecuada disponibilidad para realizarla, no necesita aglutinante y puede ser utilizada en tiempo real. Sumado a lo anterior, el pequeño tamaño de las muestras de substrato permite prepararlas con antelación en grandes cantidades y se hace el alcance que, al prescindir del agente de unión, sin limitación de porosidad y sin limitación de fuerza adhesiva, la prueba de cizallamiento es más relevante para representar el estado de esfuerzo real que actúa sobre las partes mecánicas durante el servicio [51].

Respecto a las muestras, estas deben ser baratas en la producción en masa y tan pequeñas como sea posible, proporcionando suficiente área para la relevancia estadística y la reproducibilidad. La Figura 14 muestra las dimensiones de las muestras utilizadas en el ensayo que poseen las siguientes medidas 30 X10 X 5 mm (largo, ancho, profundidad)[51],



i.

Figura 14: boceto y dimensión de la muestra estándar de prueba de corte [45].

En Figura 14, el orificio en la parte trasera se utiliza para la fijación como cierre de seguridad durante el rociado rotacional. La muestra de prueba se puede juntar en un paquete de 5 a 10 piezas para pulverizar cómo se observa en la Figura 15.

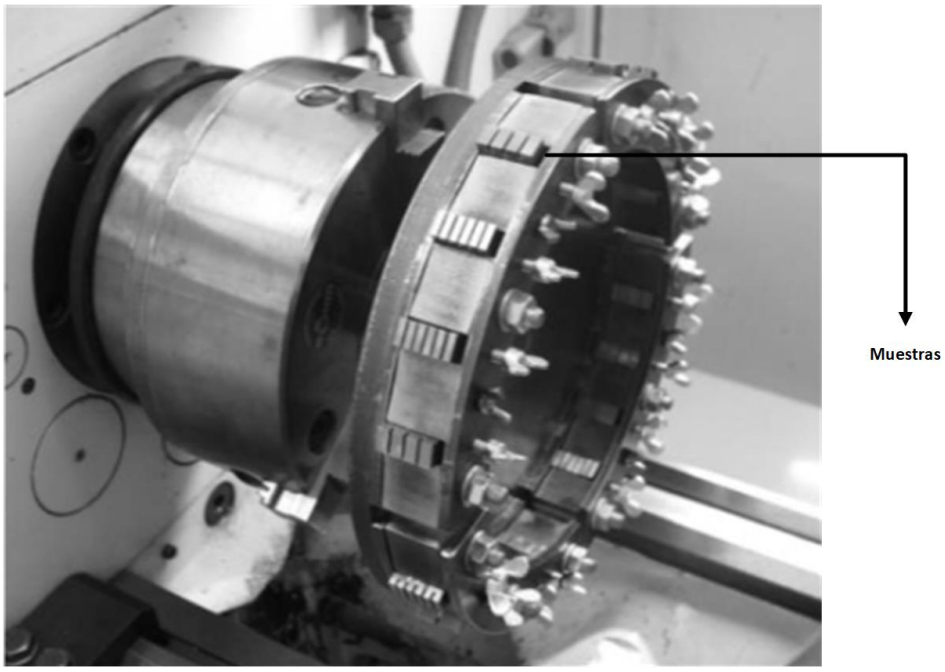


Figura 15: fijación de la muestra para el revestimiento rotacional de un haz de probeta de ensayo de cizallamiento [51].

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA DE TRABAJO

La investigación realizada fue guiada por los siguientes ítems, los cuales responden a los objetivos específicos de la memoria.

1) Selección de Documentos: se realizó una selección de documentos exhaustiva, basada en revistas científicas de renombre y en libros técnicos, que aportaron de manera directa y concisa a la investigación. En el caso de las revistas científicas, se acudió principalmente a Science Direct, Springer Science y Web of Science.
2) Sintetización y sistematización de la literatura consultada: se revisó cada documento desde un punto de vista crítico, en busca de información relevante, la cual se sintetizó y ordenó de acuerdo con su importancia en relación con la investigación.
3) Integración de la información sintetizada y sistematizada para la comparación de los ensayos de interés (adherencia a la tracción, indentación interfacial y corte): la información recabada y organizada se integró con el fin de que fuese relevante y concreta, permitiendo ser utilizada para comparar los ensayos de interés.
4) Recolección de las metodologías experimentales del estado del arte, procedimientos de los ensayos de interés y su relación con el alcance técnico del laboratorio, orientado al estudio de materiales: con esto, se buscó acercar la investigación al entorno más cercano, generando procedimientos para la implementación local.

Según la información recabada en el marco teórico, los ensayos evaluados para medir adhesión en recubrimientos duros fabricados mediate rociado térmico del tipo combustión de oxígeno de alta velocidad (HVOF) corresponden a:

1) Ensayo de adhesión a la tracción (TAT)
2) Ensayo de indentación interfacial (II)
3) Ensayo de corte (o de cizalladura)

Para la evaluación se considera la necesidad de comprender un sistema substrato recubrimiento en base a su rugosidad interfacial, su espesor del recubrimiento, y los esfuerzos residuales presentes en un depósito de este tipo.

Los análisis realizados contemplan lo siguiente:

1) **Análisis de rugosidad interfacial y espesor de recubrimiento:**

    a. Análisis de sistema, el cual consiste en substrato de acero bajo en carbono y recubrimiento NiCr 80-20, variando las rugosidades interfaciales entre 2, 4 y 6 µm, para ensayos de adhesión a la tracción, indentación interfacial y corte [56], en conjunto con un análisis particular de la influencia de la rugosidad interfacial sobre la tenacidad interfacial [67].
    b. Análisis de sistemas combinados de substratos de aleación de titanio (Ti6Al4V) y acero al carbono con recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) y cerámicos (Al2O3), variando espesores entre 140 y 330 µm y rugosidades interfaciales entre 2.7 y 5.6 µm, para ensayos de indentación interfacial y adhesión a la tracción [52].
    c. Análisis de sistema substrato de acero S235 y recubrimiento metálico NiCr 80-20 para espesores de 110, 180 y 480 µm y rugosidades interfaciales de 2.3, 4.5 y 6 µm, para ensayos de adhesión a la tracción, indentación interfacial y corte [68].
    d. Análisis particular de la influencia de la rugosidad, temperatura de deposición y atmósfera de aplicación en ensayo de adhesión a la tracción [69].
    e. Análisis particular de la influencia de la rugosidad interfacial en la tenacidad interfacial para recubrimientos cermet HVOF en ensayo de indentación interfacial [67].
    f. Análisis sobre la variación general en los niveles de adhesión (medidos por ensayo TAT) respecto al espesor del recubrimiento [56].

g. Análisis de sistemas combinados de substratos de acero al carbono y aleación de titanio (Ti6Al4V) para recubrimientos cerámicos (NiCr 80-20) y metálicos (Al2O3), con variación de espesores de recubrimiento entre 100 y 300 µm y rugosidades interfaciales entre 3 y 6 µm, en base al ensayo de adhesión a la tracción [9].
h. Análisis de sistema de recubrimientos cermet sobre substratos de X3CrNiMo, NiCr 80-20 y CoCr, para ensayos de adhesión a la tracción e indentación interfacial [9].
i. Análisis particular de la tenacidad interfacial en función del espesor del recubrimiento para recubrimientos cermet [54], [56].

2) **Análisis en base a los esfuerzos residuales:**

a. Análisis de sistema combinado de substrato de acero St 52-3 y aleación de titanio (Ti6Al4V) con recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) y cerámicos (Al2O3), para espesores de 100 y 300 µm con rugosidad interfacial de 3 y 6 µm con y sin alivio de esfuerzos residuales [9].
b. Análisis de esfuerzos residuales en sistemas con substrato de aleación de titanio (Ti6Al4V) y acero inoxidable AISI 304 recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) y cerámicos (Al2O3) para espesores de 100 y 300 µm y rugosidades interfaciales de 3 y 6 µm, mediante ensayos de indentación interfacial y método de curvatura. De igual manera, se presenta el análisis de la influencia del alivio de esfuerzos residuales [9].
c. Análisis de esfuerzos residuales en sistemas con recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) de espesores 110, 180 y 480 µm, con rugosidades interfaciales de 2.3, 4.5 y 6 µm [68].
d. Análisis particular de la influencia de los esfuerzos residuales en sistemas con recubrimientos cermet, metálicos y cerámicos, para

ensayo de indentación interfacial y la influencia del alivio de esfuerzos residuales [67].

e. Análisis de la variación de la adhesión medida por el ensayo TAT y el ensayo de corte en función de los esfuerzos residuales en recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) [68], [70], [71].

3) **Análisis particular de recubrimientos Cermet depositados por rociado térmico del tipo HVOF y su relación con los ensayos de adhesión a la tracción, indentación interfacial y corte** [9], [27], [56], [67], [70], [72]–[82]**.**

4) **Análisis sobre la correlación de ensayos estudiados:**

a. Análisis del ensayo de adhesión a la tracción versus ensayo de indentación interfacial según; resumen general; espesores de recubrimientos (100, 140, 300 y 330 µm); rugosidades interfaciales (2.7, 3, 5.6 y 6 µm); tipo de recubrimiento (metálico, cermet y cerámico) y tipo de substrato (aceros al carbono y aleación de titanio) [9], [51], [56], [59], [68].

b. Ensayo de adhesión a la tracción vs ensayo de corte según; resumen general y tipo de recubrimiento (cermet, metálicos y cerámicos) [9], [51], [56], [59], [68].

c. Ensayo de corte vs ensayo de indentación interfacial según resumen general [9], [51], [56], [59], [68].

5) **Análisis sobre procedimientos de laboratorio:**

a. Procedimiento para realizar el ensayo TAT: análisis de normas y documentos con utilización del ensayo [4], [56], [69], [83], [84].

b. Procedimiento para realizar el ensayo de indentación interfacial: análisis de normas y documentos con utilización del ensayo [9], [53], [56], [65], [67], [84], [85].

6) **Análisis sobre la comparación cualitativa de los ensayos de adhesión a la tracción, indentación interfacial y corte en base a los documentos citados con anterioridad y las referencias de este tema de memoria.**

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

4.1 Concepto de rugosidad de substrato, espesor de recubrimiento y esfuerzos residuales

En la actualidad existe la necesidad de comprender la adhesión de recubrimientos rociados térmicamente, en función de tres parámetros fundamentales que se pueden medir, al menos en una aproximación. Estos corresponden a la rugosidad del substrato, el espesor del recubrimiento y los esfuerzos residuales presentes tanto en el recubrimiento, como en la zona aledaña del substrato a este. En el mismo ámbito, el método de rociado térmico utilizado es fundamental, pues su influencia es decisiva en la temperatura y velocidad de las partículas proyectadas, en tanto que la composición y tamaño de estas también juegan un papel importante en la calidad del recubrimiento.

La rugosidad de un substrato R_a, corresponde a un promedio estimado de la altura que existe entre la parte más baja y la más alta en la superficie de un substrato, mirando en la dirección de un eje “y”. Para entender de mejor manera, la Figura 16 presenta una analogía con una onda sinusoidal al asumir una rugosidad totalmente homogénea con amplitud constante. En tal caso, la rugosidad real correspondería a dos veces la amplitud de onda. Debido a que las magnitudes son pequeñas, generalmente se expresa en micrones.

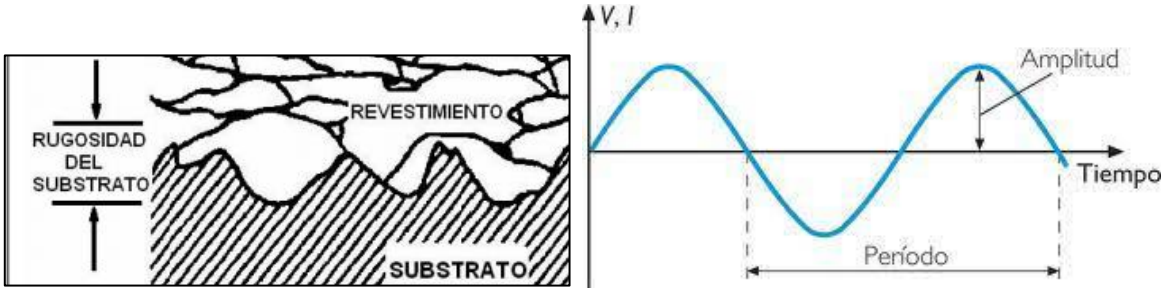


Figura 16: ilustración de la rugosidad interfacial entre el recubrimiento y el substrato.

El espesor del recubrimiento, de igual manera corresponde al promedio de la distancia que existe entre la superficie del substrato y la del recubrimiento, y debido a que los recubrimientos generalmente tienen espesores menores al milímetro, su cantidad se expresa generalmente en microns.

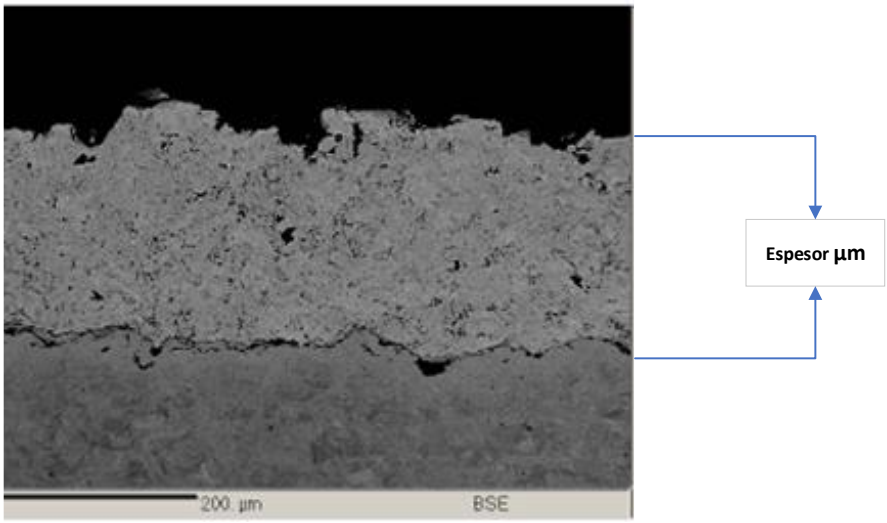


Figura 17: micrografía mediante BSE de la sección transversal de un recubrimiento VPS NiCr, en dónde se puede identificar el espesor del recubrimiento [9].

Por su parte, los esfuerzos residuales son combinaciones de esfuerzos generados por distintas fuentes, como por ejemplo los desajustes térmicos, impactos, cambios volumétricos, etc. Estos esfuerzos debido al tamaño de sus magnitudes se reportan generalmente en MPa y son de vital importancia en la comprensión de la adhesión de recubrimientos, puesto que la naturaleza misma del rociado térmico los induce como consecuencias del proceso. Su comportamiento puede ser muy variable dependiendo de muchos factores, por lo que para poder comprenderlos es necesario tener en cuenta la mayor cantidad de información posible relacionada al rociado térmico. Los esfuerzos generados se pueden descomponer principalmente en compresión y tracción.

En otra arista, una partícula proyectada mediante rociado térmico posee dos magnitudes físicas fundamentales que son la masa y la velocidad. La relación entre ambas genera energía cinética. La Tabla 1 muestra que el método HVOF es

causante de altas velocidades de partícula. Para comprender de mejor manera la influencia del impacto de la partícula, hablaremos en términos de *momentum*, que básicamente es un vocablo empleado en física para definir el producto entre la masa de un cuerpo y su velocidad, siendo una cantidad vectorial que describe la conservación de movimiento para un cuerpo en un instante determinado. Se menciona esto para entender que cada partícula de polvo proyectada en un rociado térmico lleva consigo una cantidad de energía cinética la cual transfiere al substrato en el momento de impactar. Por otro lado, según la tercera ley de Newton, se entiende que el substrato ejercerá una fuerza igual en magnitud, pero en sentido contrario hacia la partícula, lo que provocará su deformación. Dicha deformación dependerá de la temperatura que traiga consigo y de la composición química que posea, lo cual influirá directamente en la presión de impacto. Mientras menor sea la temperatura y mayor la fuerza de los enlaces químicos presentes, menor será la deformación de la partícula y el área de contacto al impactar, generando mayor presión de impacto teniendo como consecuencia la deformación de la superficie del substrato llegando incluso a la incrustación directa de la partícula en él.

4.2 Influencia de la rugosidad del substrato en la adhesión

Respecto a la rugosidad y la adhesión mecánica de recubrimientos, se comprenden tres puntos de importancia [69]:

1. Una mayor rugosidad aumenta el área de contacto superficial entre el substrato y el revestimiento: esto es una causa propia de la curvatura de la superficie, la cual aumenta el perímetro de la interfaz en comparación con una superficie lisa. Como aumenta el perímetro, también aumenta el área de contacto con el recubrimiento, y debido a que cada diferencial de superficie contribuye a la adhesión mecánica del recubrimiento, entonces a nivel general la adhesión aumentará.

2. Una mayor rugosidad ayuda a evitar la propagación de grietas: este concepto alude a que una grieta avanzará con mayor facilidad en una superficie lisa que en una rugosa. Esto se debe a que la cantidad de distancia que debe cubrir en el segundo caso es mayor, y, en consecuencia, tendrá que enfrentarse a más eventos desfavorables para su avance.
3. Una mayor rugosidad propicia un entrelazamiento mecánico más fuerte: la adhesión mecánica se produce por los esfuerzos de compresión que se generan entre una partícula de recubrimiento y el substrato. Esto es gracias a la energía de impacto que deforma la partícula y a la contracción volumétrica que experimenta al enfriarse. Sin embargo, para que la adhesión pueda ser favorable, también es necesario que la morfología de la interfase lo sea. La Figura 18 presenta el principio del anclaje mecánico. Como se puede observar, para generar fuerzas de anclaje convenientes, es necesario que la partícula se adapte a una morfología cóncava del substrato.

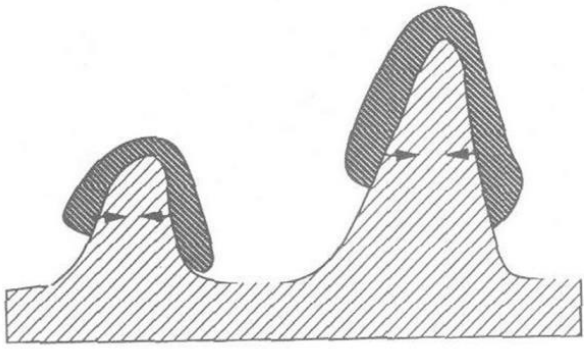


Figura 18: principio de anclaje mecánico entre gotas de recubrimiento que solidifican sobre el substrato [27] .

Ahora bien, teniendo en cuenta los beneficios anteriores que conlleva la presencia de una rugosidad superficial en el substrato, también es cierto que se debe tener cuidado con la generación de posibles concentradores de esfuerzos en los cambios abruptos de la superficie. Por ello, debido a que una mayor rugosidad puede conllevar este riesgo siempre se debe buscar un valor intermedio. Por lo tanto, un

aumento de la rugosidad aumenta la adhesión de un recubrimiento siempre que no sea en sí un propiciador para la generación de grietas en la interfaz.

La Figura 19 muestra una tendencia que está en concordancia con lo expuesto anteriormente. Se observa como el nivel de adhesión aumenta a medida que la rugosidad del substrato cambia de 2 a 6 µm. Además, se puede observar que los tres ensayos de adhesión aludidos en este estudio muestran la misma tendencia al menos en el caso citado. En otras palabras, se encuentra una progresión similar en cuanto a las informaciones recopiladas por cada ensayo.

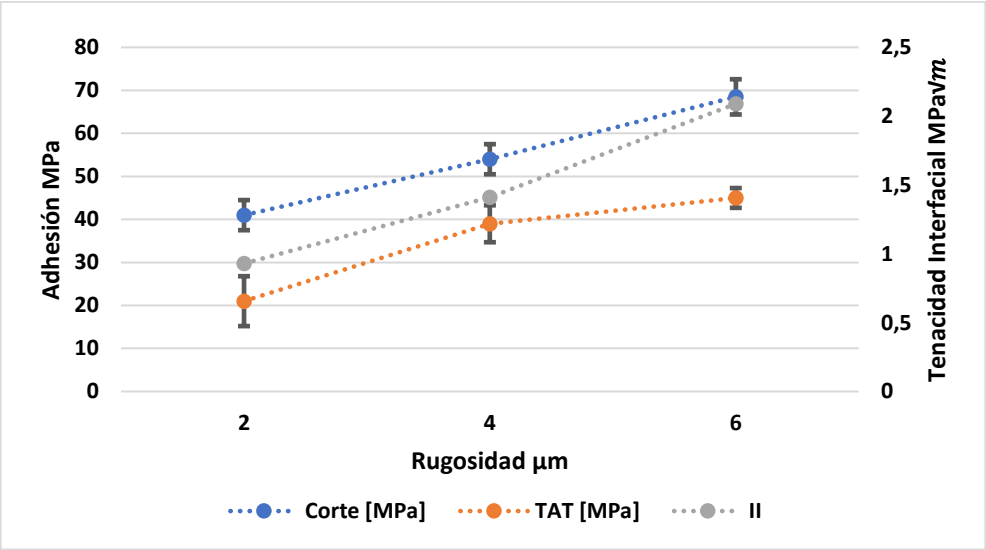


Figura 19: índices de adhesión versus rugosidad para un recubrimiento metálico NiCr 80-20 sobre substrato de acero bajo en carbono, mediante rociado térmico del tipo plasma al vacío (VPS) para ensayos TAT y de corte con espesor de 500 µm y rociado por llama (FS) para el ensayo de indentación interfacial con espesor de 300 µm [56].

Un análisis similar se puede extraer de la Figura 20, en dónde de manera indirecta se observa que a medida que aumenta la rugosidad del substrato producto de una mayor acción de granallado, también lo hace la adhesión del recubrimiento en términos de la tenacidad interfacial. En este punto, es preciso explicar que el granallado es una de las formas de generar una morfología con una rugosidad determinada en la superficie de un substrato. Esta práctica describe la acción de proyectar partículas duras en estado sólido (por ejemplo, corindón) a gran velocidad

sobre la zona que posteriormente será recubierta. Debido a consecuencias propias del impacto, se producen “abolladuras” sobre el substrato, que, además de inducir esfuerzos de compresión dan lugar a potenciar la rugosidad superficial. Gran influencia en el resultado final le corresponde al tamaño de las partículas, pues como se explicó en la sección 4.1, el tamaño se relaciona con la masa (teniendo en cuenta densidad constante) y, ésta a la vez, se relaciona con el *momentum*, que básicamente describe el impacto en términos de energía cinética. Por lo tanto, a medida que aumenta el tamaño de las partículas de granallado, también aumenta su influencia sobre la deformación de la superficie, es decir, en términos prácticos aumenta la rugosidad.

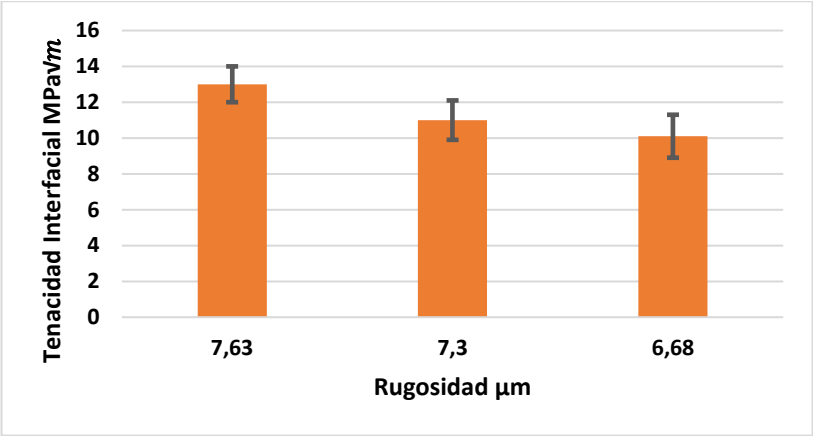


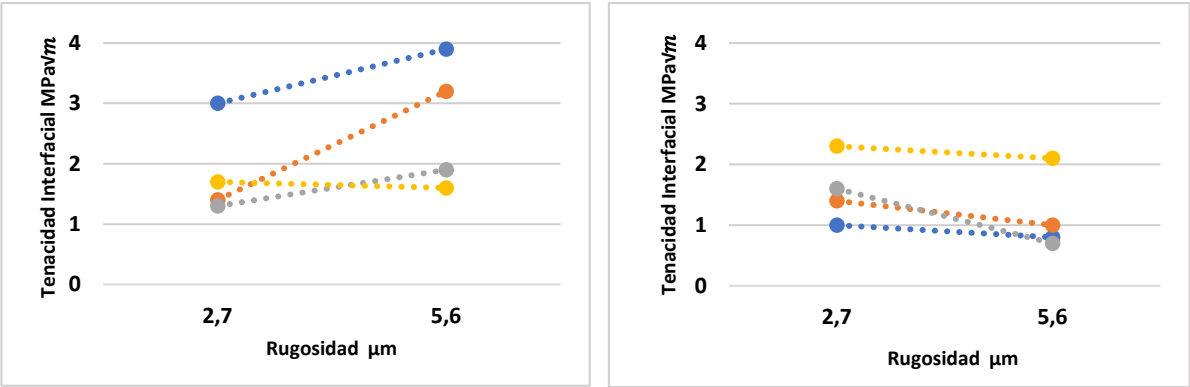
Figura 20: tenacidad interfacial versus rugosidad interfacial, en base a distintos grados de aplicación de granallado. El tamaño de las partículas de granallado disminuye de izquierda a derecha [67].

Hasta el momento, los datos corroboran la teoría de que un aumento en la rugosidad favorece la adhesión. Sin embargo, al realizar un análisis más profundo de acuerdo con la información disponible en la literatura, se puede demostrar que no siempre se observa esta tendencia. La Figura 21 muestra resultados de tenacidad interfacial obtenidos durante ensayos de indentación interfacial. En la Figura 21 (a) se observa que para el caso de un espesor de revestimiento de 140 µm, la adhesión medida en función de tenacidad interfacial muestra un aumento en conjunto con la rugosidad

casi en todos los casos, excepto para la combinación de substrato de acero con recubrimiento metálico. Como todas las combinaciones de recubrimiento substrato fueron realizadas bajo las mismas condiciones, las diferencias se podrían atribuir a los materiales involucrados. En particular, para el caso anómalo existen 2 posibilidades; existió un error en la toma de las mediciones o la combinación substrato recubrimiento se comportó de manera diferente en tales circunstancias. Es decir, si el dato fuese correcto, la influencia que marca dicho comportamiento no se atribuye a la rugosidad.

Por su parte, en la Figura 21 (b) se observa un comportamiento totalmente inverso, es decir, la adhesión medida en función de la tenacidad interfacial disminuye con el aumento de la rugosidad, lo que se contrapone al análisis lógico que se ha postulado. Analizando la situación, el único cambio apreciable con el caso anterior es el espesor del recubrimiento. Ahora el espesor es mayor y corresponde a 330 µm, por lo que, en un principio sin tener ningún otro tipo de información, se podría pensar que a medida que aumenta el espesor, la adhesión en términos de la tenacidad interfacial disminuye.

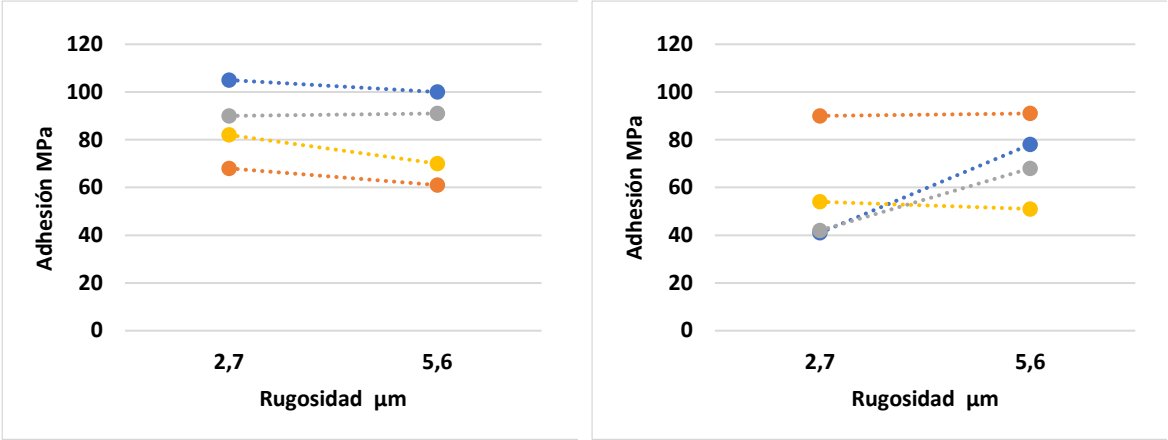
Teniendo como base las tendencias involucradas, Chicot *et al*. [64] mencionaron que la propagación de la grieta en la interfaz lisa es más fácil que en la más rugosa, posteriormente, la tenacidad interfacial debería aumentar con la rugosidad y dado que los comportamientos son opuestos en las dos situaciones, significa que el efecto del estrés residual puede ser dominante. En apoyo al último postulado Tillmann *et al*. [50] mencionaron que la rugosidad de la superficie del substrato para la fabricación de recubrimientos mediante rociado térmico no podría considerarse un factor determinante para la adhesión. [54]



(a) (b)

Figura 21: variación de la adhesión según ensayo de indentacion interfacial en base a la rugosidad para distintas combinaciones de substrato/recubrimiento; Curva azul: Substrato de aleación de titanio y recubrimiento cerámico; curva naranja: substrato de aleación de titanio y recubrimiento metálico; curva ploma: substrato de acero al carbono y recubrimiento cerámico; curva amarilla: substrato de acero al carbono y recubrimiento metálico. (a) espesor de recubrimiento = 140 µm; (b) espesor de recubrimiento = 330 µm [52]

Por otra parte, la Figura 22 presenta resultados de adhesión obtenidos al realizar ensayos TAT. Se puede observar que el comportamiento es prácticamente inverso al caso anterior. En primer lugar, se observan comportamientos disímiles entre distintas combinaciones substrato recubrimiento, recurriendo al argumento anterior, de que existen factores con mayor influencia que la rugosidad. No obstante, lo más novedoso ahora es que la tendencia esperada se alcanza para un espesor de 330 µm en vez de 140 µm. Si se tiene en cuenta que las condiciones de rociado térmico incluyendo las combinaciones substrato recubrimiento son exactamente las mismas, la única explicación a un comportamiento tan distinto apunta al ensayo utilizado para medir adhesión, por lo que habrá que recurrir al análisis de otras aristas para explicar dicho comportamiento. De momento, es importante entender que el ensayo de indentación interfacial, debido a que se realiza justo en la interfaz, es sensible de manera lógica a las variables que influyan solo en la interfaz, mientras que el ensayo TAT sufre la influencia de más variables.



(a) (b)

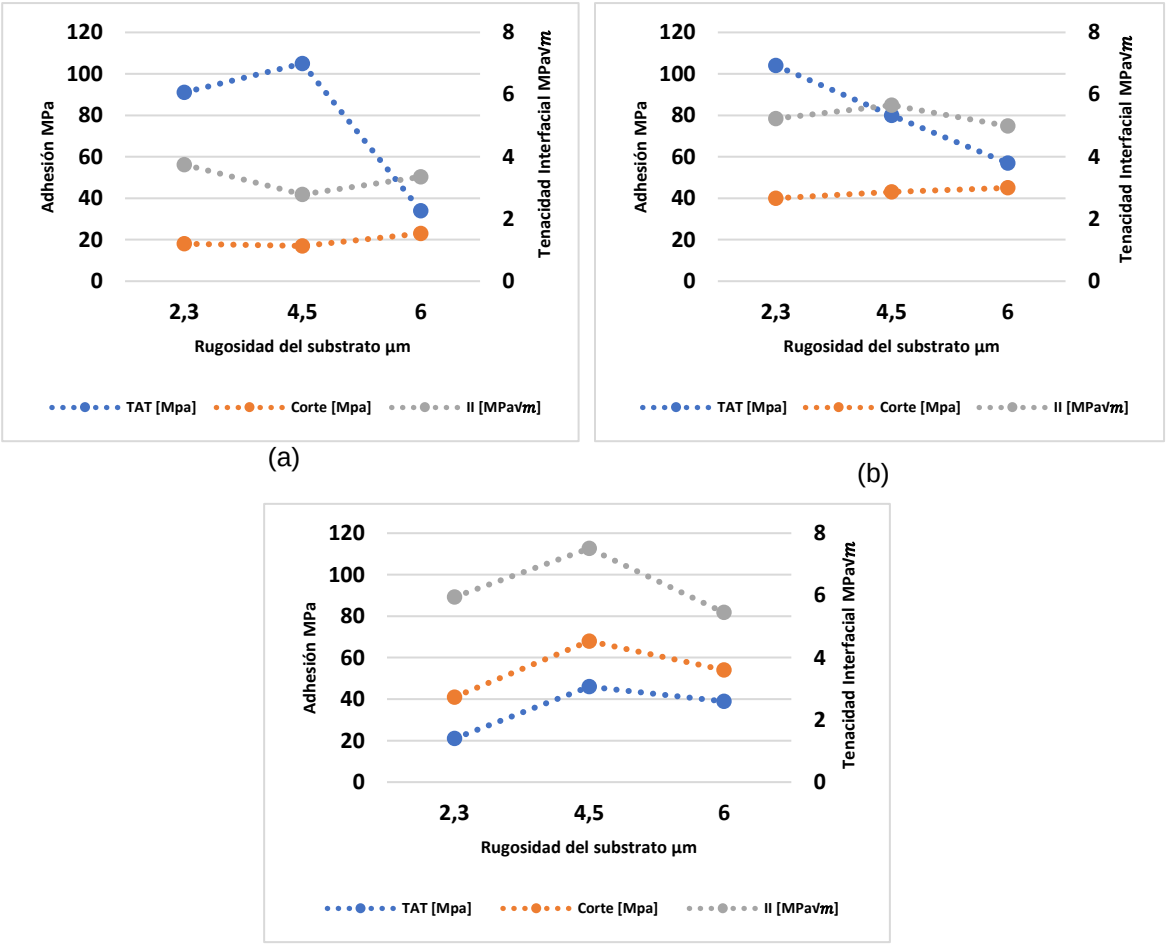
Figura 22: variación de la adhesión en base a la rugosidad para distintas combinaciones de substrato recubrimiento; curva azul: substrato de aleación de titanio y recubrimiento cerámico; curva naranja: substrato de aleación de titanio y recubrimiento metálico; curva ploma: substrato de acero al carbono y recubrimiento cerámico; curva amarilla: substrato de acero al carbono y recubrimiento metálico durante el ensayo TAT. (a) espesor de recubrimiento = 140 µm; (b) espesor de recubrimiento = 330 µm [52].

En lo que va de la sección, con la información analizada se observa que la rugosidad no es determinante en la adhesión, pues el comportamiento observado no responde a lo que se espera respecto a la variación de este parámetro. Ahora bien, es importante aclarar que la rugosidad informada es el resultado de un promedio estimado en base a una superficie no homogénea y, por lo tanto, no puede tener en cuenta el área real de contacto entre el substrato y el revestimiento, no explicando con precisión el impacto de esta variable en la adhesión. Tal aseveración es respaldada por Siegman *et al*. [86], quien además mencionó, que dentro de la dispersión experimental la rugosidad interfacial no muestra una influencia significativa en variadas combinaciones de un conjunto substrato recubrimiento.

La Figura 23 muestra el comportamiento observado en el caso de recubrimientos de NiCr 80-20 fabricados por rociado térmico del tipo VPS, teniendo en cuenta tres tipos de espesor distinto. Se observa que para recubrimientos menores a 480 mm el ensayo de corte reporta valores de adhesión menores a los del ensayo TAT y dichos valores se mantienen relativamente constantes independiente de la rugosidad del substrato. Por su parte, el ensayo TAT para espesores de

recubrimiento de 110 y 180 µm no parece mostrar un patrón concordante con el aumento de la rugosidad. Como no se cuenta con barras de error, no es posible estudiar la variación real de los valores de adhesión reportados, pero en colaboración con la Figura 22 se observa que una tendencia razonable se da para espesores mayores, es decir, para los casos estudiados de 330 µm y 480 µm. Por otra parte, según la información suministrada en el caso del ensayo de indentación interfacial, no se observa variación considerable entre rugosidades interfaciales de 2,3 y 6 µm.

Respecto a la relación de los tres ensayos evaluados, la Figura 23 (c) muestra tendencias similares entre ellos. Esto ocurre para un espesor de recubrimiento de 480 µm (el mayor de los tres estudiados) y para valores de adhesión que presentan un incremento en el caso del ensayo de corte y un decremento en el caso del ensayo TAT. Este caso es útil para comprender la rugosidad pues las informaciones obtenidas por cada ensayo parecen concordar. Se observa que en los dos primeros índices de 2.3 y 4.5 µm, existe un aumento en la adhesión, lo que respalda la teoría, pues como se explicó, un aumento en la rugosidad también aumenta el área de contacto, el entrelazamiento mecánico y la dificultad para la propagación de grietas en la interfaz. Sin embargo, para el caso de una rugosidad interfacial de 6 µm, se puede presenciar una disminución de la adhesión en los tres casos, lo cual se puede atribuir a la presencia de posibles concentradores de esfuerzos existentes para valores de rugosidad interfacial mayores. Esta situación representa el equilibrio entre el aumento de la adhesión debido a más zonas de contacto interfacial, mayor anclaje, etc, y a la vez su disminución debido a la aparición de concentradores de esfuerzos.



(a)

(b)

(c)

Figura 23: adhesión de recubrimientos NiCr 80-20 sobre substrato de acero S 235 fabricados por rociado térmico VPS versus rugosidad para los ensayos de adhesión TAT, corte e indentación interfacial (II). (a) espesor de 110 µm, (b) espesor de 180 µm y (c) espesor de 480 µm [68].

Otro caso de análisis se muestra en la Figura 24. Esta vez se incluye otras dos características que influyen en la adhesión: atmósfera de aplicación y temperatura de impacto de las partículas. En primer lugar, lo más notorio es el aumento de la adhesión – esta vez, medida por el ensayo TAT – que se exhibe con un incremento de 0.1 µm a 5.15 µm en la rugosidad del substrato (comparada en igualdad de condiciones para las barras de color verde). Además, teniendo en cuenta solo la rugosidad más pequeña, se puede comparar el efecto de la temperatura de las partículas al momento de impactar y de la atmósfera de aplicación del rociado térmico. Para el caso de la temperatura, se nota un aumento en la adhesión cuando

aumenta la temperatura de 205 a 255 °C, debido a que se favorece el contacto (humectación) entre substrato y el recubrimiento. Por su parte, el ensayo realizado a 215 °C muestra un valor similar de adhesión con el ensayo realizado a 255 °C, lo que se atribuye a la influencia de la atmósfera de aplicación, pues el contar con una atmósfera inerte (argón) disminuye la oxidación de los polvos del recubrimiento, aumenta de igual manera la humectación de la superficie y disminuye la probabilidad de la formación de algún elemento no deseado en el recubrimiento, dando como resultado un aumento en la adhesión.

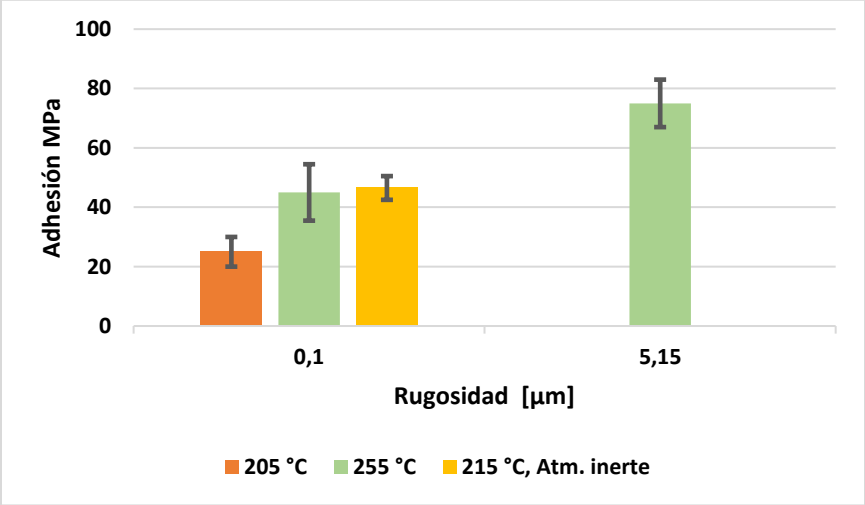


Figura 24: influencia de la rugosidad, temperatura y atmósfera de aplicación, en recubrimientos de cobre con 550 µm de espesor, fabricados por rociado con plasma y cuya adhesión se obtuvo mediante el ensayo TAT. 205 °C y 255 °C: atmósfera de aire común; 215 °C: atmósfera de argón. [69].

Respecto a los recubrimientos cermet, la Figura 25 presenta datos de la tenacidad interfacial en función de la rugosidad del substrato para recubrimientos WC-Co depositados por rociado térmico HVOF. Se aprecia que la rugosidad no es determinante en los resultados de la tenacidad interfacial ya que los datos recopilados se mantienen relativamente constantes en el rango entre 8 y 14 MPa$\sqrt{m}$. Además, llama la atención los valores de tenacidad reportados para recubrimientos cermet, pues superan ampliamente los informados para recubrimientos metálicos y cerámicos en esta sección, lo cual se asocia al factor de adhesión por

incrustamiento de las partículas semisólidas de WC sobre el substrato y a la compresión y densificación de la microestructura circundante por el impacto de éstas.

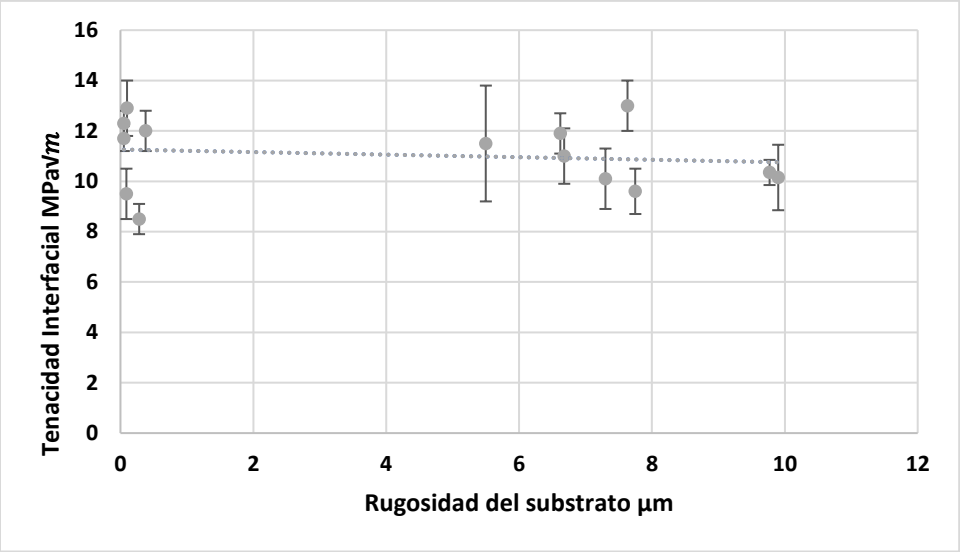


Figura 25: rugosidad interfacial versus tenacidad interfacial para recubrimientos WC-Co depositados por rociado térmico HVOF [67].

Ahora bien, en el documento [74] dónde se evalúa específicamente la influencia de la rugosidad interfacial para recubrimientos térmicos HVOF, se menciona que en el caso de las partículas que alcanzan la fusión completa es necesario un mínimo de rugosidad para generar un anclaje mecánico (el cual ronda alrededor de 1,7 µm) y luego la adhesión tiende a aumentar en conjunto con la rugosidad, sin embargo, en recubrimientos dónde algunas partículas impactan en estado semisólido o sólido, la adhesión puede ser igualmente elevada a rugosidades bajas, pues existen otros fenómenos como la alta presión de impacto de las partículas sólidas en el líquido. En estas condiciones, la fracción líquida que rodea a las partículas sólidas se ve obligada a entrar en contacto íntimo con la superficie del substrato bajo la presión de impacto sustancial de las partículas sólidas. Como resultado, pueden crearse interacciones de Van der Waals entre los átomos en la partícula pulverizada y aquellos en la superficie del substrato sumado a que incluso puede ocurrir

incrustación de estas últimas sobre el substrato, como sucede generalmente en el caso de recubrimientos cermet, y que a la vez explica en la Figura 25 los niveles elevados de adhesión a rugosidades bajas.

En resumen, de acuerdo con la literatura analizada, un aumento en la rugosidad interfacial favorece un incremento en la adhesión debido a que una rugosidad mayor dificulta la propagación de una grieta en la interfaz, propicia el entrelazamiento mecánico y aumenta el área de contacto entre el substrato y el recubrimiento, sin embargo, no es suficiente para emitir una conclusión sobre ésta, pues se ha observado que no puede por si sola explicar el comportamiento de la adhesión, e incluso más allá de eso, pierde importancia frente a otras variables que también están en juego.

4.3 Influencia del espesor de un recubrimiento en la adhesión

Respecto al rociado térmico, los espesores típicos de recubrimiento oscilan entre los 400 y 1000 µm, no obstante, se les fabrica incluso con espesores mayores a 3 mm [87]. Al referirse a la influencia del espesor del recubrimiento sobre la adhesión que éste expone con el substrato, una de las aristas para tener en cuenta se relaciona con la idea de que un espesor mayor, tiene facultades que le permiten enfrentar de mejor forma algunos eventos adversos a la adhesión [88]. Esto tiene relación con la resistencia que puede generar un recubrimiento hacia un esfuerzo de tracción en la interfaz cuya finalidad sea provocar el fenómeno de la delaminación. Para entender dicho razonamiento, la Figura 26 ilustra la acción de un vector de fuerza perpendicular a la interfaz y de magnitud P, cuyo empuje sobre el recubrimiento es más degradante para un revestimiento fino, debido a que la flexión de este es más fácil comparada con la de uno más grueso, siempre teniendo en cuenta una igualdad de condiciones de fabricación.

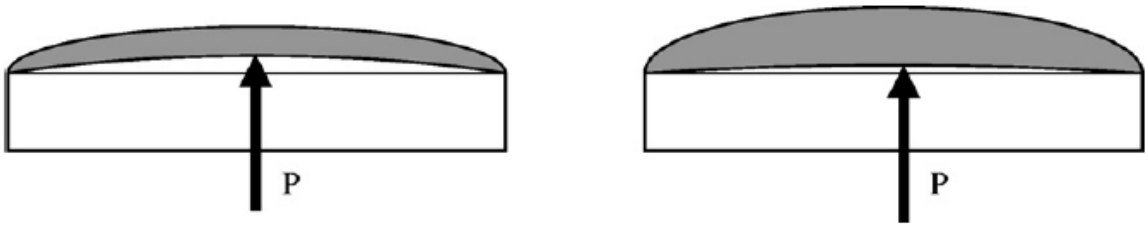


Figura 26: influencia del espesor del recubrimiento respecto a una fuerza externa P [68].

Si este comportamiento fuese predominante, el valor de la adhesión debería aumentar a medida que lo hace el espesor [65], [88]. La Figura 27 muestra una tendencia que concuerda con este postulado, aunque sólo en la primera parte de la curva (zona a), donde se exhibe un aumento de la adhesión hasta un máximo, para luego disminuir. Para este caso particular, dicho máximo se encuentra alrededor de 400 µm, sin embargo, esto no parece ser una regla que siempre se cumpla. Boruah *et al*. [49] encontró una tendencia similar, pero está vez ensayando espesores mayores (entre 400 y 6000 µm), y en dónde el máximo de adhesión se posicionó a valores más altos (4000 µm). También se informó una tendencia similar de la fuerza de adhesión frente al espesor del revestimiento en [36], [37], [89] para una gama de conjuntos de revestimiento substrato pulverizados térmicamente.

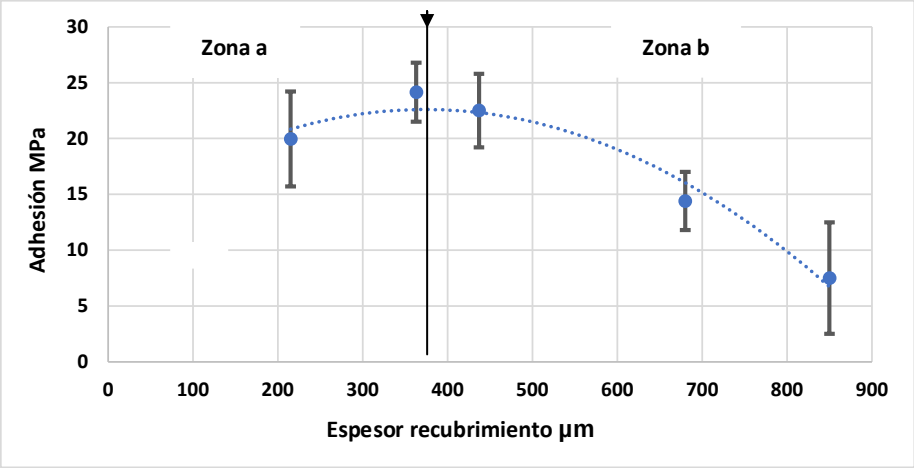
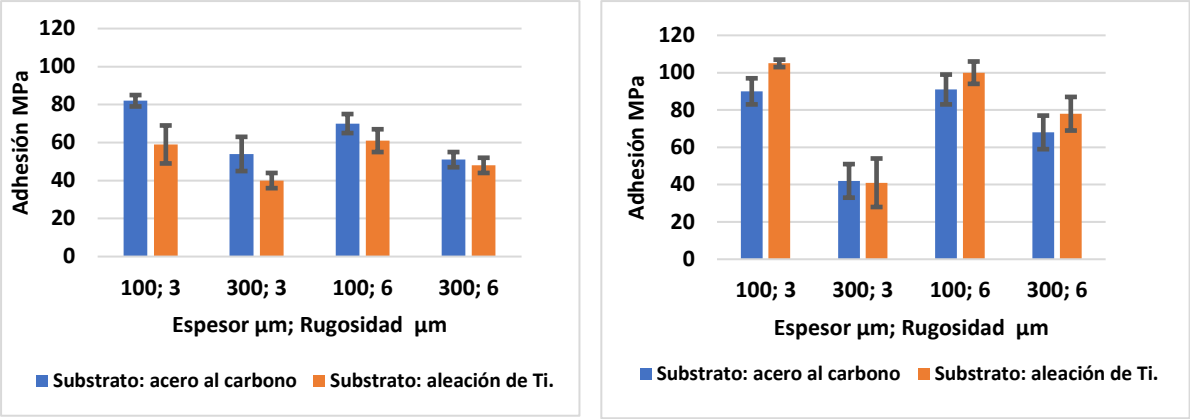


Figura 27: adhesión (ensayo TAT) de un recubrimiento fabricado mediante rociado térmico versus el espesor de recubrimiento [56].

En gráficos de este estilo, se pueden distinguir dos zonas de importancia; una zona “a” en dónde la adhesión aumenta, y una zona “b” dónde disminuye. Podríamos entender que la zona “a” responde a la Figura 26 , pues a medida que aumenta el espesor también lo hace la adhesión, sin embargo, la zona “b” comienza a desplazar este comportamiento frente a otro de mayor importancia, el cual invierte dicha tendencia. Este comportamiento puede ser atribuido a esfuerzos residuales. En la sección 4.5 se realizará una descripción detallada de este fenómeno. Ahora bien, si se consideran los esfuerzos residuales, se puede argumentar que en la zona “a” el valor medido de adhesión aumenta a medida que el espesor del recubrimiento lo hace, pues cuanto mayor es el espesor de este, menor es la falta de uniformidad en la distribución de los esfuerzos. Sin embargo, para espesores mayores, esfuerzos residuales de tracción pueden ser predominantes (ver sección 4.5) y se hace más complejo transmitir el esfuerzo de tracción a través del recubrimiento, haciendo que sea menos probable lograr una falla de adhesión en la interfaz, pues las fuerzas de cohesión del recubrimiento deben ser elevadas. También la zona “b” según se explica en [56] tiene relación con que al aumentar sobre un determinado límite el espesor del recubrimiento, aumenta la diferencia de esfuerzos entre la superficie y la interfaz, disminuyendo su uniformidad y perjudicando la adhesión.

Otro aspecto importante a tener en cuenta se relaciona con el ensayo TAT y en general con todos los ensayos que utilicen adhesivos. Marot *et al*. [52] establecieron que comúnmente los recubrimientos quedan con cierto porcentaje de porosidad, el cual será mayor o menor dependiendo del método de rociado térmico utilizado y de los materiales involucrados. Cuando el revestimiento es muy delgado, se puede propiciar una penetración del pegamento utilizado, el cual puede llegar incluso al substrato aumentando de esta manera los valores de adhesión medidos. Un ejemplo de esta situación la encontramos en la Figura 28, en dónde se puede apreciar en todos los casos, sin importar los materiales utilizados para el recubrimiento y el substrato, que un espesor de 100 µm se relaciona con valores de adhesión mayores en comparación con un espesor de 300 µm.



(a) (b)

Figura 28: influencia de espesor y rugosidad en la adhesión de recubrimientos (a) metálicos y (b) cerámicos fabricados por rociado térmico FS [9].

Ahora bien, esta situación se considera un ejemplo de datos falseados por la influencia del pegamento utilizado en el ensayo y tiene su base en dos hechos fundamentales: (i) el método de rociado térmico utilizado, es decir, que genere alto nivel de porosidad y (ii) un espesor de recubrimiento delgado. El método de rociado térmico FS (polvo rociado por llama), según la Tabla 2, es un método que exhibe gran cantidad de porosidad en comparación con otros métodos como HVOF o rociado por plasma. Si a esto se agrega un espesor de 100 µm, el cual es menor a muchos de los espesores utilizados con frecuencia, entonces aumenta la probabilidad de que ocurra este fenómeno.

Tabla 2: porosidad para distintos métodos de rociado térmico [87]

Característica	Tipo de recubrimiento	FS	HVOF	EAS	APS
Porosidad %	Aleaciones de fierro	3-10	<2	3-10	2-5
	Aleaciones no ferrosas	3-10	<2	3-10	2-5
	Aleaciones auto fundentes	<2 (fundido)	<2		
	Cerámicas	5-15			1-2
	Carburos	5-15	<1		2-3

De la Figura 28 también se puede observar que para el ensayo TAT, los recubrimientos cerámicos tienden a exhibir valores de adhesión más altos que los recubrimientos metálicos, sin embargo, se reportó [9] que las fallas obtenidas se inclinaron a comportamientos cohesivos. En dicho escenario, el argumento más objetivo sería indicar que los revestimientos cerámicos expusieron una mayor cohesión. Además, otro aspecto a considerar reside en que existe una diferencia de adhesión al variar el substrato. Para el caso de recubrimientos metálicos se observa que la adhesión aumenta en substratos de acero al carbono, mientras que para recubrimientos cerámicos, el substrato de aleación de titanio (Ti-6Al-4V) se relacionó con aumentos en la adhesión. Esta situación en cuestión se analiza en la sección 4.5, tomando en cuenta los coeficientes térmicos de expansión de los materiales involucrados, los cuales influyen en los esfuerzos residuales.

En la misma línea de análisis, la Figura 29 muestra un caso de recubrimientos cermet depositados mediante rociado térmico del tipo HVOF, en dónde se observan dos espesores en estudio correspondientes a 500 y 220 µm. Además de variar el espesor, también se varía el substrato, sin embargo, los resultados observados dan bastante poca información. Para poder comprender este escenario, es relevante la información del documento [9] en el cual se señala que para los substratos de X_3CrNiMo y NiCr 80-20 la falla exhibida fue adhesiva entre la contraparte y el pegamento utilizado tal como se indica en la Figura 30, mientras que la falla correspondiente al substrato CoCr fue cohesiva. Si bien, se cuenta con la información de ensayos fallidos, aun así, se extraen conclusiones de importancia. La más relevante es comprender que la adhesión de estos recubrimientos presenta niveles mayores a los reportados, por lo que se debió buscar un pegamento de mayor resistencia mecánica, puesto que el utilizado para realizar el ensayo, según lo que se observa tiene un límite de alrededor de 65 MPa. En el caso de la columna del substrato CoCr, el pequeño valor de adhesión informado teniendo en cuenta que la falla fue cohesiva, es improbable que tenga relación con el substrato utilizado. Según [9], luego de los análisis se encontró una mayor cantidad de óxidos en este recubrimiento cuya razón es desconocida, pero que promovió la delaminación entre

los splats del recubrimiento y, por lo tanto, promovió una falla cohesiva. Los splats mencionados son una designación para la morfología que adoptan las partículas proyectadas (una especie de disco) al impactar sobre la superficie del substrato y cuyo apilamiento sucesivo da origen a la estructura del recubrimiento.

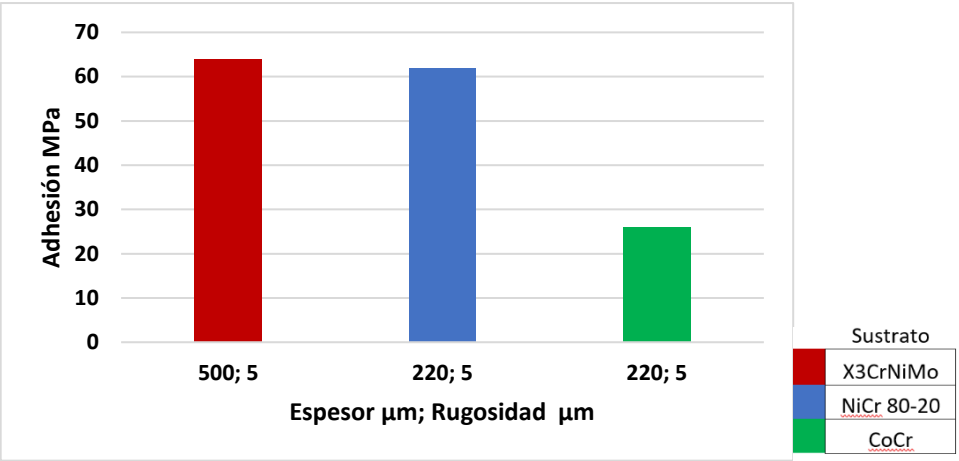


Figura 29: ensayo TAT para recubrimientos cermet HVOF sobre diferentes substratos [9].

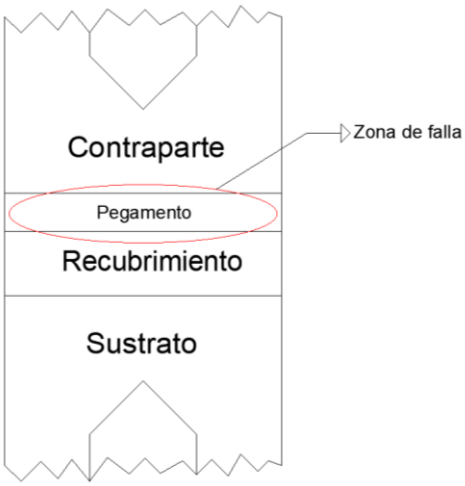
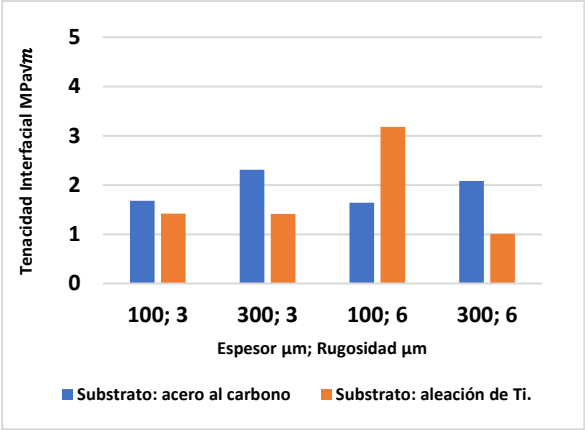


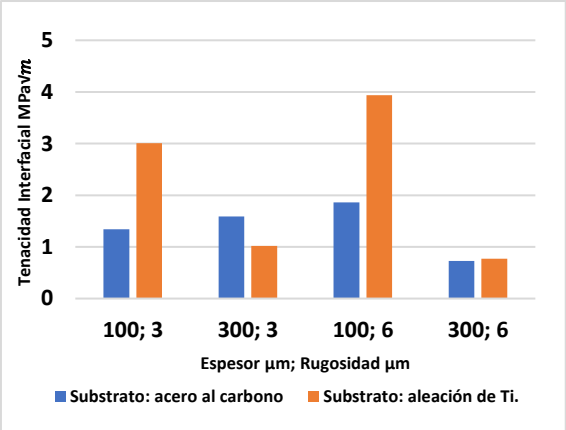
Figura 30: ejemplificación de falla en el pegamento utilizado para un ensayo TAT (fuente:elaboración propia)

Mayor información recopilada en torno al espesor de un recubrimiento, viene dado por el ensayo de indentación interfacial. La Figura 31 muestra los valores de

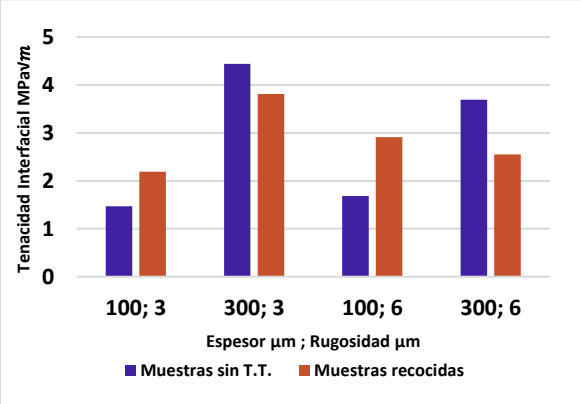
adhesión en función de la tenacidad interfacial para dos métodos de rociado térmico: FS y VPS. En la Figura 31(a) para el caso particular de un substrato de acero al carbono, se observa que la tenacidad interfacial aumenta con el espesor, sin embargo, al cambiar el substrato a una aleación de titanio (Ti-6Al-4V), la Figura 30(a) y Figura 30(b) muestran que la adhesión disminuye al aumentar el espesor del recubrimiento. Chicot *et al*. [64] comentó que estas diferencias pueden explicarse por la presencia de diferentes estados de esfuerzos residuales que pueden diferir del substrato de aleación de titanio al substrato de acero. Respecto a este punto, es adecuado mencionar que el ensayo de indentación es particularmente sensible a los esfuerzos residuales en la interfaz.



(a)



(b)



(c)

Figura 31: ensayo de indentación interfacial para: (a) recubrimientos metálicos FS, (b) recubrimientos cerámicos FS y (c) recubrimientos metálicos VPS [9].

Ahora bien, la pregunta que podría plantearse es ¿cómo se relacionan los materiales involucrados con los esfuerzos residuales? y para responder esta inquietud es necesario entender que cada material tiene características que los diferencian de los demás, como por ejemplo propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y térmica, etc. Una de las distinciones del rociado térmico es que involucra temperatura lo que resulta en dilatación o contracción de un cuerpo. Esta característica se mide en los materiales por medio del coeficiente de expansión térmica, y es un valor de importancia para entender el resultado del estado final de esfuerzos residuales en el conjunto recubrimiento substrato. Dicho fenómeno, se explica con mayor detalle en la sección 4.5.

De acuerdo con la Figura 31 (c) se puede observar que los valores de adhesión en términos de tenacidad interfacial alcanzan en general valores más altos para rociado térmico del tipo VPS que para un FS. Esto tiene su explicación en el origen de la técnica, pues como se puede ver en la Tabla 1, ambos se diferencian en términos de calidad de revestimiento, tomando en cuenta microestructura, porosidad y nivel de esfuerzos residuales. El método de FS según se observó en la Tabla 2, posee una elevada porosidad y además posee velocidades de partícula de unos 50 m/s [87] en comparación con el método VPS que puede llegar a velocidades de partícula de hasta 450 m/s. Figura 31 Otra finalidad de la Figura 31 (c) es comparar los resultados de tenacidad interfacial para una muestra que ha sido recocida. Este tratamiento térmico es realizado con frecuencia en la industria con la finalidad de aliviar esfuerzos residuales realizado generalmente a temperaturas de entre 600 y 800 °C por un intervalo determinado de tiempo. Según se puede observar, para espesores de 100 µm, un tratamiento térmico de alivio de esfuerzos aumenta la tenacidad interfacial, mientras que para 300 µm la disminuye. Según se explica en la sección 7.1, un recocido puede aumentar la adhesión si se disminuyen los esfuerzos de tracción, la diferencia de esfuerzos en la interfaz o se propicia una unión metalúrgica a través de la interdifusión en la interfaz. Por su parte, en la sección 4.4 se explica que los esfuerzos residuales y particularmente las diferencias en la interfaz, disminuyen para espesores mayores por un posible efecto de

recocido. Teniendo en cuenta esto, una explicación de la Figura 31 (c) se puede relacionar con que el espesor de 100 µm sufre una disminución más abrupta de la diferencia de esfuerzos en la interfaz, y en consecuencia demuestra un aumento notorio en la adhesión.

En otro escenario, la Figura 32 muestra tres casos con un tipo de rugosidad cada uno, midiendo la adhesión en términos de la información recogida por cada uno de los tres ensayos estudiados. A grandes rasgos, se observa que tanto la tenacidad interfacial y el esfuerzo de corte aumentan en conjunto con el incremento del espesor, mientras que el ensayo TAT no parece mostrar una tendencia clara, e incluso, se tiende a ver una disminución en la adhesión a medida que el espesor ensayado llega a 480 µm. Sin embargo, es preciso recordar que para espesores delgados existe posibilidad de que este ensayo falsee resultados, y más importante aún, es la variabilidad de resultados propios de la naturaleza del ensayo, pues en sí mismo conlleva la mezcla de esfuerzos complejos de tracción y de cizallamiento que dificultan su interpretación, lo cual confirma Staia *et al.* [85]. Esto no ocurre con el ensayo de indentación interfacial, el cual recopila información más concisa, pues mide directamente la resistencia a la iniciación de una grieta en la interfaz sin una mayor influencia de agentes externos, y además pudiendo tener mayor control de una medición válida. Respecto al ensayo de corte, este es fácil de realizar y las muestras pueden ser preparadas al por mayor, lo que da como beneficio realizar mayor cantidad de ensayos para cada condición dada, disminuyendo de esta manera la varianza de los datos. Más información relacionada a la comparación de los tres ensayos se encuentra en la sección 4.12.

Según el párrafo anterior, lo más responsable es inclinarse por la información entregada por los ensayos de corte e indentación, los cuales apoyan una tendencia con pendiente positiva respecto al incremento del espesor, sin variar las demás condiciones del ensayo.

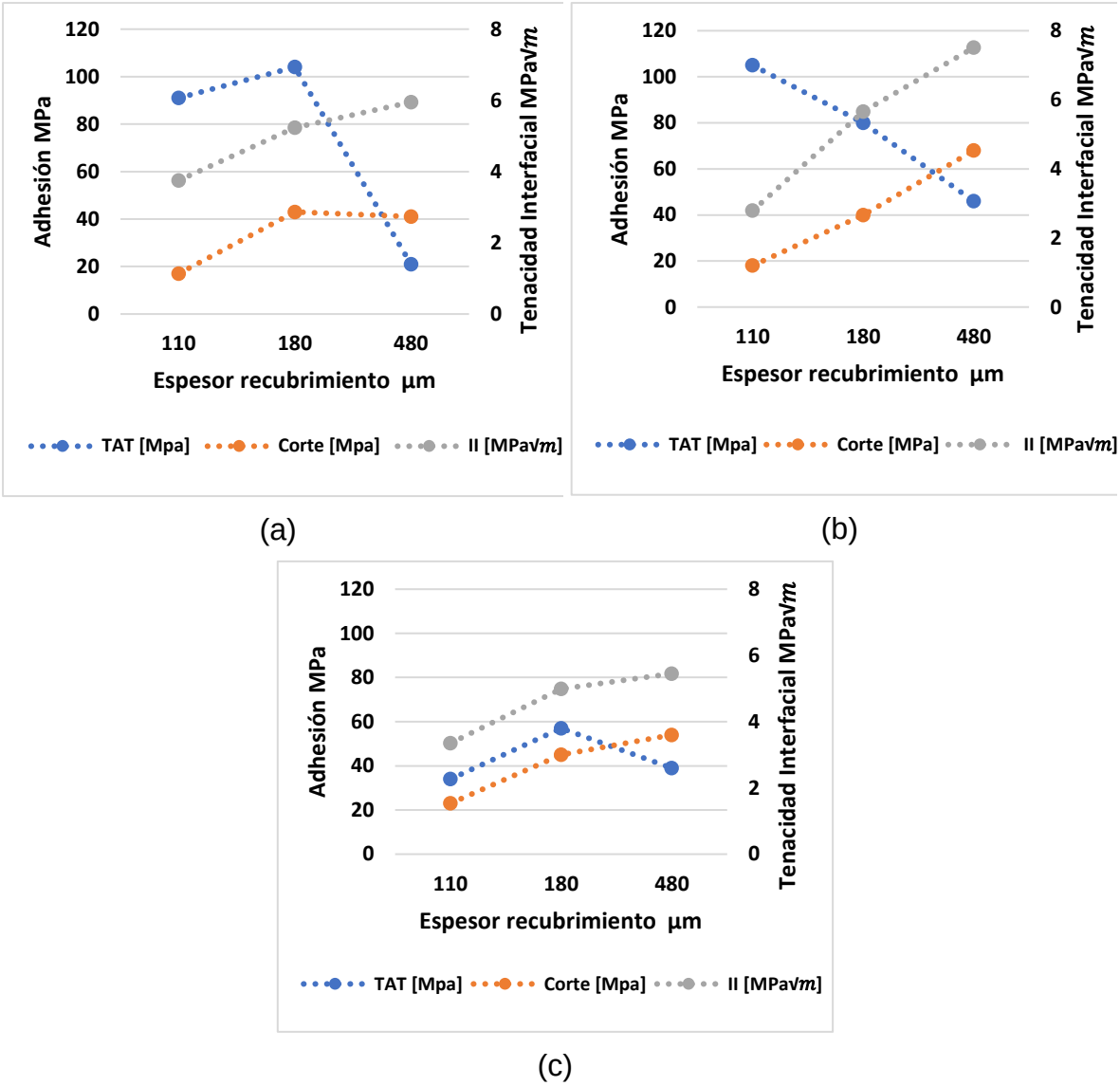


Figura 32: adhesión versus espesor para tres diferentes rugosidades; a) 2,3 µm, b) 4,5 µm y c) 6 µm, para recubrimientos NiCr 80-20 fabricados por VPS, sobre substrato de acero S 235 [68].

La Figura 32 revela que las tendencias para los ensayos de indentación y corte son ascendentes en todos los casos, lo cual postula que los valores de adhesión reportados aumentan con el espesor, al menos en revestimientos metálicos. En la misma línea de análisis, el mismo principio se observa en la Figura 31 c) en dónde se observa una tendencia similar para recubrimientos metálicos. Respecto a esto, los autores J. Lesage *et al*. [65] presentaron una conclusión similar. Lo anterior puede tener relación con la mayor ductilidad que presenta este tipo de materiales,

lo cual les permite tener un comportamiento más predecible a medida que aumenta el espesor.

En cuanto a la adhesión medida en términos de indentación interfacial para recubrimientos cermet fabricados mediante rociado térmico del tipo HVOF, la Figura 33 muestra un aumento claro con respecto al incremento del espesor del recubrimiento. Para este caso particular la diferencia es tan notable que llega casi a los 6 MPa$\sqrt{m}$. Además, se observa que el substrato no presenta mayor relevancia en cuanto a los valores reportados de tenacidad interfacial. Esto se puede atribuir al bajo CET de los materiales cermet, lo cual permite que generen uniones de mayor calidad frente a un substrato aleatorio. De esto se habla con mayor detalle en la sección 4.5.

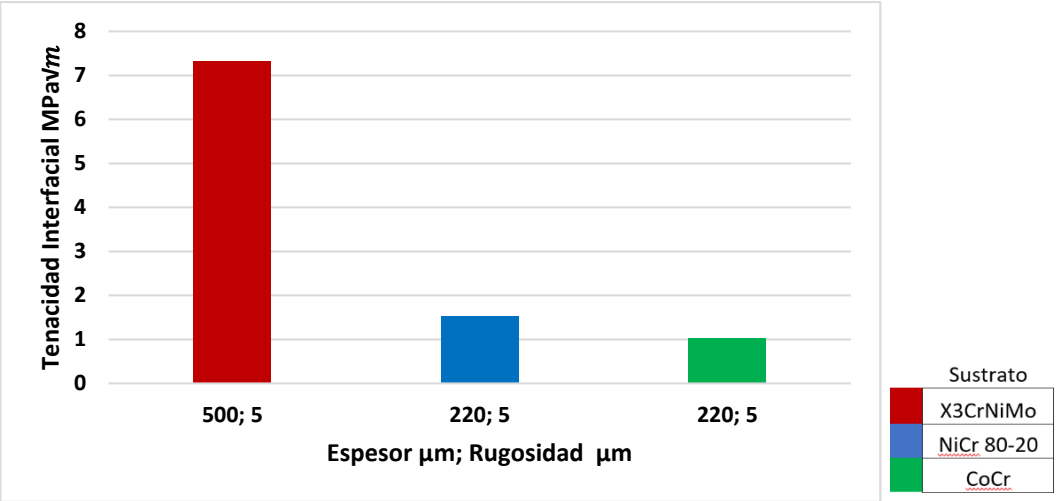


Figura 33: tenacidad interfacial para recubrimientos cermet HVOF [9].

Para concluir esta sección, volver a la Figura 32 nos es de mucha utilidad, pues muestra la comparación del nivel de adhesión exhibido por cada ensayo. Es necesario recordar que los tres ensayos en estudio son diferentes, pues construyen valores de adhesión respecto a información distinta, y, por lo tanto, en estricto rigor no pueden ser analíticamente comparables. Sin embargo, uno como lector espera que, si las informaciones obtenidas provienen del mismo conjunto substrato

recubrimiento, entonces también se debiera poder encontrar un cierto tipo de tendencia que las relacione. Como veremos, el lograr este objetivo es complejo, puesto que el rociado térmico es un proceso muy dinámico y casi imposible de comparar en circunstancias totalmente iguales, lo que da como consecuencia resultados más variables. Dicha adversidad, se podría atenuar con una data más extensa, no obstante, nuevamente existen dificultades pues realizar ensayos con baja dispersión de datos y, además, variando circunstancias, conlleva muchísimo tiempo y costo, lo que para casos prácticos no lo hace conveniente. En este ámbito, es recomendable unir esfuerzos, de manera tal que se puedan utilizar los distintos experimentos realizados en variados laboratorios, dentro de una plataforma online que permita realizar una comparación más genuina.

En resumen, se ha comprobado analíticamente que el aumento de el espesor influye en la adhesión del recubrimiento, sin embargo, gran parte de las explicaciones de los comportamientos exhibidos se asocia a los esfuerzos residuales que a su vez se relacionan con el espesor del recubrimiento, lo que hace más compleja la comprensión de las tendencias exhibidas.

Finalmente es clave comprender que la influencia del espesor del recubrimiento está ligada directamente con su cohesión, y esta a su vez dependerá del método de rociado térmico utilizado y de las características de los materiales involucrados, por lo que también se deben considerar estos factores. Respecto a la cohesión del recubrimiento, esta es más relevante para los ensayos de corte y de tracción, pues el esfuerzo generado por la aplicación del ensayo se debe transmitir directamente a la interfaz, a través del recubrimiento. De hecho, ocurre con frecuencia que gran parte de las fallas obtenidas al intentar medir adhesión se asignan a un desmoronamiento del recubrimiento [9](el ensayo de corte es el principal exponente de estas fallas), es decir, a una falla cohesiva.

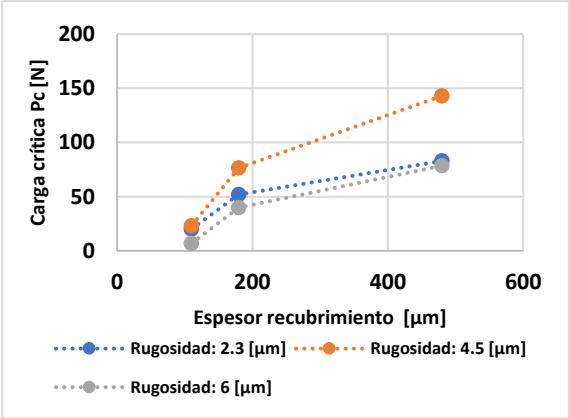
4.4 Tenacidad interfacial en función del espesor del recubrimiento

El caso de la tenacidad interfacial obtenida mediante el ensayo de indentación interfacial se analiza como un caso especial, pues es el único ensayo que se realiza en la interfaz estando exento de otras variables que complican el análisis de resultados, como por ejemplo la cohesión del recubrimiento. Además, la adhesión en términos de la tenacidad interfacial es sensible al estado de esfuerzo residual en la interfaz, lo que puede ayudar a comprender de mejor manera la adhesión en un conjunto substrato recubrimiento, puesto que este nivel de sensibilidad no lo demuestran los otros ensayos. Respecto a la influencia del espesor del recubrimiento Lesage y Chicot [65] demostraron que esta es notoria en los resultados de la tenacidad de la interfaz. Por su parte, Khan [36] comprobó que el espesor del recubrimiento tiene relación con los esfuerzos residuales.[79][52]

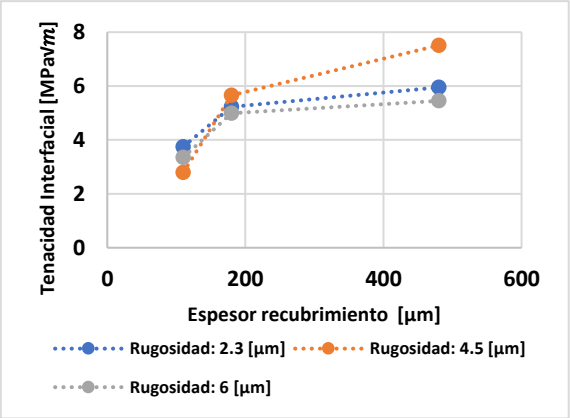
Ahora bien, de acuerdo con la sección 4.11, el modelo analítico para la tenacidad interfacial considera fundamental el "punto crítico" (P_c, a_c), pues este representa el preciso instante en el cual se genera una grieta en la interfaz sin la influencia de la resistencia del recubrimiento a la penetración del indentador, y, por lo tanto, es un pilar fundamental del valor de tenacidad interfacial reportado.

Por su parte, la carga crítica es uno de los valores de importancia que se introduce en el modelo analítico de la Ecuación (1) y se ha encontrado que este valor aumenta a medida que lo hace el espesor del recubrimiento. El respaldo de esta información lo podemos observar en la Figura 34(a), dónde se observa que, para distintas rugosidades de recubrimiento, la carga crítica siempre aumenta a medida que lo hace el espesor, y conociendo que este valor aporta una magnitud directamente proporcional al modelo analítico de la Ecuación (1) para la obtención de la tenacidad interfacial, entonces no es de sorprenderse que ésta presente una tendencia similar, tal como se corrobora en la Figura 34(b). Retomando el análisis, dado que la carga crítica P_c corresponde al límite por el cual no se forma ninguna grieta durante la indentación, las diferencias en los valores de P_c no pueden ser el resultado de la flexión del revestimiento. Si se supone que no se induce una modificación

significativa de la unión entre el substrato y el recubrimiento por un cambio en el espesor, entonces se postula [68], [90] que solo los esfuerzos residuales (en este caso las relacionadas a la interfaz y que se explican en la sección 4.5), son responsables de la variación del P_c con el espesor del revestimiento.



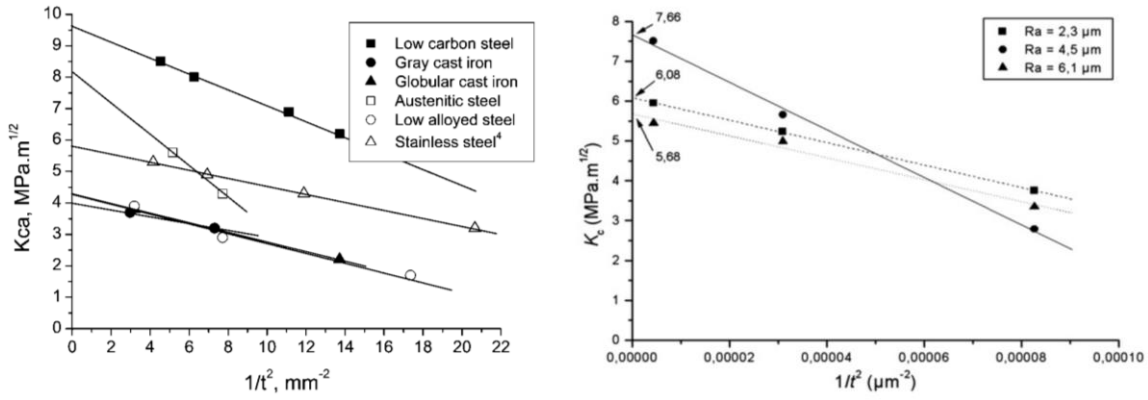
(a)



(b)

Figura 34: ensayo de indentación interfacial para recubrimientos NiCr 80-20 VPS para tres diferentes rugosidades; a) carga crítica versus espesor de recubrimiento; b) tenacidad interfacial versus espesor de recubrimiento [68].

Para comprobar aquello, los autores citados concuerdan en que si se pudiera encontrar un parámetro relacionado con los esfuerzos residuales en la interfaz ($P(\sigma)$), será posible evaluar su efecto por un factor $1/t^2$, donde t es el espesor del recubrimiento. En tal caso, se puede obtener una variación lineal de la tenacidad interfacial versus $1/t^2$, tal como se observa en la Figura 35. De igual manera, es notorio que la pendiente de la curva puede variar si se cambian los materiales de la pareja recubrimiento substrato, o la rugosidad de la interfaz. Sin embargo, la información más importante que entrega la figura expresada sobre los ejes que exhibe, es que se puede extrapolar la línea de tendencia para un espesor infinito, en dónde $1/t^2$ tiende a cero y K_{ca} obtiene un valor independiente del espesor, que para efectos prácticos se denomina K_{ca_o}.



(a) (b)

Figura 35: influencia del espesor del recubrimiento t, en la tenacidad interfacial Kca para (a) recubrimientos Cr_3C_2 – NiCr depositados mediante rociado térmico del tipo HVOF sobre diferentes substratos (acero con bajo contenido de carbono, fundición gris, fundición de grafito globular, acero austenítico y acero de baja aleación) y (b) recubrimientos de NiCr 80-20 sobre substratos de acero S235 con tres diferentes rugosidades, mediante rociado térmico del tipo VPS [68], [90].

De esta manera, la tenacidad interfacial K_{ca} de una pareja recubrimiento substrato se puede expresar por dos términos; K_{ca_o} que es la tenacidad extrapolada para un espesor infinito en dónde los esfuerzos residuales se pueden considerar despreciables, y $P(\sigma)/t^2$ que representaría la influencia que ejercen los esfuerzos residuales en la interfaz sobre el sistema, respecto a la variación del espesor del recubrimiento. La representación anterior en términos analíticos es la siguiente:

$$K_{ca} = K_{ca_o} + \frac{P(\sigma)}{t^2} \tag{3}$$

La Ecuación (3) es relevante, pues propone que los resultados reportados por el ensayo de indentación son una colaboración entre la tenacidad interfacial inherente del conjunto substrato recubrimiento y los esfuerzos residuales presentes en la interfaz que se relacionan de manera inversamente proporcional con el espesor al cuadrado. Si esta ecuación es correcta, entonces cada conjunto substrato recubrimiento posee un mismo valor de tenacidad interfacial K_{ca_o}, independiente de

su espesor. Esta afirmación se puede comprobar eliminando el segundo término de la Ecuación (3) para distintos ensayos sobre sistemas idénticos que sólo varíen en el espesor de recubrimiento. Para lograr el objetivo, se debe ensayar espesores demasiado elevados o eliminar los esfuerzos residuales del sistema mediante un tratamiento térmico adecuado. Al utilizar la segunda opción, los autores confirmaron esta hipótesis, pues mediante un tratamiento térmico de alivio de esfuerzos conveniente, lograron que fuera despreciable el segundo componente de la ecuación, logrando así obtener el K_{ca_o} para cada conjunto de ensayo en particular. Los resultados que obtuvieron se muestran en la Figura 36, en dónde se observa que se puede obtener un punto crítico único (P_c, a_c), independiente del espesor de cada recubrimiento cuando se aplica un tratamiento térmico adecuado de alivio de esfuerzos a las muestras ensayadas, y, en consecuencia, un único K_{ca_o} para cada par substrato recubrimiento.

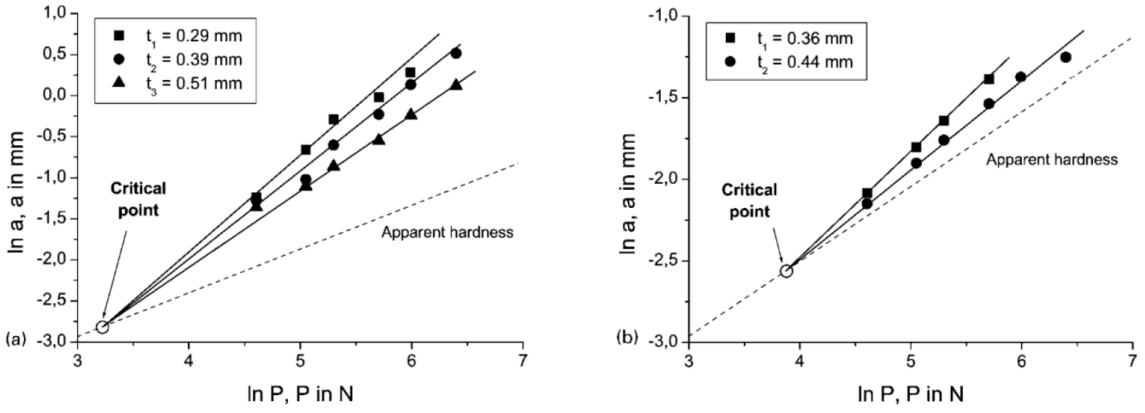


Figura 36: representación bilogarítmica del largo de grieta o huella generada versus la carga P aplicada del indentador, para muestras recocidas de; a) estelite sobre substrato de acero inoxidable y b) Cr_3C_2–NiCr sobre acero austenítico [90].

Por lo tanto, de acuerdo con los resultados presentados, la tenacidad interfacial para un determinado par recubrimiento/substrato es única para un sistema sin variar los materiales involucrados ni la rugosidad interfacial, y su variación en la práctica es debido únicamente a la influencia de los esfuerzos residuales que se relacionan con el espesor del recubrimiento.

Se explicó que la tenacidad interfacial en condiciones normales varía en función del aumento del espesor, y dicha variación se adjudicó a la influencia de los esfuerzos residuales presentes en el sistema, los cuales cambian con el espesor del recubrimiento. Ahora bien, si existe un parámetro ($P(\sigma)$) relacionado con los esfuerzos residuales del sistema, es posible evaluar su efecto por un factor $1/t^2$, debido a que, para un espesor infinito los esfuerzos residuales se asumen despreciables y se podría llegar a un valor inherente de tenacidad interfacial para el sistema independiente del espesor. Para entender esto se propuso la Ecuación (3), la cual permite teóricamente entender la hipótesis, pero, además, se observó que al graficar los valores de K_{ca} versus $1/t^2$ y extrapolar los datos, también es posible ratificar dicha hipótesis. Finalmente, los investigadores corroboraron la hipótesis al eliminar los esfuerzos residuales mediante un tratamiento térmico adecuado, de variadas muestras bajo las mismas condiciones y que solo diferían en el espesor de recubrimiento, pudiendo observar que todas poseían un mismo punto crítico (P_c, a_c) y, por lo tanto, un mismo valor de tenacidad interfacial, el cual se denominó K_{ca_o}. De esta manera, cada par substrato revestimiento posee un único valor de tenacidad interfacial, y la variación exhibida en la realidad se debe a la influencia de los esfuerzos residuales, las cuales varían con el espesor del recubrimiento.

4.5 Fenómeno de esfuerzos residuales en un rociado térmico

Una característica particular de los recubrimientos rociados térmicamente es que contienen esfuerzos residuales después del rociado y posterior enfriamiento [91]. Los esfuerzos residuales generados pueden tener una intensidad y distribución interior muy diferente, dependiendo de los materiales y las condiciones de procesamiento [92].

Como se reconoce que los esfuerzos residuales juegan un papel importante en la adhesión de los recubrimientos y en el rendimiento de servicio de las piezas mecánicas [93], es necesario evaluar con precisión su influencia. Además,

dependiendo de la prueba utilizada para evaluar la adhesión, diferentes volúmenes del recubrimiento pueden participar en el proceso de delaminación, haciendo más variable el análisis [92].

Las fuentes de los esfuerzos residuales pueden ser variados, pero en general, se reconoce que el estado de esfuerzos en un recubrimiento proyectado térmicamente tiene dos orígenes principales: (i) durante la primera etapa de la deposición, las partículas fundidas individuales calientan el substrato y solidifican (enfriamiento primario). Como la contracción completa no es posible debido a la presencia del substrato y/o a las partículas vecinas, se genera lo que se conoce como esfuerzos de temple (quenching stresses) y, por otro lado, (ii) durante la segunda etapa del proceso de rociado se generan esfuerzos producto del desajuste térmico y del CET entre el recubrimiento y el substrato, lo que ocurre ya en estado sólido y es denominado como enfriamiento secundario.

Ambos casos mencionados, se describen a continuación.

Enfriamiento primario [9]: cuando las partículas impactan el substrato durante la deposición, se forman los splats, los cuales rápidamente solidifican y se enfrían. Durante este enfriamiento, la contracción térmica de los splats puede ser inhibida por el material adyacente, produciendo esfuerzos de tracción en ellos. Como los splats son típicamente de unos pocos micrómetros de espesor, siempre se puede suponer que están sobre un substrato masivo y que el esfuerzo de desajuste asociado a la contracción se acomoda totalmente dentro del splat. El valor de estos esfuerzos puede variar en un amplio rango, pero siempre son de tracción. La magnitud de estos esfuerzos no depende fuertemente del material del substrato, pero varía significativamente con el material del recubrimiento y las siguientes condiciones de rociado térmico:

i. Distancia de rociado debido a los cambios de unión entre los splats asociados con un incremento de temperatura y velocidad en las partículas.

ii. El flujo de deposición, determinado por el flujo de alimentación de polvos y la velocidad transversal de la torcha.

iii. La temperatura inicial del substrato.

En la Figura 37 se muestra una disminución en el esfuerzo lateral acumulado en los splats σ_q con el aumento de la temperatura del substrato T_s. Esto se explica porque el ΔT entre T_s y la temperatura de deposición disminuye, dando lugar a una contracción menos brusca de los splats. El esfuerzo σ_q es el más difícil de cuantificar y aporta la principal incertidumbre al valor final de esfuerzos residuales [94].

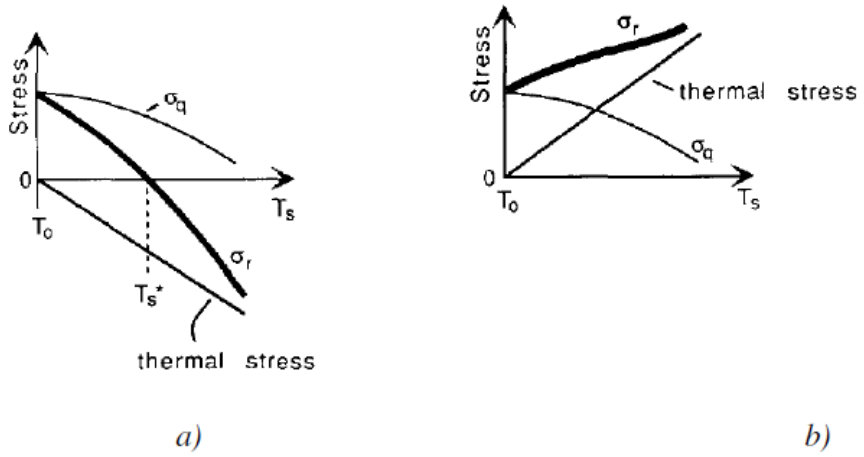


Figura 37: diagrama esquemático de la variación de los esfuerzos residuales finales σ_r y del promedio del esfuerzo lateral acumulada en los splats σ_q, para el recubrimiento en función de la temperatura del substrato durante el rociado térmico; a) $\alpha_r < \alpha_s$, b) $\alpha_r > \alpha_s$, donde α_r= CET recubrimiento, y α_s= CET substrato [94].

<u>Enfriamiento secundario</u> [9]: En este caso se incluyen esfuerzos que provienen del enfriamiento del substrato y revestimiento en conjunto, con o sin gradientes térmicos. Los resultados es posible observarlos a escala macroscópica, puesto que el recubrimiento (considerado como un sólido continuo), tiende a curvarse. Este tipo

de esfuerzo puede ser de tracción o compresión, dependiendo de los coeficientes de expansión y gradientes térmicos presentes. La Ecuación 4 describe los esfuerzos generados durante el enfriamiento secundario.

$$\sigma_{th} = \frac{E_s}{1 - V_s}\left(\alpha_r(T_a) - \alpha_s(T_a)\right) * (T_d - T_c) \quad (4)$$

donde:

T_d: temperatura de deposición, K.

T_a: temperatura ambiente, K.

α_s, α_r: coeficientes de expansión térmica (CET) del substrato y recubrimiento, respectivamente, K^{-1}.

E_s: módulo de Young del substrato, MPa.

La Figura 37(a) muestra que para $\alpha_r < \alpha_s$, los esfuerzos residuales finales σ_r pueden cambiar de tracción a compresión con el aumento de la temperatura del substrato T_s. Dicho comportamiento tiene su explicación en la mayor dilatación que sufre el substrato a mayor temperatura, lo que provocará también una mayor contracción al momento de enfriarse y, en consecuencia, el recubrimiento se verá expuesto a un mayor estado de compresión, lo que se esquematiza en la Figura 38(a). Este fenómeno se produce sólo cuando $\alpha_r < \alpha_s$, pues en caso contrario, la contracción del recubrimiento es predominante (Figura 38(b)), generando esfuerzos de tracción (Figura 37 (b)).

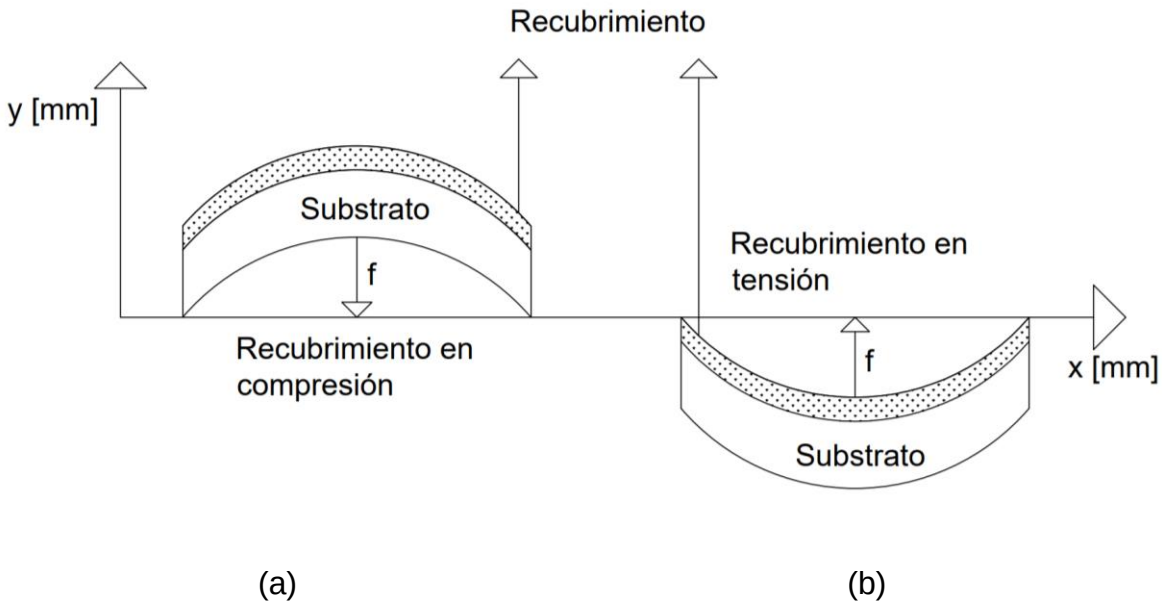


Figura 38: curvatura de la muestra, respecto al estado final de esfuerzos residuales (a) recubrimiento en compresión, y (b) recubrimiento en tensión (tracción) [9].

La Tabla 3 resume el estado de esfuerzos residuales resultantes, en base a los coeficientes de expansión térmica (CET) tanto del substrato como del recubrimiento, y la Tabla 4 presenta algunos CET de importancia correspondientes a materiales que se utilizan con frecuencia en esta investigación.

Tabla 3: resultado de los esfuerzos residuales, según la combinación de los CET de substrato y recubrimiento [9].

Origen del esfuerzo.	$\alpha_r < \alpha_s$	$\alpha_r = \alpha_s$	$\alpha_r > \alpha_s$
Esfuerzo de enfriamiento (enfriamiento primario).	esfuerzo de tracción	esfuerzo de tracción	esfuerzo de tracción
Esfuerzo térmico (enfriamientos secundarios).	esfuerzo de compresión	neutro	esfuerzo de tracción
Resultado de esfuerzo residual	esfuerzo de tracción o compresión	esfuerzo de tracción	esfuerzo de tracción

Tabla 4: coeficientes de expansión térmica aproximados para materiales de interés [9].

Material	α μm/mK
NiCr 80-20	12.5
Ti-6Al-4V	8.6
Al_2O_3	8.5
St 52-3 (ASTM A572 G50)	12
WC-12Co	5.1
AISI 304	17.2
WC-Co-Cr	5.8

La Figura 39 muestra una representación esquemática de los esfuerzos generados en el enfriamiento primario y secundario y cuya combinación da como resultado el estado de esfuerzos residuales finales en el par recubrimiento substrato.

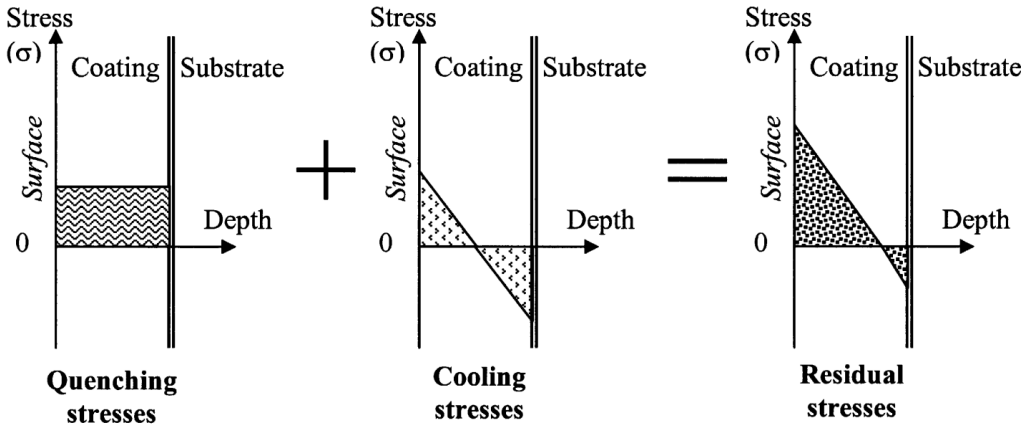


Figura 39: representación esquemática para los esfuerzos residuales generadas a partir de enfriamiento primario y secundario en un rociado térmico [9]. Quenching stresses o esfuerzos de temple desarrollados durante la etapa de enfriamiento primario. Cooling stresses o esfuerzos desarrollados durante el enfriamiento en estado sólido. El estado de esfuerzos residuales resultante será la sumatoria de los esfuerzos anteriores.

De igual manera, es pertinente mencionar que otros factores aportan al estado de esfuerzo residual final, tales como el granallado previo del substrato, el impacto de

las partículas depositadas sobre este, transformaciones de fase acompañadas de cambios volumétricos y cambios químicos como la oxidación [9].

Lo ya comentado hace que sea complejo el análisis de los ensayos de adhesión, puesto que los esfuerzos residuales tienen gran influencia en estos, y, a la vez pueden ser muy diversos. En el contexto descrito, altos esfuerzos de tracción conducen al agrietamiento del recubrimiento, mientras que los esfuerzos de compresión suprimen la formación de grietas y su propagación, siempre que no sean excesivamente altos, pues en tal escenario pueden ser perjudiciales provocando delaminación del recubrimiento sobre el substrato [95].

Ahora bien, la distribución de esfuerzos, y su estado de compresión o tensión en los recubrimientos, también es fuertemente dependiente del proceso de rociado térmico y las condiciones de aplicación. Por ejemplo, considerando un recubrimiento metálico NiCr 80-20 sobre substrato de acero AISI 304, mediante rociado térmico del tipo VPS, se tiene un CET para el recubrimiento de $\alpha_r = 12.5$ µm/mK versus uno de $\alpha_s = 17.2$ µm/mK para el substrato. En este caso, los esfuerzos inducidos son predominantemente asignados a enfriamientos secundarios y, en consecuencia, muestran mayor posibilidad de tener un resultado final de esfuerzos de compresión. En general, cuando $\Delta\alpha_r^s$ es considerable como ocurre en esta ocasión y siempre que el CET de mayor valor sea el del substrato, toman mayor importancia los esfuerzos debido a la contracción térmica generada con el enfriamiento secundario. Este enfriamiento se lleva a cabo entre la temperatura inicial de deposición (balance entre la temperatura del polvo proyectado y la temperatura superficial del substrato) y la temperatura ambiente, por lo que mientras mayor sea este gradiente, es más probable tener como resultado esfuerzos de compresión asociados a los enfriamientos secundarios (debido a la contracción predominante del substrato).

Por su parte, la Figura 40 muestra la variación del CET y del módulo de Young para un recubrimiento NiCr 80-20 y substrato de acero AISI 304 a distintas temperaturas. Se observa una disminución del módulo de Young y un aumento del CET en ambos casos para un aumento en la temperatura. Esto demuestra la complejidad que

implica la variación térmica en la combinación de un recubrimiento y substrato, pues al ser distintos materiales y al estar a distintas temperaturas, no acomodan de igual manera los desajustes producidos. Para este caso particular, el substrato tiene un mayor CET, el cual se mantiene proporcional con el aumento de la temperatura a la vez que pierde rigidez de manera más notable (todo en comparación con el recubrimiento). Esto, según lo explicado, aumenta la probabilidad de generar esfuerzos residuales de compresión en el recubrimiento.

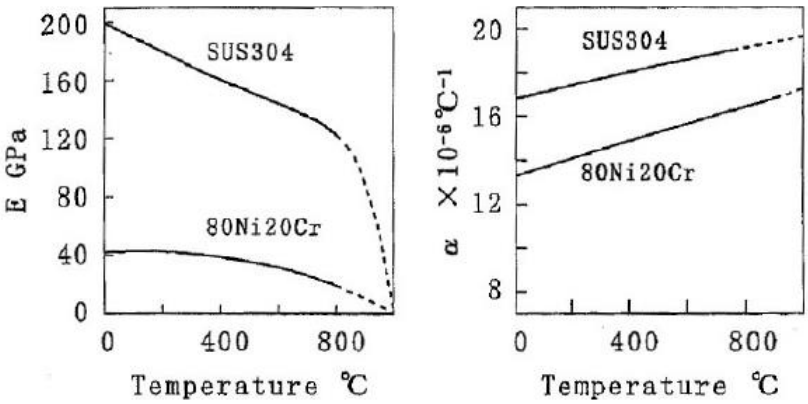


Figura 40: módulo de Young y CET de recubrimiento NiCr 80-20 sobre substrato de acero AISI 304, mediante rociado térmico VPS [96].

Según lo examinado hasta el momento, tomando en cuenta la totalidad de los factores que pueden influir en los esfuerzos residuales, entonces los “perfiles” de esfuerzos pueden ser más variados. Como ejemplo, Voorwald *et al.* [97] en recubrimientos WC–Co HVOF obtuvo esfuerzos de tracción en la superficie del recubrimiento y altos esfuerzos de compresión al interior de él. Teniendo en cuenta tal variación, se utilizan [54] dos parámetros $\Delta\sigma_{int}^{surf}$ y $\Delta\sigma_{int}^{S,R}$ definidos en la representación esquemática de un estado de esfuerzo residual típico como se ilustra en la Figura 41. $\Delta\sigma_{int}^{surf}$ representa la diferencia entre el esfuerzo en el recubrimiento cerca de la interfaz σ_{int}^{R} y el esfuerzo en la superficie σ_{surf}, mientras que $\Delta\sigma_{int}^{S,R}$ es la diferencia entre el esfuerzo máximo en el revestimiento muy cerca de la interfaz σ_{int}^{R} y el esfuerzo en el substrato cerca de la interfaz σ_{int}^{S}.

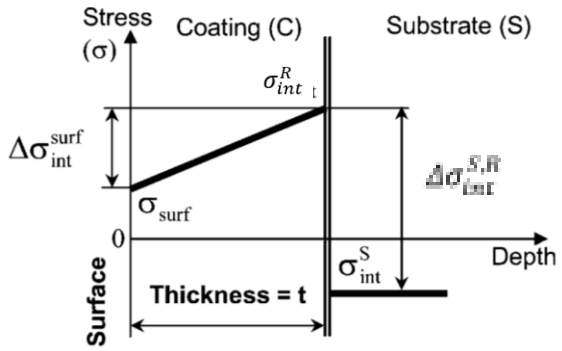


Figura 41: representación esquemática típica de esfuerzos residuales en recubrimientos depositados por rociado térmico [9], [54].

Tanto $\Delta\sigma_{int}^{surf}$, como $\Delta\sigma_{int}^{S,R}$ deben ser parámetros importantes para tener en consideración al interpretar las propiedades mecánicas de los recubrimientos de rociado térmico como lo son resistencia a la fatiga o o su adherencia al substrato. Para el ensayo de tracción, la carga se refiere a todo el volumen del recubrimiento y, como consecuencia, los dos parámetros (mencionados) deben estar involucrados en el proceso de delaminación. Por otro lado, la prueba de indentación interfacial concierne solo a la interfaz que rodea el material, por lo que solo $\Delta\sigma_{int}^{S,R}$ debe considerarse con mayor interés.

Estos dos esfuerzos de interés; $\Delta\sigma_{int}^{surf}$ y $\Delta\sigma_{int}^{S,R}$ han motivado el intento actual de caracterizar el estado de esfuerzos residuales tanto en la interfaz, como entre la superficie y ésta, razón por la que se utilizan métodos para medir esfuerzos residuales que se relacionan con cada una de estas zonas. Para el caso de la interfaz, el ensayo de indentación interfacial es uno utilizado como caracterizador de los esfuerzos residuales, el cual se explica detalladamente en la sección 4.6 en complemento con la sección 4.4, mientras que para la zona del recubrimiento se puede utilizar el método de curvatura. Durante el proceso de rociado térmico, la muestra tiende a doblarse (ver Figura 42) producto de la disminución de la temperatura durante el enfriamiento, formándose un radio de curvatura “r”.

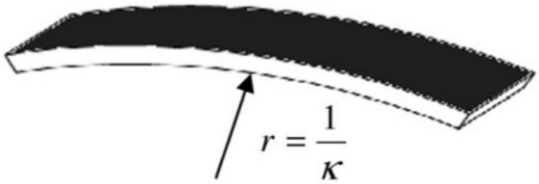


Figura 42: definición del parámetro de curvatura en un recubrimiento depositado por rociado térmico [68].

En [68] se presenta la Ecuación (5) para determinar la intensidad del esfuerzo residual medio σ_R en el recubrimiento.

$$\sigma_R = k\frac{E_r^2 t^4 + 4E_r E_s t^3 T + 6E_r E_s t^2 T^2 + 4E_r E_s H^3 t + E_s^2 T^4}{6(1-v)E_s T(t+T)} \quad (5)$$

Dónde k es el parámetro de curvatura luego del rociado térmico, E_s;T son el módulo de Young y el espesor del substrato, mientras que E_{re};t corresponden a módulo de young y el espesor del recubrimiento y v es la razón de Poisson para el recubrimiento. El mecanismo matemático para determinar la curvatura de la muestra y su relación con el esfuerzo residual presente es detallado en [70] por Clyne y Gill.

De acuerdo con las secciones 4.2 y 4.3, lo datos examinados respecto a la influencia de la rugosidad del substrato y el espesor de recubrimiento han sido variados. Si bien, se ha podido corroborar la teoría de causales lógicas, es notorio que en general no se observan tendencias claras respecto a la adhesión, lo que es cada vez más comprensible pues cada sistema estudiado es único y complejo. Sin embargo, en muchas ocasiones se ha logrado rescatar la influencia determinante de otros factores, lo cual hasta el momento según el análisis establecido se ha adjudicado a los esfuerzos residuales, pues son éstos los que se relacionan con las distintas combinaciones de materiales utilizados, las temperaturas del proceso y las energías cinéticas de las partículas involucradas.

En resumen, en todos los casos se pueden identificar dos esfuerzos residuales de interés; el relacionado a la interfaz y el relacionado al recubrimiento en sí, y, dependiendo de las variables involucradas, los valores de esfuerzos reportados en cada zona pueden ser muy diferentes.

Adicionalmente, se observa que el ensayo de indentación interfacial es especialmente sensible a los esfuerzos residuales de la interfaz y, por lo tanto, se puede ocupar como método para medirlas. Por otro lado, el ensayo TAT es sensible al conjunto de esfuerzos residuales en el recubrimiento, sin embargo, como en si no conlleva un modelo analítico para medirlas, se presenta el método de curvatura para poder cuantificar y analizar dichos esfuerzos.

4.6 Ensayo de indentación interfacial para medir esfuerzos residuales en la interfaz

En la sección 4.4, se explicó que la tenacidad interfacial de un par substrato recubrimiento es independiente del espesor de este último. Sin embargo, según la ecuación (3), también es posible calcular los esfuerzos residuales de un sistema dado, si se conoce su K_{ca_o}. No obstante, relacionar la tenacidad interfacial de forma exacta con los esfuerzos residuales del sistema no es tan simple, puesto que el comportamiento de éstos en la extensión de un sistema determinado es muy complejo. En la sección 4.5 se explica de una forma un poco más detallada este comportamiento, y se puede entender que, para un ensayo de tenacidad interfacial, el esfuerzo residual que influye en las mediciones es precisamente la que se encuentra en la interfaz y que se denomina $\Delta\sigma_{int}^{S,R}$. Por lo tanto, en caso de obtener un valor de esfuerzo residual mediante un modelo analítico proveniente del cálculo de la tenacidad interfacial, sería el mencionado anteriormente. En este contexto, la tenacidad interfacial puede ser expresada cómo:

$$K_{ca} = K_{ca_o} + \alpha * \Delta\sigma_{int}^{S,C} \quad (6)$$

Dónde K_{ca_o} puede ser obtenido extrapolando los valores de K_{ca} para un espesor infinito [65] mientras que α se puede calcular con la siguiente fórmula [98], [99]:

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{a_c} \tag{7}$$

Dónde a_c representa el actual largo de grieta y $2/\sqrt{\pi}$ es el coeficiente asociado a la geometría de la indentación Vickers.

En consecuencia, bastaría conocer el estado de tenacidad interfacial inherente K_{ca_o} de un conjunto substrato recubrimiento, y luego aplicando el ensayo de indentación se podría identificar el estado de esfuerzos residuales en la interfaz $\Delta\sigma_{int}^{S,R}$.

Este resultado es muy interesante, pues $\Delta\sigma_{int}^{S,R}$ es un valor muy importante para entender la adhesión de un sistema dado, y a la vez, es imposible de cuantificar mediante los ensayos de adhesión por TAT y por cizallamiento [56]. Además, aunque existen otros métodos para medir esfuerzos residuales como por ejemplo la difracción de rayos X, el método de perforación y el método de eliminación de capas para realizar mediciones en profundidad, tampoco es posible obtener de manera precisa los esfuerzos residuales en la interfaz [56], ya que como menciona D. Chicot *et al*. [90] es muy difícil medir las esfuerzos residuales en la mayor parte de un recubrimiento fabricado por rociado térmico y, en particular en las proximidades de la interfaz.

4.7 Comportamiento de los esfuerzos residuales en un par recubrimiento substrato, y su influencia en la adhesión

Para comenzar, se analiza el caso particular de la Figura 43 que muestra esfuerzos residuales de tracción obtenidos por medio del ensayo de indentación interfacial.

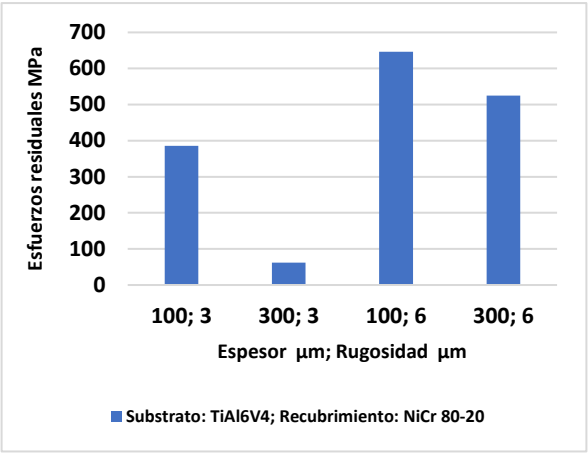
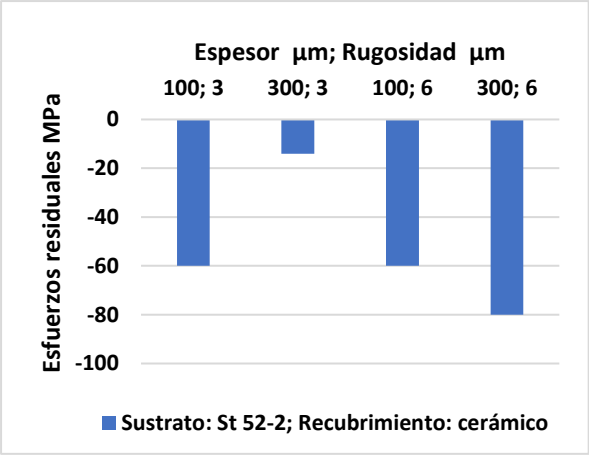


Figura 43: esfuerzos residuales en un par revestimiento substrato, obtenidas mediante el ensayo de indentación interfacial para (a) recubrimientos metálicos NiCr 80-20 sobre substratos de aleación de titanio (Ti-6Al-4V) fabricados por medio de rociado térmico del tipo FS [9].

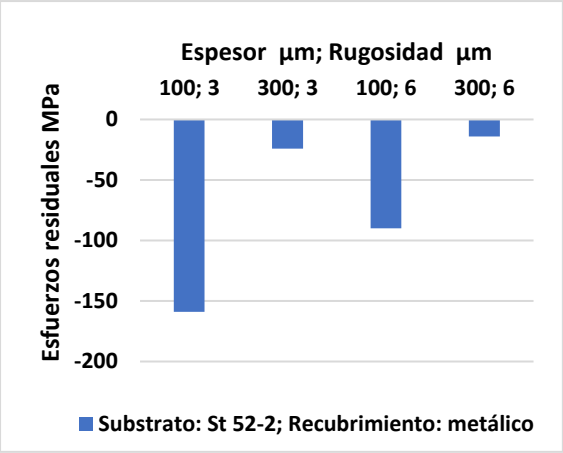
En la Figura 43, el sistema está caracterizado por un coeficiente de expansión térmica del recubrimiento (CET) $\alpha_r = 12.5\ \mu m/mK$ mayor al CET del substrato $\alpha_s = 8.6\ \mu m/mK$, lo que da como resultado esfuerzos residuales de tracción según lo que se explicó en la sección 4.5. [9].

Con este ejemplo se observa que el estado de esfuerzos residuales y, por lo tanto, su influencia en la adhesión dependerá de los coeficientes de expansión térmica tanto del substrato como del recubrimiento, pero además del método de rociado térmico, ya que este dicta las temperaturas de deposición que puede alcanzar el proceso.

De la Figura 43, se puede notar además que la diferencia en la amplitud del esfuerzo en la interfaz $\Delta\alpha_s^r$ disminuye cuando el espesor del recubrimiento aumenta, lo que también ocurre en la Figura 44 para esfuerzos de compresión obtenidos por el mismo método.



(a)



(b)

Figura 44: esfuerzos residuales obtenidas mediante el ensayo de indentación interfacial; a) recubrimientos de Al_2O_3 sobre substrato de acero St 52-3, b) recubrimientos de NiCr 80-20 sobre substrato de acero St 52-3 [9].

El mismo principio se observa en la Figura 45, solo que esta vez para un estado inicial de esfuerzos residuales de compresión, medidos en el recubrimiento mediante el método de curvatura. Esto, además, corrobora el supuesto de la sección 4.4 el cual postula que, para espesores de recubrimiento infinitos, los esfuerzos residuales se pueden asumir despreciables. Por consiguiente, también es importante el hecho de que existe una tendencia general que exhibe un aumento en el resultado de los esfuerzos residuales a medida que aumenta la rugosidad de la interfaz. Esto podría ayudar a entender los casos de análisis de la sección 4.2, que entregaban resultados contrarios a los supuestos que conllevaba aumentar la rugosidad de la interfaz, confirmando de esta manera, la predominancia de los esfuerzos residuales sobre la rugosidad interfacial.

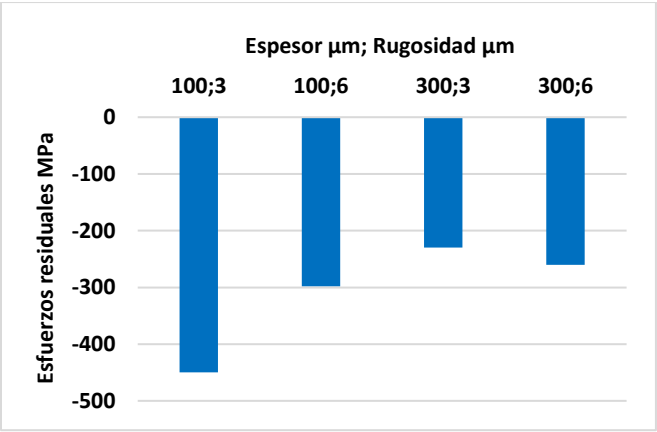


Figura 45: esfuerzos residuales medidas mediante el método de curvatura, para recubrimientos de NiCr 80-20 sobre substrato de acero St 52-3 [9].

Otro caso de análisis se encuentra en la Figura 46, dónde se muestra una comparación de los esfuerzos residuales medidos en la interfaz (mediante ensayo de indentación interfacial) y en el recubrimiento (mediante el método de curvatura).

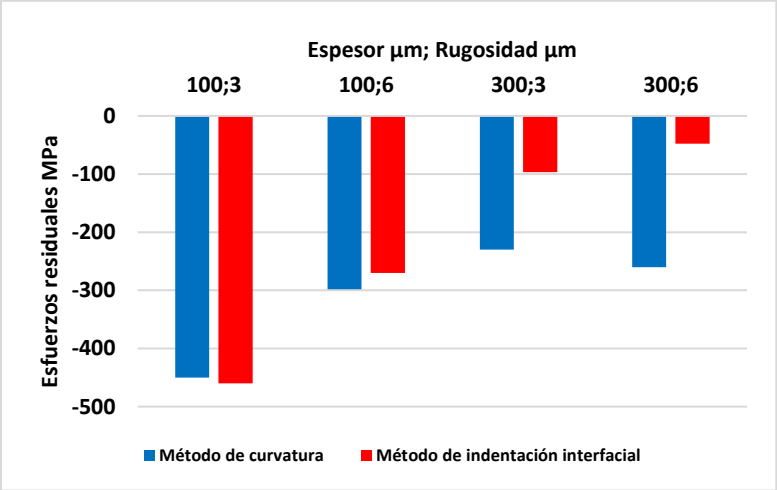


Figura 46: comparación de esfuerzos residuales mediante el método de indentación interfacial y el método de curvatura, para recubrimientos térmicos de NiCr 80-20 depositados mediante el método de rociado térmico VPS [9].

Se puede observar que para un espesor de 100 µm, el esfuerzo obtenido por ambos métodos parece ser comparable en orden de magnitud. Sin embargo, esta paridad

no es válida para recubrimientos de 300 µm de espesor, lo que se puede explicar debido a que los esfuerzos residuales obtenidos por el ensayo de indentación interfacial están localizados en un pequeño volumen circunscrito a la zona de la interfaz, y su relación con los esfuerzos residuales promedio del recubrimiento, se va perdiendo a medida que aumenta el espesor de este. En la Figura 47 se representa una ilustración para comprender la información recolectada por ambos métodos.

En el análisis de la Figura 46, también se puede corroborar que a medida que aumenta el espesor, los esfuerzos residuales tienden a acercarse a cero. Este comportamiento se atribuye a los posibles efectos de recocido causado por el aporte calórico de la deposición de nuevas capas sobre las capas anteriores [100].

Respecto a la Figura 46, para el caso de la medición de esfuerzo residual mediante el método de indentación interfacial, se reporta [9] que los valores fueron calculados mediante varias indentaciones (sobre 10) mientras que para el caso del método de curvatura se utilizó un promedio de 3 mediciones. Es interesante ver como cada método provee de información importante. El método de indentación puede proporcionar resultados muy coherentes en lo que respecta a zonas alrededor de la interfaz, mientras que el método de curvatura puede entregar información general acerca del estado de esfuerzos residuales y su intensidad en toda la muestra, de manera que ambos son complementarios, y cada uno puede entregar información única.

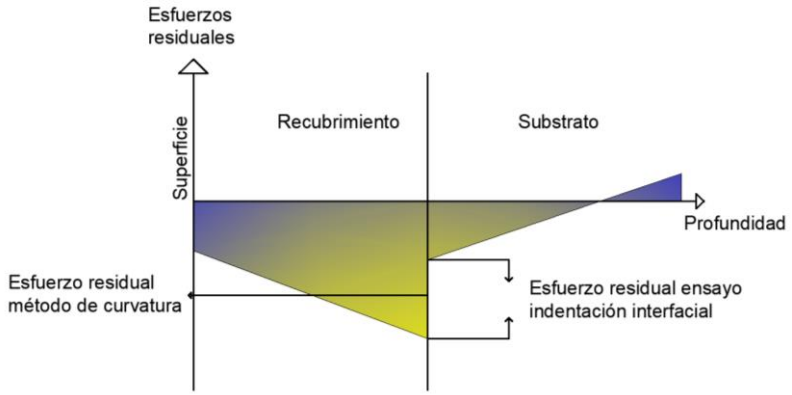
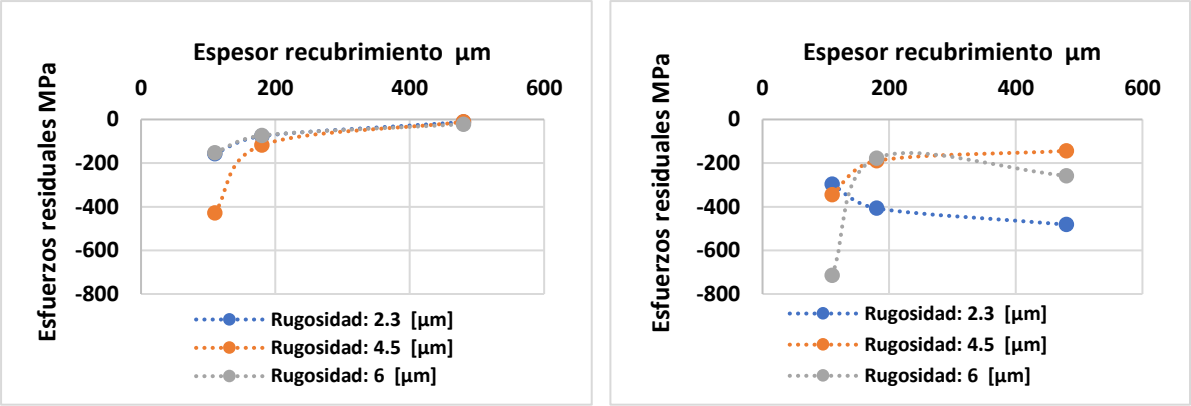


Figura 47: representación esquemática de los esfuerzos residuales medidos por el método de indentación interfacial y el método de curvatura [ref].

Otro caso de análisis, respecto a la comparación de ambos métodos lo muestra la Figura 48. Aquí podemos ver la variación de los esfuerzos residuales para distintas rugosidades interfaciales versus un espesor determinado. Una de las primeras informaciones que se puede extraer, es que en general los esfuerzos residuales disminuyen con el aumento del espesor, lo que se plasma de forma concreta para la Figura 48(a). Por su parte, la Figura 48(b) muestra que para el caso de una rugosidad de 2.3 µm la tendencia es inversa, aunque con los pocos datos que se tienen a disposición no es seguro afirmar que dicho comportamiento tenga una explicación razonable más allá de las condiciones propias en las que llevó a cabo la medición. Respecto a la influencia de la rugosidad interfacial sobre los esfuerzos residuales, esta no es demasiado clara. La información, quizás más relevante se encuentra en el caso particular del espesor más pequeño (110 µm) de la Figura 48(b), en dónde se observa que los esfuerzos residuales de compresión son mayores (más negativos) mientras aumenta la rugosidad; particularmente destaca la curva correspondiente a 6 µm, la cual reporta un esfuerzo residual de compresión muy alto, sobre los 700 MPa. Estos casos especiales pueden responder a lo que ya se ha comentado anteriormente, es decir, que a menores espesores de recubrimiento y a rugosidades interfaciales mayores, los esfuerzos residuales aumentan, sin embargo, teniendo en cuenta el resto de las curvas, se puede concluir que no se observa una tendencia clara, y, por lo tanto, la rugosidad tampoco tiene una influencia marcada sobre los esfuerzos residuales.

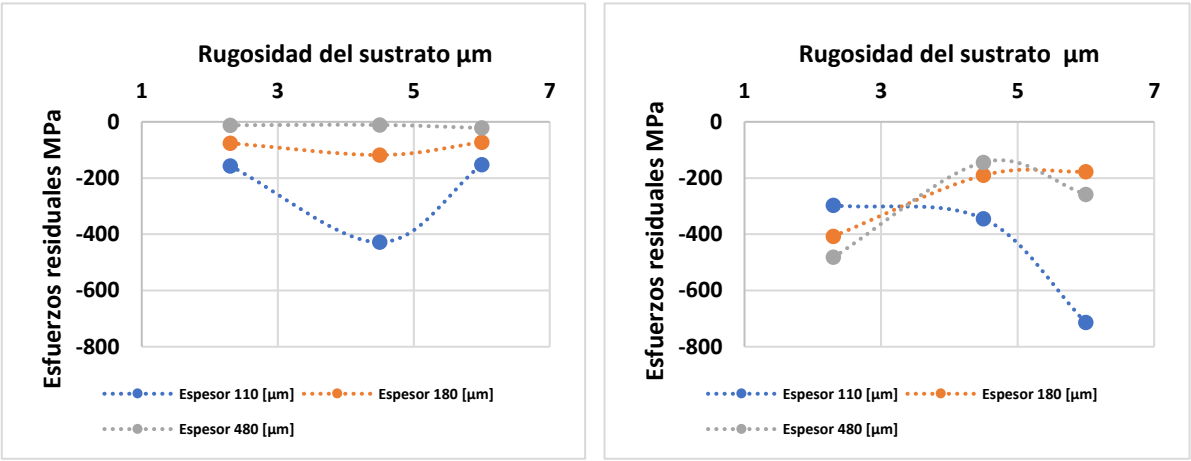
Otra información interesante radica en las tendencias de las curvas para ambos métodos. Se puede observar que los esfuerzos residuales obtenidas por el ensayo de indentación siguen tendencias más claras y coincidentes respecto a distintos ensayos, mientras que los datos entregados por el método de curvatura son mucho más diversos en cuanto a la variación de las condiciones del ensayo, lo cual genera un análisis más complejo respecto al comportamiento de los esfuerzos residuales obtenidas por este medio. Sin embargo, al margen de la exactitud de cada método, se observa que los esfuerzos residuales en la interfaz siguen comportamientos más predecibles, en comparación con las del recubrimiento.



(a) (b)

Figura 48: esfuerzos residuales en función del espesor para tres distintas rugosidades, con recubrimientos NiCr 80-20 VPS; a) método de indentación interfacial, b) método de curvatura [68].

En la misma línea de análisis, la Figura 49 compara ambos métodos, pero esta vez variando el espesor para una misma rugosidad. La Figura 49 (a) confirma nuevamente el hecho de que los esfuerzos residuales son mayores para espesores de recubrimiento menores. Respecto a la rugosidad, una vez más no se observa una tendencia clara respecto a su influencia sobre los esfuerzos residuales.



(a) (b)

Figura 49: esfuerzos residuales en función de la rugosidad para tres distintos espesores, con recubrimientos NiCr 80-20 VPS; a) método de indentación interfacial, b) método de curvatura [68]

Respecto a la <u>influencia de los esfuerzos residuales sobre la adhesión</u> de un par revestimiento substrato, se ha identificado que los esfuerzos de compresión en

general son beneficiosos para favorecer la adhesión a menos que alcancen valores extremos [72], mientras que los de tracción pueden causar grietas y fallas por fatiga si su magnitud excede el límite elástico del material [67].

Es importante mencionar que para el ensayo TAT, el esfuerzo residual relevante es el que representa al recubrimiento, mientras que para la prueba de indentación interfacial, la diferencia de los esfuerzos en ambos lados de la interfaz es determinante [92].

La Figura 50 muestra el análisis de la tenacidad interfacial versus los esfuerzos residuales medidos en la superficie del substrato para un recubrimiento de WC-Co depositado por rociado térmico del tipo HVOF. Se observa entonces que a medida que disminuyen los esfuerzos residuales en la superficie del substrato, aumenta la tenacidad interfacial, lo que permite suponer que la diferencia de esfuerzos en la interfaz entre el revestimiento y el substrato influye esencialmente en la adhesión.

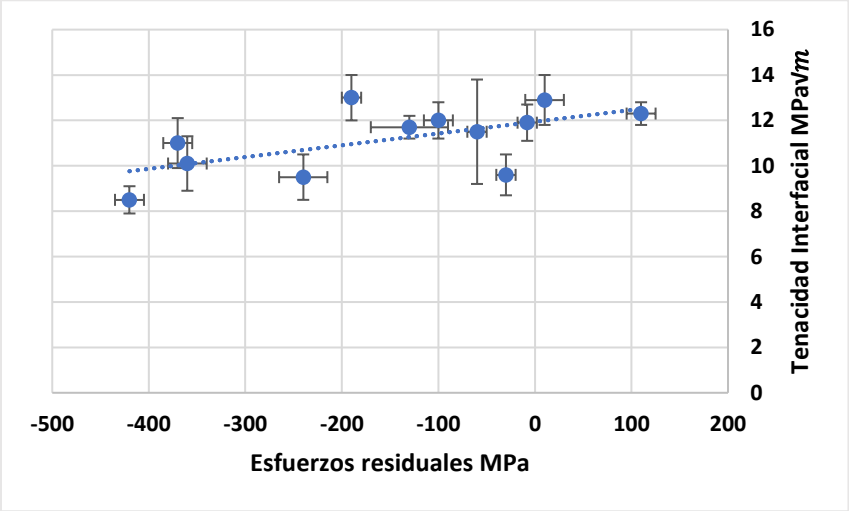


Figura 50: influencia de los esfuerzos residuales medidas medidos en la superficie del substrato sobre la tenacidad interfacial de un recubrimiento de WC-Co por rociado térmico HVOF [67].

Lo anterior se complementa con la Figura 51, pero esta vez para recubrimientos cerámicos y metálicos. Se puede notar que los valores más altos de tenacidad interfacial se encuentran para $\Delta\sigma_{Int}^{S,R}$ cercanos a cero.

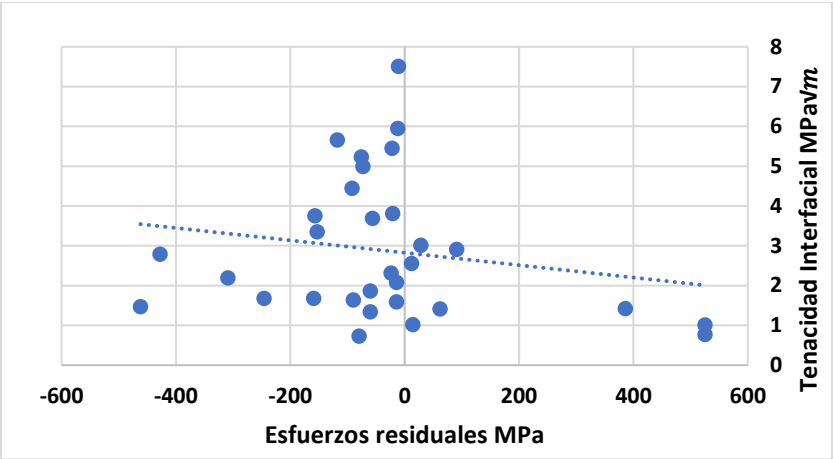


Figura 51: tendencia general de la tenacidad interfacial vs esfuerzos residuales en la interfaz, para recubrimientos metálicos y cerámicos depositados por rociado térmico FS y VPS [9], [68].

Respecto al ensayo TAT, la Figura 52 presenta información muy interesante. Se observa que, al aumentar los esfuerzos residuales de compresión en el recubrimiento, también se aumenta la adhesión con el substrato. Se rescata, que para valores mayores a 100 MPa la falla ocurrió en el pegamento utilizado. Para tal nivel de adhesión, hubiese sido esperable que el revestimiento se rompiera, sin embargo, los altos niveles de esfuerzos de compresión medidos mantuvieron la cohesión de este y colaboraron con la adhesión del recubrimiento. Esto se respalda con las fallas señaladas como mixtas (falla adhesiva cohesiva), pues en este caso el recubrimiento se desboronó para esfuerzos de compresión mucho menores.

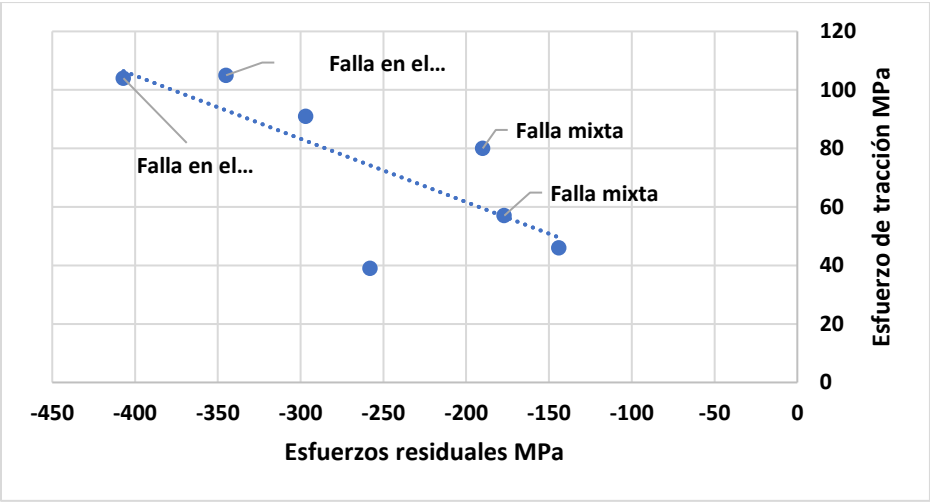


Figura 52: variación de la adhesión medida por el ensayo TAT en función de los esfuerzos residuales en el recubrimiento obtenidas por el método de curvatura en recubrimientos NiCr 80-20 [68].

Por su parte, la Figura 53 muestra valores de adhesión medidos por el ensayo de corte en función de los esfuerzos residuales en el recubrimiento. En este caso no se observa tendencia clara respecto a los datos obtenidos, sin embargo, se debiese esperar que un aumento en los esfuerzos residuales de compresión ayude a evitar fallas cohesivas en el recubrimiento.

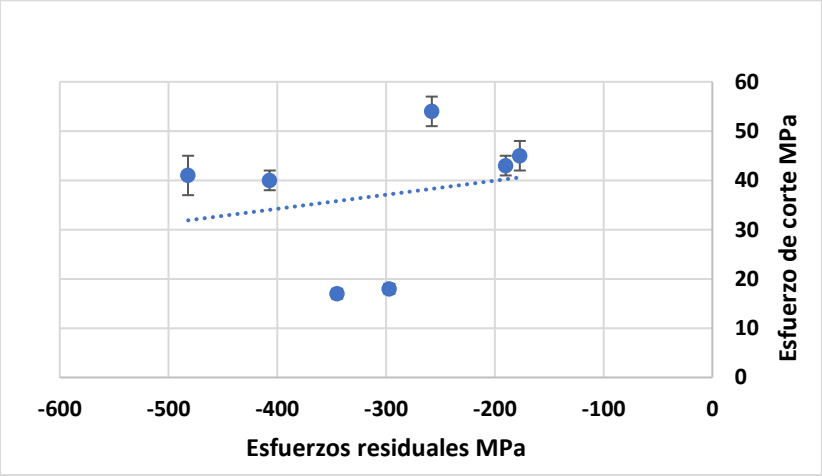


Figura 53: variación de la adhesión medida por el ensayo de corte en función de los esfuerzos residuales en el recubrimiento obtenidas por el método de curvatura (VPS NiCr 80-20) [68] .

En resumen, se observa que los esfuerzos residuales disminuyen a medida que aumenta el espesor de un revestimiento depositado mediante rociado térmico. Se argumenta que esto puede deberse a un efecto de recocido generado por el aporte de temperatura al sistema de las capas de recubrimiento recientemente depositadas, sobre las que están en niveles inferiores.

De igual manera, se observa que un incremento en la rugosidad interfacial tiende a aumentar el estado de esfuerzos residuales, sin embargo, los datos analizados no fueron suficientes para demostrar este comportamiento, lo que en sí propone que dicho efecto no es de relevancia al menos en el tipo de sistemas estudiados.

Respecto a los métodos analizados para medir esfuerzos residuales, se observa que el de indentación interfacial entrega información que permite establecer tendencias más claras, y, por lo tanto, permite hacer predicciones más concretas respecto a la influencia que tendrán los esfuerzos residuales sobre la adhesión de un par recubrimiento substrato. Por otro lado, el método de curvatura mide información diferente, y según el análisis ha sido más dispersa de acuerdo con los parámetros de rugosidad interfacial y espesor de recubrimiento, no obstante, permite entender de mejor forma los resultados reportados por el ensayo de adhesión TAT, pues este es más sensible a los esfuerzos residuales en el recubrimiento y no en la interfaz.

Respecto al ensayo TAT, un nivel elevado de esfuerzos residuales de compresión en el recubrimiento disminuye la probabilidad de que este falle cohesivamente y además colabora con la adhesión sobre el substrato. Respecto al ensayo de corte, no es posible con los datos obtenidos sacar una conclusión clara, sin embargo, se espera de igual manera que un aumento en los esfuerzos de compresión beneficie la cohesión del recubrimiento y la adhesión sobre el substrato.

A nivel general, en todos los casos se observa que una disminución de la diferencia de los esfuerzos en la interfaz entre el recubrimiento y el substrato favorece un aumento en la adhesión.

4.8 Características de recubrimientos cermet mediante rociado térmico del tipo HVOF

La deposición de recubrimientos WC-Co mediante rociado térmico HVOF se ha convertido en un enfoque establecido en el campo de la ingeniería de superficies con el fin de protegerlas cuando estén sometidas a esfuerzos tribológicos contra el desgaste, debido a la elevada dureza que poseen la cual puede superar los 1300 HV [67]. Los recubrimientos cermet resistentes al desgaste más comunes son WC-Co(Cr) y Cr_3C_2-NiCr aplicados con frecuencia mediante rociado térmico del tipo HVOF [27]. Para proporcionar una protección eficaz contra el desgaste y evitar esfuerzos residuales desfavorables, las propiedades del revestimiento, la dureza y la precisión dimensional de las superficies funcionales deben conservarse en la mayor medida posible después de la deposición del revestimiento [73].

Además, se menciona que la generación de esfuerzos residuales en recubrimientos WC-Co rociados con HVOF es, entre otros, de importancia decisiva para la iniciación y propagación de grietas en el recubrimiento a lo largo de la interfaz recubrimiento substrato [67], lo que de igual manera concuerda con lo descrito en las secciones 4.5 y 4.7.

En general, los autores informan que se puede lograr una mejor adhesión del revestimiento mediante una diferencia de esfuerzo reducido en la interfaz revestimiento substrato. Wang *et al*. [74] estudiaron la adherencia de los recubrimientos WC-Co sobre varios acabados superficiales de substratos de acero obtenidos de esmerilado y granallado, aclarando que la adherencia del recubrimiento también depende de la rugosidad del substrato. Los autores comprobaron que se puede lograr una mayor fuerza de unión con una mayor rugosidad de la superficie. Por otro lado, según W. Tillmann *et al.* [67] en recubrimientos cermet depositados mediante rociado térmico del tipo HVOF, la rugosidad del substrato en general muestra un efecto marginal, mientras que la diferencia del esfuerzo en la interfaz es determinante para la adhesión del recubrimiento. Estos postulados, se pueden entender según lo explicado en la

sección 4.2, dónde se observó que la rugosidad superficial tiene influencia sobre la adhesión, sin embargo, no es determinante.

Por otro lado, en este tipo de recubrimientos Tillmann *et al*. [75] sugirió que las partículas no fundidas y mal adheridas en la superficie de un substrato aumentan el riesgo de iniciación de grietas en la interfaz bajo un esfuerzo externo.

Respecto al ensayo de indentación interfacial para evaluar la adhesión de recubrimientos de este tipo en base a la tenacidad de la interfaz, diferentes estudios han comprobado su validez [56], [67], [76]. W. Tillman *et al.* [67] realizaron ensayos de indentación interfacial para evaluar la adhesión de recubrimientos cermet WC-Co depositados mediante rociado térmico del tipo HVOF. Ellos mencionan que el proceso HVOF posee una alta energía cinética, lo que en combinación con partículas duras de un recubrimiento cermet (88% WC- 12% Co), ejerce por sí mismo un efecto de granallado sobre el substrato, lo cual es confirmado por Santana *et al.* [77]. Se comenta que los impactos de las partículas de WC-Co, no conducen a una nivelación de las asperezas superficiales, sino que aumentan la rugosidad. No obstante, el efecto del “granallado” causado por el impacto de las partículas cermet, no muestra influencia clara respecto a los efectos de endurecimiento por deformación, pues para el caso en cuestión fueron apenas evidentes. Aún más interesante, se informó que este tipo de recubrimientos poseen un nivel de adhesión elevado, reportando un promedio de valores sobre 10 MPa$\sqrt{m}$, lo cual es bastante mayor a los comúnmente observados que rondan alrededor de los 2 a 4 MPa$\sqrt{m}$ para recubrimientos metálicos y cerámicos, según se ha podido estudiar en secciones anteriores. Araujo *et al*. [92] reportaron valores comparables respecto a diferentes combinaciones de recubrimientos duros rociados con HVOF sobre varios substratos de acero. Este nivel elevado de adhesión se cree tiene relación con la alta energía cinética de las partículas de WC-Co, las cuales, al impactar sobre el substrato, se introducen en la superficie de este (al menos las partículas WC), contribuyendo a un fuerte entrelazamiento mecánico. Dicho postulado es confirmado por Watanabe *et al*. [78] quienes concluyeron que la compresión y densificación de la microestructura circundante por el impacto de las partículas de

WC así como su intrusión en el substrato son factores que incrementan la adhesión del recubrimiento.

La Figura 54 muestra imágenes de resultados recopilados por las indentaciones realizadas en recubrimientos cermet HVOF. Se puede observar que para una carga de 294.21 N no se generó ningún tipo de grieta en la interfaz. Luego, al aumentar la carga a 490.35 N se generaron grietas y se propagaron en la interfaz (Figura 54 b). Con un aumento de carga adicional a 980,70 N, las fisuras se crecieron notablemente (Figura 54c).

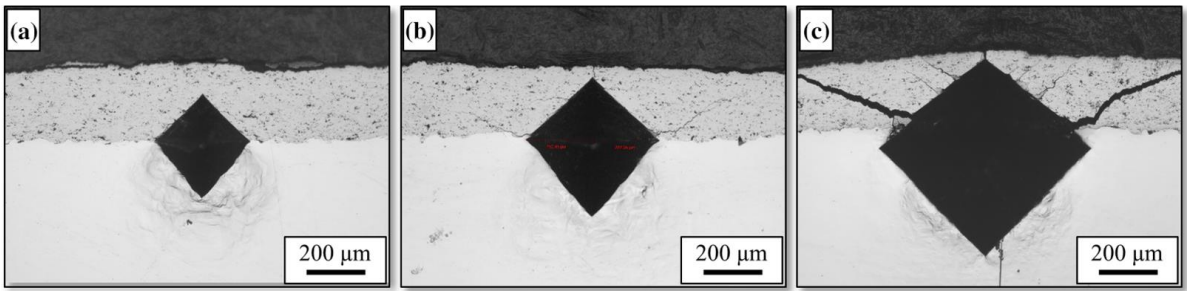


Figura 54: imágenes de la sección transversal de un recubrimiento WC-Co mediante rociado térmico HVOF, para indentaciones Vickers con distintas cargas a) 294.21 N, b) 490.35 N y c) 980.70 N [67].

En cuanto al uso del ensayo de indentación interfacial, Yamazaki *et al*. [82] concluyeron que, para obtener resultados adecuados, el espesor del revestimiento debe ser al menos tres veces mayor que la mitad de la diagonal de la huella que deja la indentación. En respuesta, W. Tillman *et al.* [67] mencionaron que este principio no es válido para el uso de cargas aumentadas, en particular, para una carga de 980,70 N. Sin embargo, como norma general se menciona en [56] que el espesor debiera ser superior a 100 o 150 µm para evitar el agrietamiento dentro del recubrimiento en lugar de localizarse en la interfaz.

Un postulado de interés para recubrimientos duros rociados con HVOF mencionado por W. Tillman *et al.* [67] y Araujo *et al*. [92] consiste en que la diferencia de esfuerzo en la interfaz revestimiento/substrato y, por lo tanto, la superposición del esfuerzo residual impuesto sobre el ya existente influye esencialmente en la adhesión del

recubrimiento. Lo anterior se corrobora con el análisis de la Figura 55 en dónde se observa que a medida que disminuyen los esfuerzos de compresión inducidas inicialmente en el substrato, aumenta la tenacidad interfacial medida luego del rociado térmico. Se sabe que los esfuerzos de compresión son favorables para la adhesión, sin embargo, en este caso el aumento en la adhesión responde a una disminución de la diferencia de esfuerzos que existe en la interfaz.

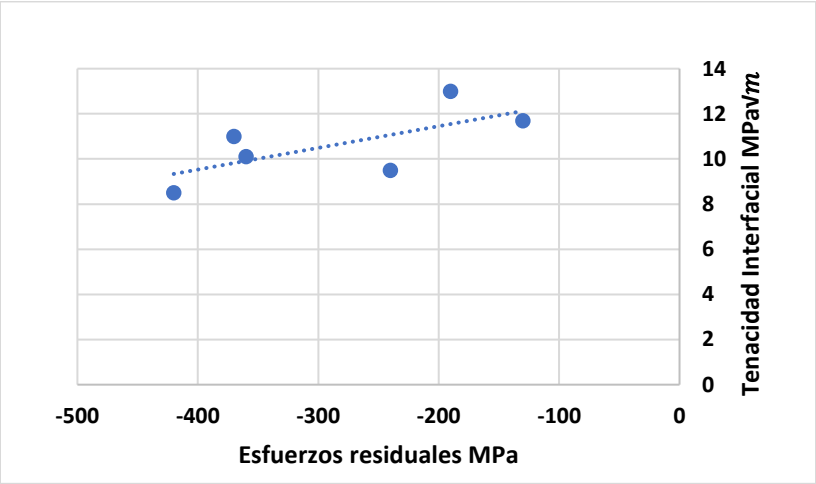


Figura 55: variación de la tenacidad interfacial de recubrimientos cermet WC-Co HVOF en función de los esfuerzos residuales inducidas inicialmente sobre el substrato [67].

Hasta el momento, con los análisis realizados y con la literatura consultada, es evidente que el fenómeno de mayor importancia en lo que respecta a la delaminación o astillamiento de un recubrimiento es el relacionado a los esfuerzos residuales, tanto la diferencia en ambos lados de la interfaz, como la que representa al recubrimiento en sí. De esta manera, controlar los esfuerzos residuales es un tema crucial en la tecnología de recubrimiento, tal como lo confirma Oladijo *et al.* [79].

Se sabe que los esfuerzos residuales de tracción son desfavorables porque pueden provocar delaminación por agrietamiento o pérdida de adherencia. Sin embargo, en los recubrimientos HVOF, este fenómeno es atenuado por el efecto de granallado

de las partículas rociadas a alta velocidad que inducen esfuerzos de compresión [80].

En otra arista, Totemeier *et al.* [81] comentaron que la dureza característica de los recubrimientos cermet también se correlaciona con el esfuerzo residual.

U. Selvadurai *et al.* [72] estudiaron la influencia de variables relacionadas al rociado térmico HVOF de recubrimientos WC-Co sobre los esfuerzos residuales. Con el objetivo de complementar lo ya comentado en este escrito, se presentan a continuación algunos resultados de interés asociados a (i) temperatura inicial del substrato, (ii) número de pasadas (de la pistola de rociado), (iii) distancia de rociado y (iv) velocidad de la pistola.

i. Temperatura inicial del substrato: se observó que influye en los esfuerzos residuales. En la Figura 56 se observa que una mayor temperatura del substrato aumenta los esfuerzos de compresión. Esta correlación significativa se puede atribuir a la mayor contracción del substrato durante la fase de enfriamiento, lo que indujo mayores esfuerzos de compresión en el revestimiento. Este fenómeno de igual manera ocurre para la temperatura del proceso HVOF. Un aumento de temperatura en las partículas y el recubrimiento, causado por una liberación de calor elevada durante la combustión mostraron que los esfuerzos de compresión aumentaron significativamente [72].

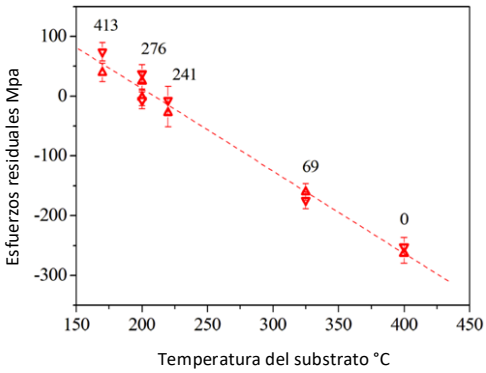


Figura 56: variación de los esfuerzos residuales (detectadas por difracción de rayos x) en función de la temperatura del substrato (la cual se varió cambiando el enfriamiento de la presión de aire del substrato en la parte posterior). El estudio se realizó en recubrimientos HVOF WC-12Co, sobre substratos de acero SAE 1045 [72].

ii. Número de pasadas (de la pistola de rociado): tiene como objetivo producir un revestimiento de mayor espesor y también se ha encontrado que influye en los esfuerzos residuales. Se constató un incremento de 140 a 425 °C en el substrato al aumentar de una a ocho pasadas, respectivamente. En respuesta, la Figura 57 evidencia un claro aumento en los esfuerzos residuales de compresión a medida que se incrementa el número de pasadas. Esta correlación puede explicarse por el aumento de la temperatura en el revestimiento y el substrato con cada pasada adicional.

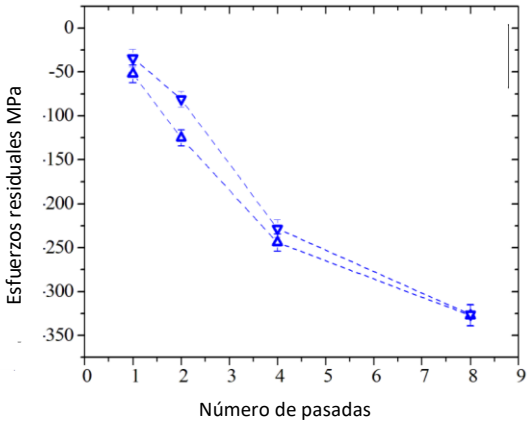


Figura 57: influencia del número de pasadas de la pistola HVOF en los esfuerzos residuales de recubrimientos HVOF WC-12Co [72].

iii. Distancia de rociado: en comparación con el efecto de la temperatura del substrato y el número de pasadas, la influencia de este parámetro sobre el esfuerzo residual es menor. La Figura 58 muestra que los esfuerzos residuales de compresión tienden a disminuir con un aumento de la distancia de rociado, pues disminuye la temperatura de la llama, resultando en una reducción en la magnitud de los cambios térmicos en el par recubrimieto/substrato. Lo anterior, resulta en una disminución de la dureza del revestimiento.

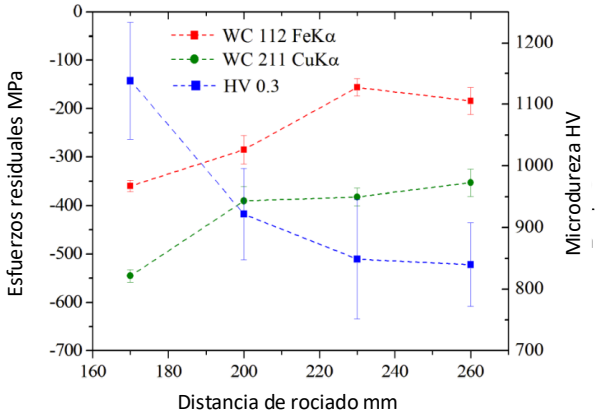


Figura 58: influencia de la distancia de rociado sobre los esfuerzos residuales y la dureza del revestimiento HVOF WC-12Co. Los esfuerzos residuales se investigaron mediante difracción de Rayos X. Puntos rojos: corresponde a radiación $FeK\alpha$; puntos verdes: corresponde a radiación $CuK\alpha$ [72].

iv. Velocidad de la pistola: las desviaciones de los valores establecidos para la velocidad conducen a un cambio en la tasa de deposición, así como a una alteración de la entrada de calor en el substrato y el recubrimiento depositado. Por lo tanto, se espera una influencia crucial en el comportamiento del esfuerzo residual. La Figura 59 muestra una disminución significativa de los esfuerzos de compresión y de la dureza del recubrimiento con una velocidad de pistola elevada. Esto se explica pues cuanto mayor es la velocidad de la pistola, menor es el aumento de temperatura en las capas rociadas, subcapas y el substrato. Se reporta que la temperatura del substrato disminuye de 540 a 420 °C a una velocidad de 200 y 400 m/s, respectivamente. Por lo tanto, la contracción durante el enfriamiento a temperatura ambiente después del proceso de pulverización disminuye, lo que resulta en una reducción de los esfuerzos de compresión.

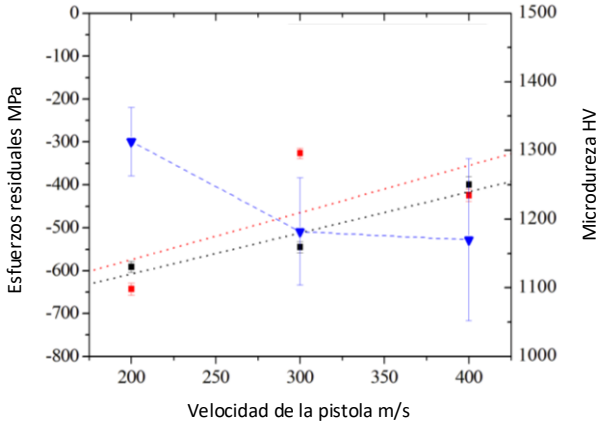


Figura 59: influencia de la velocidad de la pistola sobre los esfuerzos residuales y dureza del recubrimiento HVOF WC-12Co. Los esfuerzos residuales se investigaron mediante difracción de Rayos X. Puntos rojos: corresponde a radiación $FeK\alpha$; puntos negros: corresponde a radiación $CuK\alpha$; puntos azules: microdureza HV0,3 [72].

Como foco de importancia, se rescata que la temperatura del substrato respecto a las demás variables planteadas es el principal factor de influencia en el esfuerzo residual de los recubrimientos de WC-Co, pues su disminución (por un aumento de la velocidad de la pistola, de la distancia de rociado, etc) dio como resultado una reducción de los esfuerzos residuales de compresión y de la dureza. Para más información sobre estos y otros parámetros, consultar directamente el documento [72].

En resumen, 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 substrato 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 substrato, incrementando el entrelazamiento mecánico, mientras que respecto a los ensayos, se encontró que el de indentación interfacial es adecuado para medir

“adhesión” en este tipo de recubrimientos, sin embargo, debido a la necesidad de elevadas cargas para generar una grieta interfacial, se recomienda que el espesor del recubrimiento sea al menos tres veces mayor que la mitad de la diagonal de la sangría Vickers.

4.9 Correlación de ensayos estudiados

Respecto a los datos obtenidos de la literatura consultada, se presentan correlaciones entre los ensayos de indentación interfacial, TAT y corte. La Figura 60 muestra una correlación general entre el ensayo de indentación interfacial y el ensayo TAT. Se puede observar gran dispersión de datos y un R^2 (coeficiente de correlación de Pearson al cuadrado) muy cercano a cero, lo que en circunstancias prácticas indica que no hay tendencia alguna entre los resultados de ambos ensayos. Sin embargo, es preciso mencionar que los datos corresponden a una compilación general de distintos estudios, que no fueron realizados bajo las mismas circunstancias.

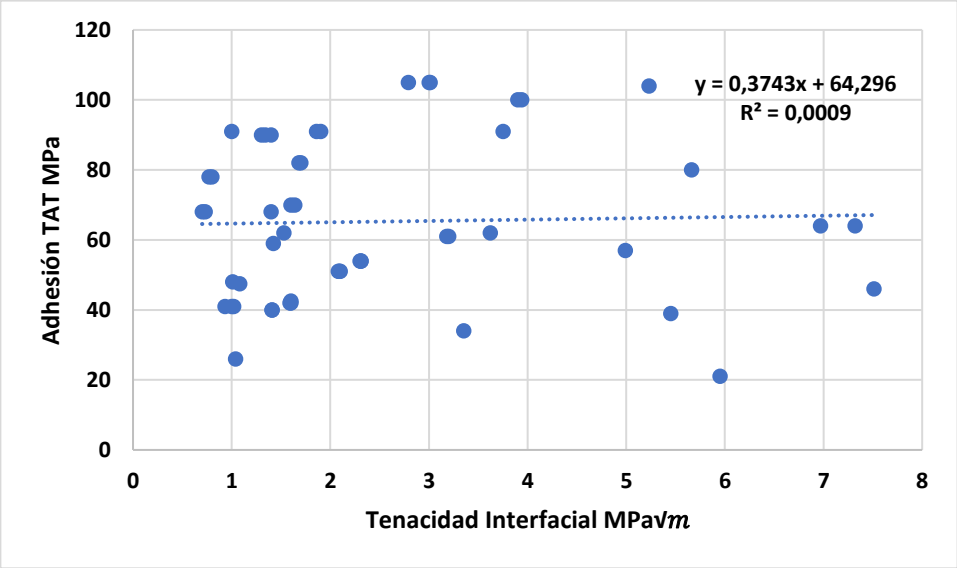


Figura 60: correlación general entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT [9], [52], [56], [68], [101].

Por otro lado, la Figura 61 presenta una correlación general entre el ensayo de corte y el ensayo TAT. Nuevamente se observa gran dispersión de los datos y un R^2 muy cercano a cero. En este caso, de igual manera los datos fueron obtenidos bajo distintas circunstancias.

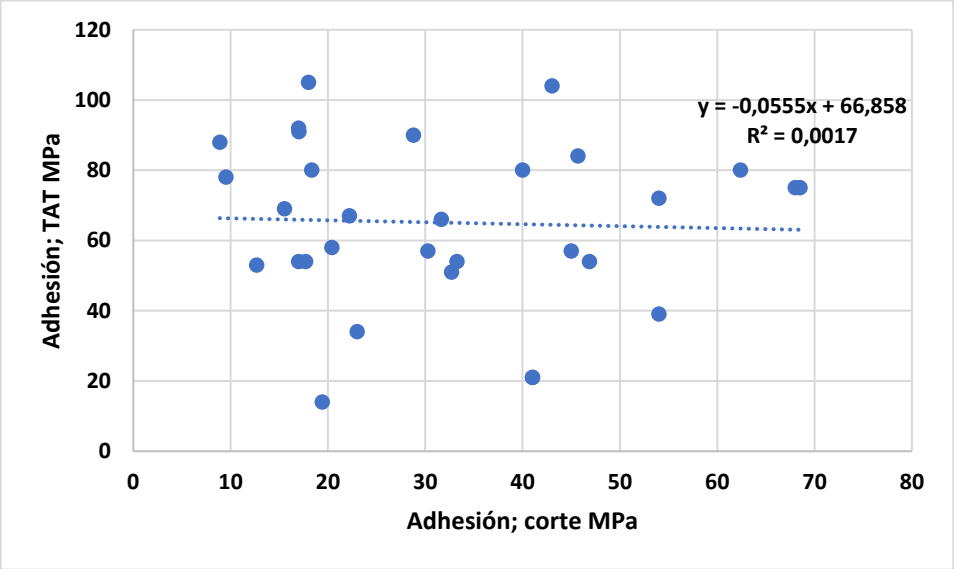


Figura 61: correlación general entre ensayo de corte y ensayo TAT [51], [56], [59], [68].

Como en ingeniería es importante tener poca variabilidad en los datos, se analizaron casos por específico respecto a espesor, rugosidad, substrato y recubrimientos, buscando encontrar algún tipo de tendencia.

Comenzando por la correlación existente entre el ensayo de indentación interfacial y el ensayo TAT, la Figura 62 muestra que existen mejores correlaciones para espesores pequeños. Esto se puede atribuir posiblemente a que para espesores mayores es más variable la transmisión del esfuerzo de tracción a través del recubrimiento. Sin embargo, tampoco es posible confiar en esta tendencia, pues sabemos que para espesores pequeños el ensayo TAT tiende a falsear resultados producto de una posible penetración del adhesivo a través del recubrimiento. Además, la Figura 23 mostró una tendencia más aceptable entre ambos ensayos para un espesor de 480 µm.

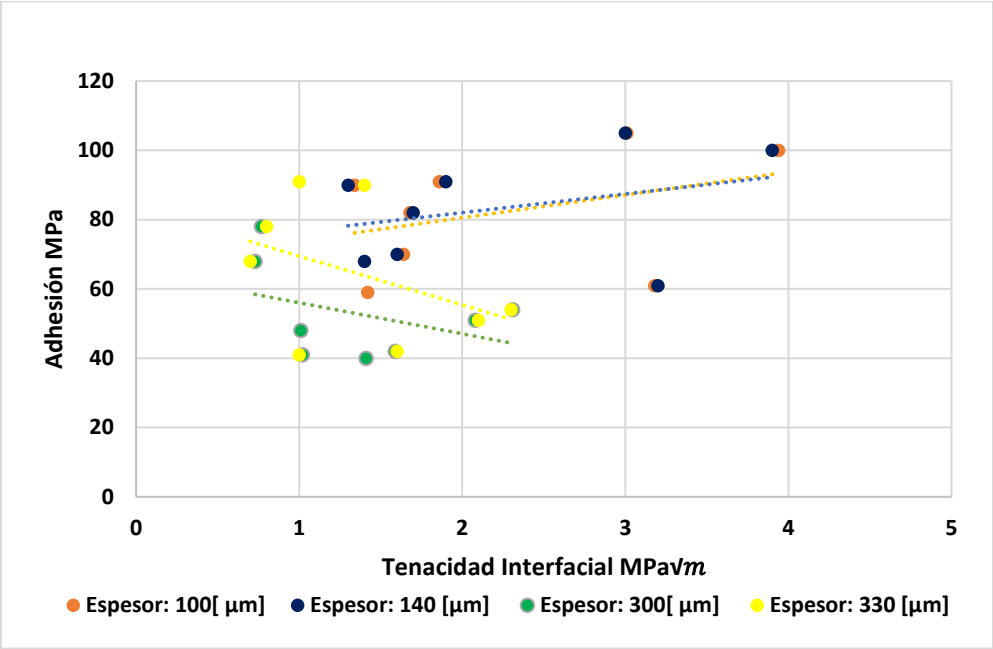


Figura 62: correlaciones entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT, respecto a distintos espesores de recubrimiento [9], [51], [56], [59], [68].

La Figura 63 compara ambos ensayos en función de distintas rugosidades. Se observa que, para todas las rugosidades estudiadas, existen tendencias con pendientes positivas, no obstante, las que presentan una pendiente más positiva corresponden a rugosidades de 2.7 y 3 µm, por lo que se esperaría tener una mejor correlación entre ambos ensayos para rugosidades cercanas a 3 µm en comparación con valores cercanos a 6 µm. Esto puede tener relación con que a rugosidades cercanas o mayores a 6 µm se incurre en el riesgo de zonas con mayor probabilidad de presentar concentradores de esfuerzos e influir de manera negativa en los resultados de adhesión, lo que de igual manera concuerda con la Figura 23 de la sección 4.2.

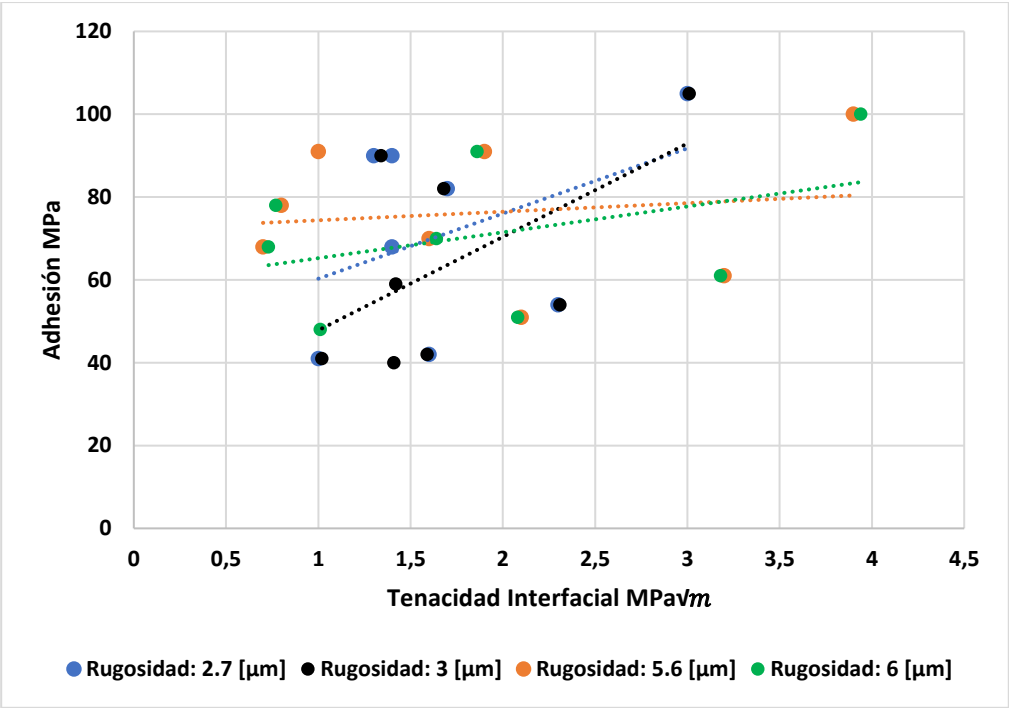


Figura 63: correlaciones entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT, respecto a distintas rugosidades interfaciales [9], [51], [56], [59], [68].

La Figura 64 muestra la relación entre la medición de ambos ensayos ahora respecto a distintos tipos de recubrimiento. Según se muestra, existiría una mejor correlación para recubrimientos cerámicos, mientras que para cermet y metálicos la tendencia tendría una pendiente menor pero similar. Según lo estudiado hasta el momento la adhesión se ve fundamentalmente afectada por los esfuerzos residuales, que a su vez se originan principalmente por desajustes térmicos. En este caso tienen influencia los CET del substrato y del recubrimiento. Según la Tabla 3, un CET bajo para el recubrimiento (menor que el del substrato) aumenta las probabilidades de generar esfuerzos de compresión en éste, y, por lo tanto, aumenta la adhesión especialmente en el ensayo TAT. En este caso, según la Tabla 4 el recubrimiento metálico con un $\alpha_{\text{NiCr 80-20}} = 12.5\ \frac{\mu\text{m}}{\text{mK}}$ es el que tiene mayor CET comparado con un $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8.5\ \frac{\mu\text{m}}{\text{mK}}$ para el recubrimiento cerámico y un $\alpha_{\text{WC-12Co}} = 5.1\ \frac{\mu\text{m}}{\text{mK}}$ para el recubrimiento cermet. Teniendo esto en cuenta, sería comprensible esperar correlaciones con mayor pendiente para recubrimientos cerámicos y

cermet. Respecto a este último, los pocos datos disponibles pueden atenuar la pendiente exhibida.

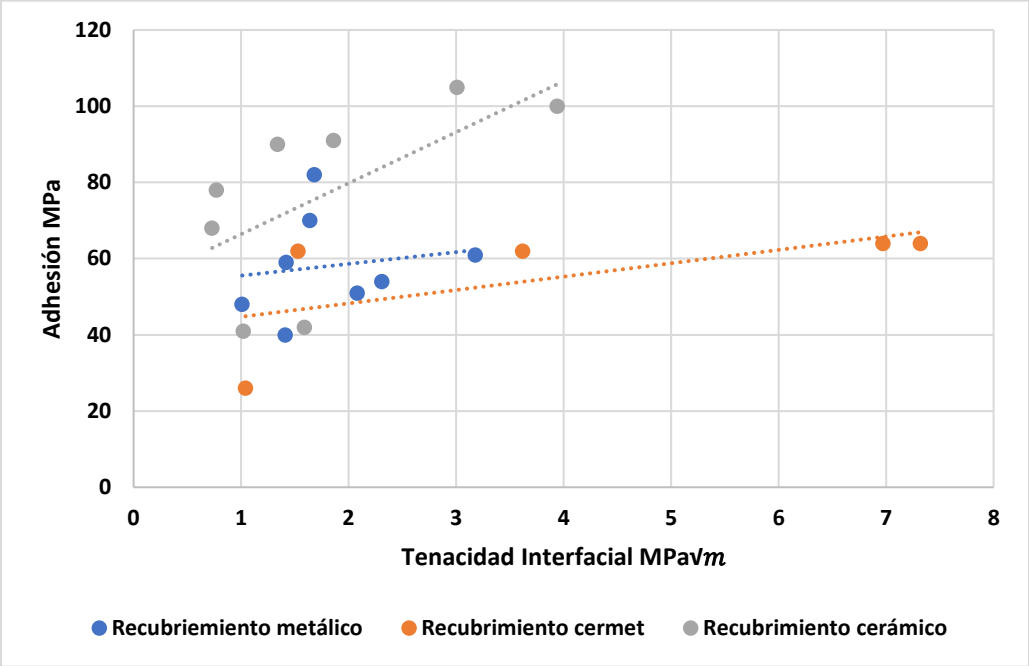


Figura 64: correlaciones entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT, respecto a recubrimientos cerámicos (Al_2O_3), metálicos (NiCr 80-20) y cermet (WC-12Co) [9], [51], [56], [59], [68]..

Respecto a la correlación entre los ensayos de corte y TAT, por falta de datos en la literatura no fue posible realizar un desglose respecto a parámetros como la rugosidad, espesor o tipo de substrato, sin embargo, se consideró el aspecto de interés relacionado a los tipos de recubrimiento. Los resultados se presentan en la Figura 65. Se observa una tendencia para recubrimientos metálicos, sin embargo, el R^2 es tan solo de 0.22, lo cual indicaría que existe una correlación baja entre ambos ensayos. Respecto a los casos de recubrimientos cermet y cerámicos, es poco lógico entender una relación inversa entre ambos, por lo cual, puede tener relación con una obtención errónea de datos durante los respectivos ensayos. Este postulado se respalda en la Figura 66, que muestra una estimación de los ensayos reportados como válidos en la literatura. Se conoce que en general para reportar un ensayo, se realizan varias pruebas buscando eliminar las fallidas, pero, además,

buscando disminuir la dispersión de datos experimentales [9]. Por ejemplo, para el ensayo TAT, la literatura establece que la dispersión de los valores medidos es alrededor de 15 % con cuatro a cinco mediciones válidas [56]. Si a esto se le agregan los ensayos fallidos de por medio, el análisis se puede volver bastante tortuoso, por lo que finalmente se reportan los valores más favorables pudiendo ser incluso valores fallidos. Un ejemplo claro de este caso ocurre en la tesis doctoral de Mousab Hadad [9], científico destacado en esta área de investigación que reporta la totalidad de los ensayos TAT realizados con fallas cohesivas y en el pegamento epoxi, realizando igualmente los análisis posibles.

Comentado esto, la Figura 66 muestra que el recubrimiento que mejor se comporta con estos ensayos es el recubrimiento metálico, y, por lo tanto, es esperable encontrar resultados más favorables como en el caso de la Figura 65, lo que no ocurre para recubrimientos cerámicos y cermet.

Otro factor de influencia es que la porosidad en revestimientos cerámicos en general es mayor que en revestimientos metálicos, lo cual desestima las correlaciones. Démarécaux *et al*. [52] en busca de una correlación para ambos ensayos mencionaron que, en particular para el análisis realizado, se encontró que la porosidad en el revestimiento cerámico (Al_2O_3) era de hasta un 7% en volumen, versus un 3% para el recubrimiento metálico (NiCr 80-20), teniendo que considerar una correlación para revestimientos metálicos más que para revestimientos cerámicos.

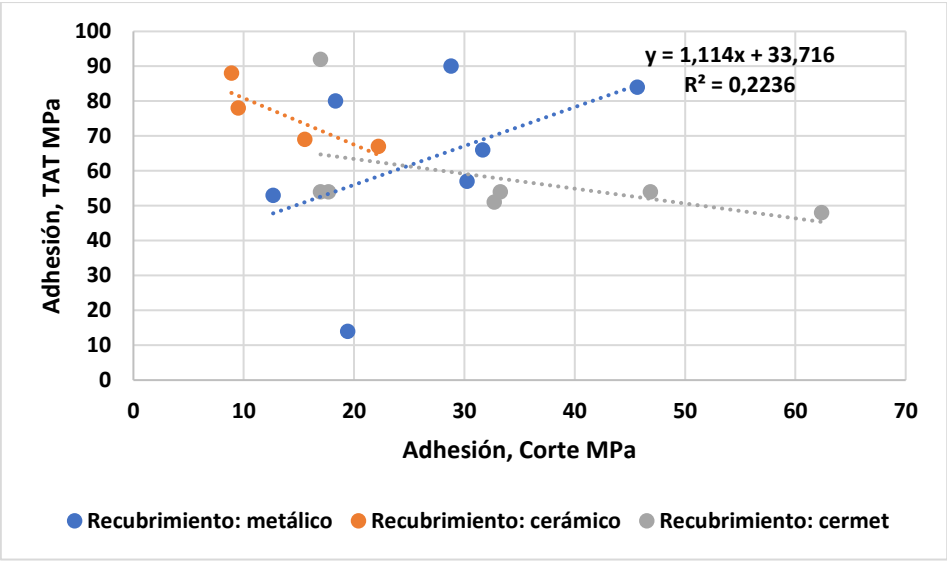


Figura 65: correlación entre ensayo de corte y TAT, para recubrimientos cerámicos, metálicos y cermet [9], [51], [56], [59], [68].

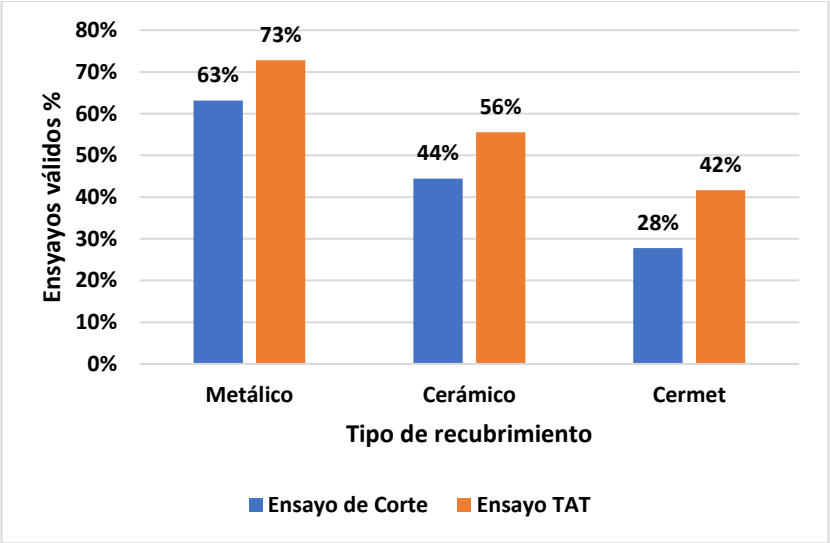
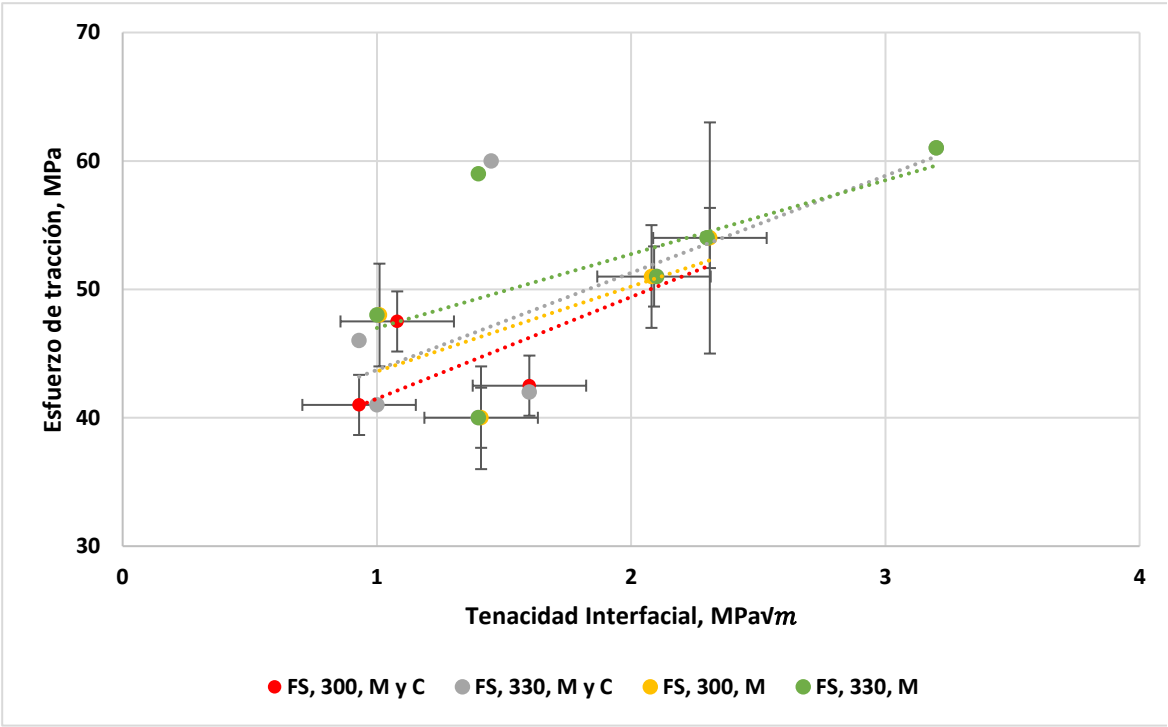


Figura 66: estimación de ensayos reportados con falla adhesiva, según literatura consultada[9], [51], [56], [59], [68].

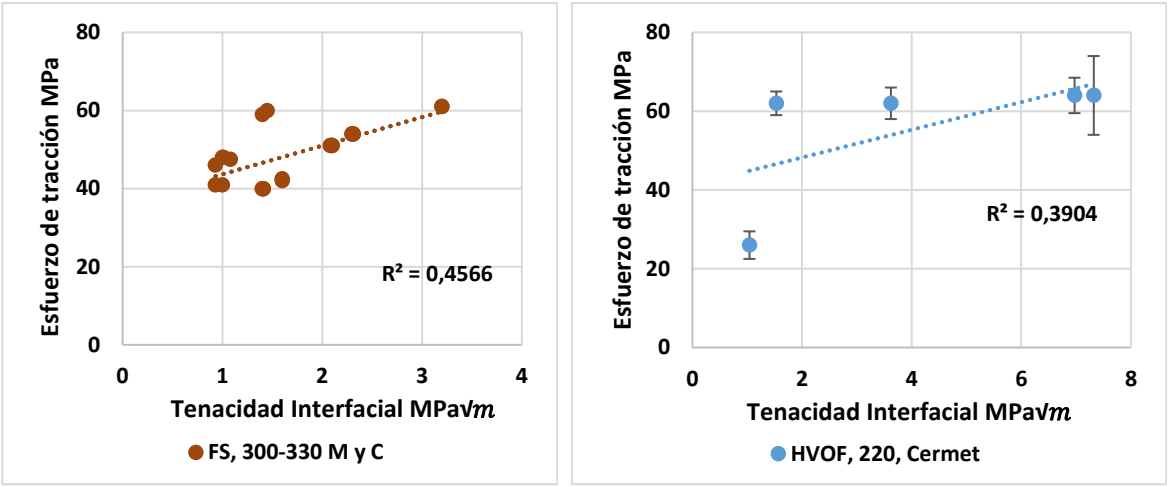
Con los resultados de los datos analizados, a manera de orientación general se ha observado que los siguientes criterios aportan para lograr una mejor correlación, los cuales se pueden considerar como punto de partida para futuras tomas de datos:

1. Valores de adhesión para ensayo de tracción y de corte idealmente iguales o menores a 70 MPa
2. Recubrimientos con baja porosidad (idealmente menor al 5 %).
3. Bajo contenido de óxido (alrededor del 3 % o menor).
4. Espesores de entre 300 y 500 µm aproximadamente.
5. Rugosidades entre 2 y 6 µm aproximadamente.

La Figura 67, Figura 70 y Figura 71 muestran una selección de datos recopilados de la literatura con los mejores resultados respecto a la relación entre los ensayos. Se hace el alcance de que una correlación es útil para pronosticar el valor de adhesión de un ensayo mediante la ejecución de otro. Se observa que en general las correlaciones no son óptimas, siendo la Figura 68 la única que presenta un R^2 más cercano a uno. No obstante, teniendo en consideración la complejidad de los ensayos y la variabilidad de las mediciones, es una buena base para entender que bajo condiciones específicas existe la posibilidad de encontrar relaciones entre los ensayos, y, además, se pueden utilizar a manera de orientación con los cuidados respectivos.



(a)



(b) (c)

Figura 69: correlación entre ensayo de indentación interfacial y ensayo TAT, (a) distintas correlaciones reportadas en la literatura, (b) combinación de las correlaciones de “a” y (c) correlación para recubrimientos cermet HVOF. [método de rociado, espesor µm, M: recubrimiento metálico, C: recubrimiento cerámico] [9], [52], [56], [84].

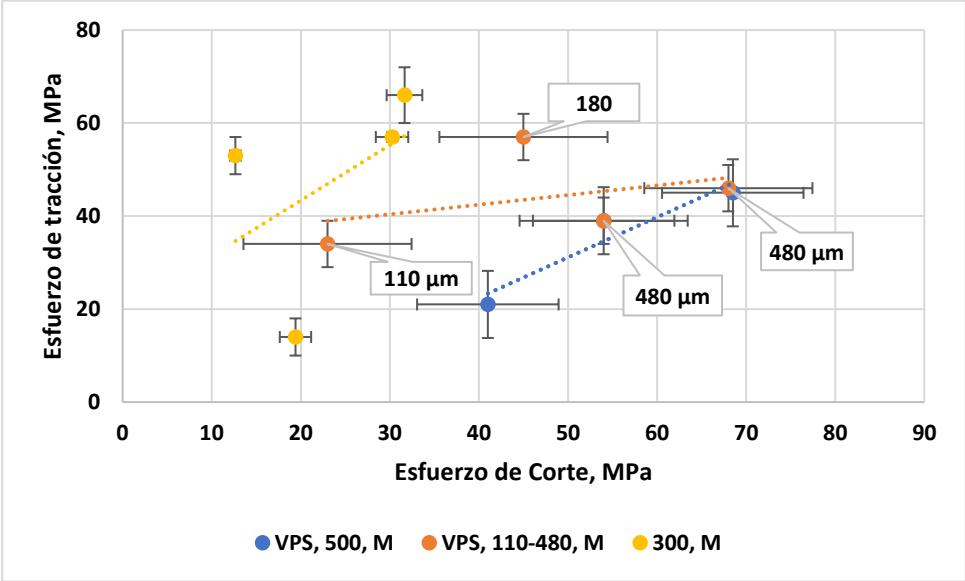


Figura 70: correlación entre ensayo de corte y ensayo TAT. [rociado, espesor µm, recubrimiento metálico] [51], [56], [68].

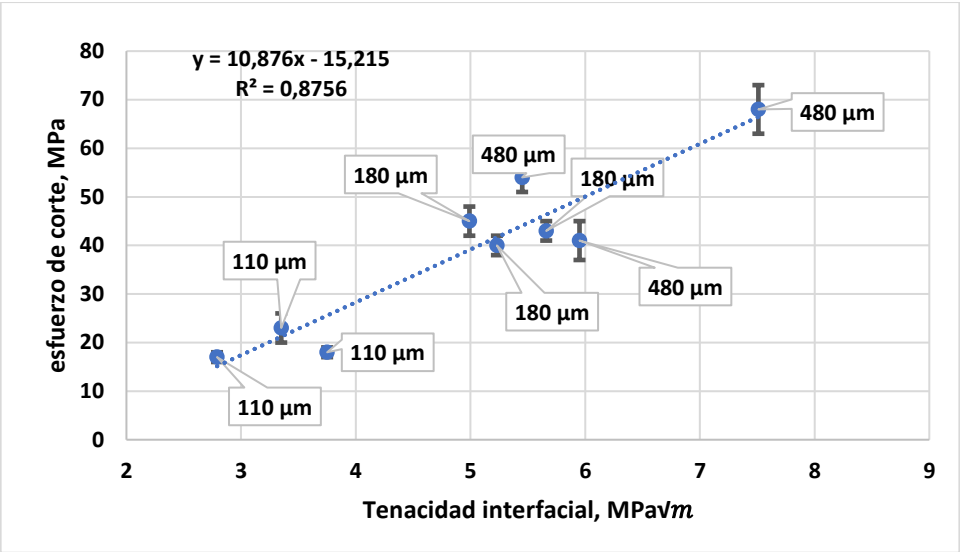


Figura 71: correlación entre ensayo de indentación interfacial y ensayo de corte para recubrimientos metálicos NiCr 80-20 VPS, para espesores de recubrimiento entre 110 y 480 µm [68].

4.10 Procedimiento para realizar ensayo TAT

El esfuerzo de adhesión a la tracción es obtenido de una prueba de tracción, calculado mediante el cociente de la fuerza máxima aplicada sobre el área de la sección transversal de la muestra. Es un método directo que involucra esfuerzo de tracción cuasi estática y uniaxial en la interfaz recubrimiento substrato.

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. Esto se puede lograr mediante una rótula (Figura 72 a) o mediante una suspensión universal [de acuerdo con ASTM C633-13 (Figura 72 b)]. Además, tanto el substrato como la contraparte se deben mecanizar, taladrar y roscar para su respectiva sujeción a la máquina de tracción.

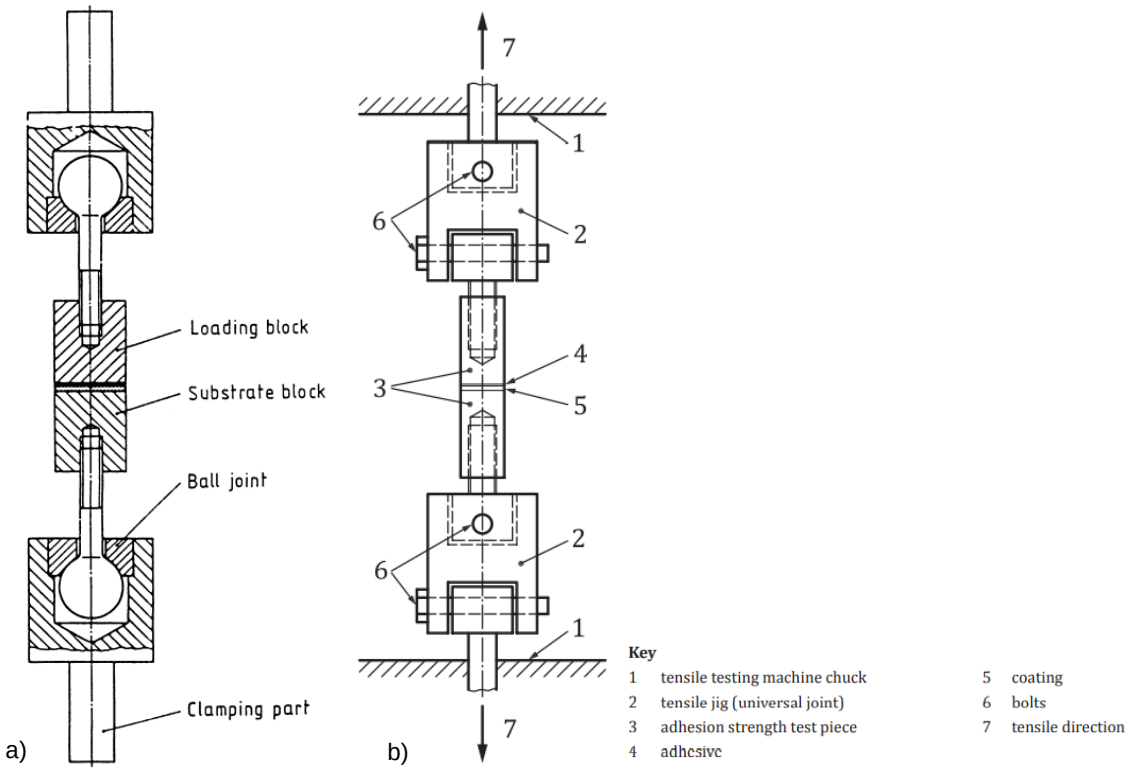


Figura 72: ejemplo de un arreglo para realizar un ensayo de adhesión a la tracción TAT a) mediante rótula; b) mediante suspensión universal de acuerdo con norma ASTM C633-13 [4], [83].

Para la determinación de la resistencia adhesiva a la tracción en el ensayo de TAT, se especifican probetas de 25 o 40 mm de diámetro. La Figura 73 presenta un bloque de substrato al que se aplica el depósito en la cara frontal, y el bloque de carga que se adhiere con adhesivo (pegamento) a la superficie plana del depósito. Es importante que la resistencia del adhesivo sea adecuada para el ensayo. Un ejemplo utilizado en el documento [69] es el epoxi FM® 1000 producido por Cytec con una resistencia de 75 MPa. En aquel caso, para una mejor adhesión del pegamento, la superficie de la contraparte se pulió con arena antes de pegar. Además, el adhesivo se debe curar por un determinado tiempo y a una temperatura elevada (según indicaciones en ficha técnica), por lo que será necesario un horno.

Para una unión cilíndrica, el conjunto se insertará en un accesorio adecuado y el eje de la muestra será perpendicular a la cara frontal depositada. En el caso de que se utilice metal base de baja resistencia para la prueba, las longitudes y los diámetros

de las roscas se variarán en consecuencia y se proporcionarán con tornillos si es necesario [83]. Para el fraguado del adhesivo, las partes del conjunto de prueba deben estar en posición vertical en el dispositivo de sujeción y cargadas verticalmente. La muestra con el dispositivo de sujeción se inserta en la máquina de ensayo de tracción y se carga en tensión a una velocidad constante (en el documento [69] se reporta una velocidad de cruceta de 0.66 mm/min) y sin sacudidas hasta que se produce la fractura. El aumento de esfuerzo por segundo no debe exceder (1000 ± 100) N. La prueba debe realizarse a temperatura ambiente.

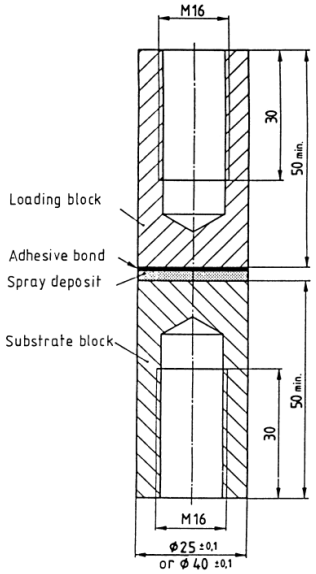


Figura 73: arreglo para realizar ensayo de adhesión a la tracción TAT [4].

El valor de adhesión reportado en general es cómo mínimo el promedio de tres ensayos realizados bajo las mismas condiciones [84]. Con 4 o 5 mediciones válidas la dispersión de los valores medidos reportado en la literatura es alrededor del 15 % [56]. Además, solo se utilizan para el cálculo los resultados de aquellas muestras que presentan una fractura en el área de unión del depósito de pulverización con el metal base o en el depósito de pulverización en sí (Figura 74 (c) y (d) [4]). Para

mayor especificación consultar directamente la norma EN 582, ASTM C 633 o BS EN ISO 14916.

La Figura 74 muestra los distintos tipos de falla que se pueden generar en un ensayo TAT y la Figura 75 muestra una ruptura común en la cual parte del recubrimiento queda sobre la superficie de la muestra.

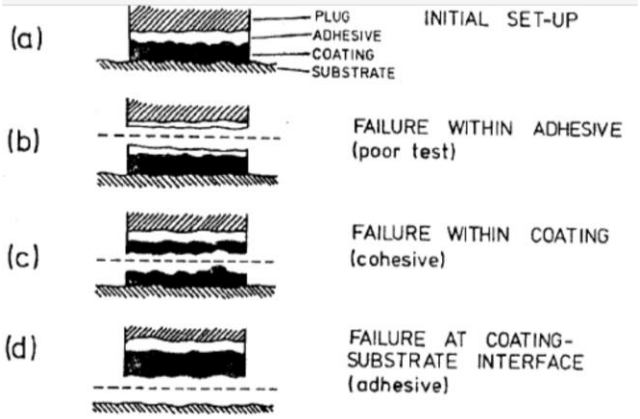


Figura 74: modos de falla en un ensayo de adhesión a la tracción [102].

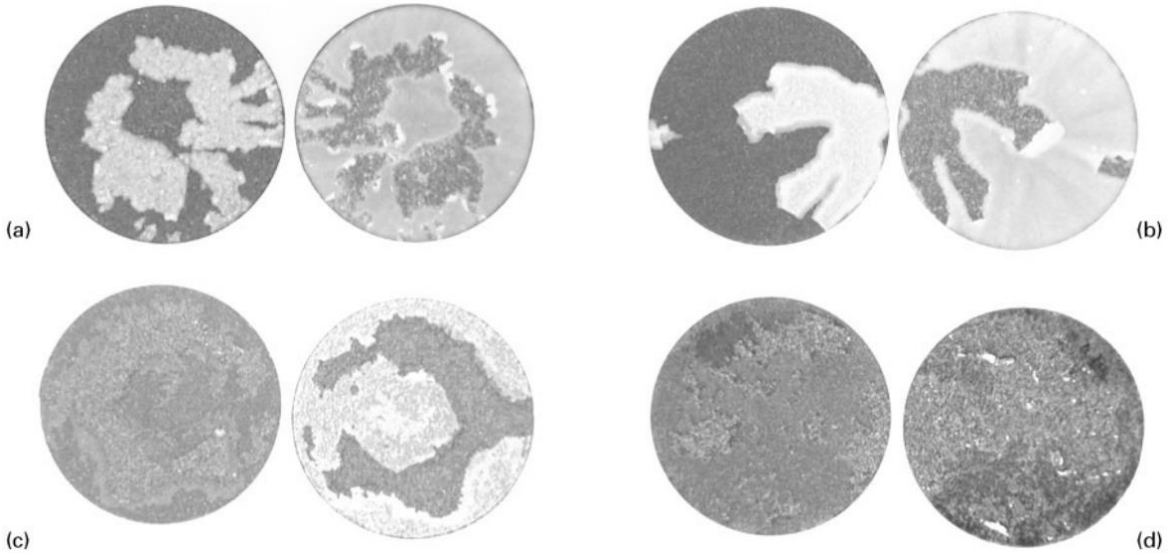


Figura 75: macrografías de muestras de adhesión a la tracción que muestran fallas comunes en los revestimientos en diferentes substratos; a) alúmina sobre acero estructural, b) alúmina sobre aleación de titanio, c) NiCr 80-20 sobre acero estructural, d) NiCr 80-20 sobre aleación de titanio [84].

Con la información recopilada, es clara la necesidad de utilizar métodos alternativos para medir adhesión. Como hasta el momento el ensayo TAT es el más comúnmente utilizado, es de beneficio ahondar en la investigación para buscar datos comparativos con otros ensayos, y corroborar que bajo ciertas condiciones se pueden alcanzar tendencias utilizables. La comparación particularmente se enfoca con el ensayo de indentación interfacial, por su facilidad y mayor probabilidad de realizarlo en un laboratorio de materiales. Además, se busca profundizar en la investigación de recubrimientos cermet fabricados por HVOF, cuya importancia en la industria va en aumento, y de los cuales aún existen pocos estudios disponibles.

Para ello, se propone como objetivo para un futuro trabajo de laboratorio estudiar el comportamiento de recubrimientos cermet fabricados por rociado térmico del tipo HVOF, teniendo como focos los siguientes puntos:

1. Realizar ensayos de adhesión para recubrimientos fabricados por HVOF
2. Utilizar recubrimientos cermet (WC-12Co, o WC-CoCr), con el objetivo de encontrar una correlación con el ensayo de indentación interfacial.
3. Ahondar en el análisis estadístico de la toma de datos mediante el ensayo TAT.

Para ello, considerar lo siguiente:

1. Verificar la porosidad de los recubrimientos. Idealmente deben ser menores a 3 % al igual que el contenido de óxido.
2. Considerar dos espesores de recubrimiento entre 300 y 600 µm, con una rugosidad común de entre 2 y 6 µm, con el fin de estudiar como varían los resultados en función del espesor.
3. Considerar 2 tipos de substratos de interés. Se recomienda ASTM A572 G50 y un SAE 1045. Idealmente el CET del revestimiento debe ser menor que el CET del substrato, con el objetivo de generar esfuerzos de compresión que favorezcan la adhesión.

Teniendo en cuenta lo descrito, se propone la Tabla 5 como guía para llevar a cabo la realización de experimentos.

Tabla 5: combinaciones para realizar el trabajo de laboratorio

Nomenclatura	Substrato	Recubrimiento	Rugosidad µm	Espesor µm
WCCo-300-57	ASTM A572 G50	WC-12Co	4.5	300
WCCo-500-57				500
WCCoCr-300-57		WC-CoCr		300
WCCoCr-500-57				500
WCCo-300-45	SAE 1045	WC-12Co		300
WCCo-500-45				500
WCCoCr-300-45		WC-CoCr		300
WCCoCr-500-45				500

4.11 Procedimiento para realizar ensayo II

La decisión de privilegiar el ensayo de indentación por sobre el ensayo de corte, radica en su facilidad y mayor probabilidad de realizarlo en un laboratorio de materiales y porque ha recibido un mayor desarrollo en particular por su interpretación en términos de la tenacidad aparente de la interfaz [53], la cual se puede relacionar de manera indirecta con la adhesión. Se ha encontrado, además, una buena concordancia (desviación máxima: 8%) con las simulaciones de elementos finitos [56] y se comprobó que además permite investigar los esfuerzos residuales en la interfaz.

Para poder realizar este ensayo, es necesario obtener los valores de la ecuación (1) y (2). El módulo E se obtiene de la literatura o mediante un ensayo de tracción (según ISO 6892), mientras que la dureza H (del substrato y del recubrimiento) se puede medir directamente con un indentador Vickers. Sin embargo, los valores de importancia son el “punto crítico” (P_c, a_c), dónde, P_c es la carga mínima a la cual se produce una fisura en la interfaz, y a_c es la longitud de esta fisura. La razón por la

que los autores eligen el punto crítico para el modelo analítico de la ecuación (1), encuentra su justificación en la siguiente idea. Cuando se forma una grieta, su propagación se ve favorecida por la deflexión del revestimiento debido a la acción del penetrador, que desempeña el papel de una cuña insertada en la interfaz entre el revestimiento y el substrato. En apoyo de este enfoque, la propagación dependerá del espesor del recubrimiento, ya que un recubrimiento más grueso resistirá la deflexión mucho mejor que uno más delgado. Como consecuencia, la pendiente de la línea de fisura se verá afectada por el comportamiento elástico del revestimiento. El único punto de la línea de fisuración, que no está relacionado con este fenómeno, es el punto de inicio de fisura (P_c, a_c). Además, como se analizó en la sección 4.4, este punto crítico es único para un sistema recubrimiento substrato, cuando se aplica un tratamiento de recocido adecuado a recubrimientos de diferente espesor.

Ahora bien, en la práctica es muy difícil encontrar la carga exacta a la cual se genera la primera fisura en la interfaz. Para solucionar esta dificultad, se grafica la carga aplicada versus la mitad de la huella impresa por el indentador o la longitud de la fisura si es que ya se originó. Al realizarlo en coordenadas bilogarítmicas, ambas relaciones son lineales, lo que permite encontrar el punto crítico mediante el uso de una regresión lineal.

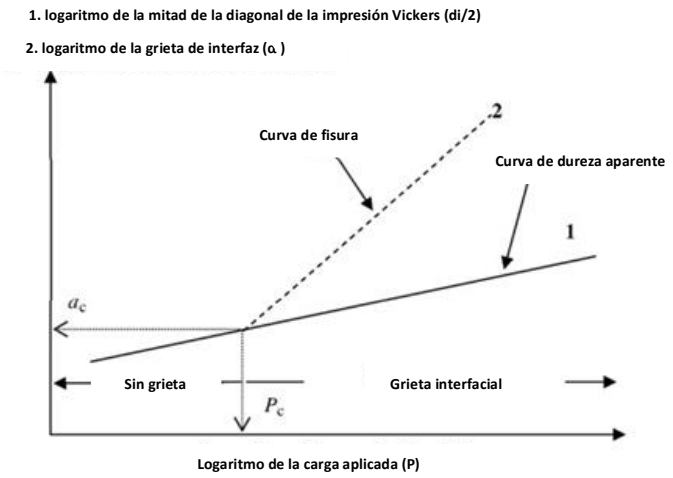


Figura 76: presentación bilogarítmica de la longitud de la carga aplicada vs largo de la grieta generada/mitad de la huella de la indentación Vickers. 1) curva de dureza aparente, que es una extrapolación de curva cuando aún no se genera una grieta; 2) curva de carga aplicada vs tamaño de grieta generada [9].

Luego, la metodología para realizar el ensayo implica lo siguiente [9], [53], [60], [65], [67].

1. La producción de una sección transversal de la muestra recubierta. Para ello, se recomienda pulir con papel SiC de grado 80 a 1200, seguido de un pulido final con diamante hasta 3 o 1 μm. En otros casos solo han utilizado discos de pulido de diamante y paños de pulido con una suspensión de diamante (tamaños de partícula: 9, 6, 3 y 1 μm) [67].
2. Realizar los ensayos de indentación Vickers bajo diferentes cargas aplicadas (2 indentaciones a cargas pequeñas que no generen grietas, y 2 a cargas elevadas que sí generen). Se debe tener el cuidado de que la diagonal de la indentación debe coincidir con la interfaz recubrimiento/substrato. Para cada carga, es recomendable repetir al menos cinco indentaciones [84]. Como ejemplo, para recubrimientos cermet WC-12Co sobre substrato 316L, se utilizaron cargas de indentación establecidas en 2.94, 9.80, 29.42, 294.21, 490.35 y 980.70 N con un tiempo de permanencia de 60 s [67]. Además, las cargas se deben aplicar con un mínimo de 50 μm de distancia, para que las deformaciones plásticas localizadas de una indentación, no perjudiquen las demás.
3. Para cada prueba de indentación, es necesario medir tanto el valor de la mitad de la diagonal de la indentación ($\frac{d}{2}$) como la longitud de la grieta (a), en la interfaz, con la ayuda de un microscopio óptico.
4. Trazando estos datos en función de la carga aplicada en una escala logarítmica, como se representa esquemáticamente en la Figura 76; la relación entre $\frac{d}{2}$ y P es lineal y se denomina línea de "dureza aparente". La relación entre a y P igualmente es lineal, pero de denomina curva de fisura.
5. Aplicando el método de regresión lineal a los puntos experimentales de fisuración (a, P) así como a los puntos de dureza aparente ($\frac{d}{2}$, P), es posible determinar las coordenadas del punto crítico (P_c, a_c), el que luego se

introduce en la ecuación (1) para calcular la tenacidad aparente de la interfaz K_{ca}.

La rugosidad de la interfaz se puede analizar mediante imágenes transversales. Para este propósito, en el documento [67] se registraron una serie de micrografías de luz con una magnificación de 91000X a lo largo de la interfaz recubrimiento-substrato (o superficie del substrato para una referencia sin recubrimiento) usando el microscopio óptico BX51M (Olympus, Japón). La composición de la imagen se procesó con el software Leica Map 8 utilizando el módulo de análisis de contorno (Leica microsystems). Las discontinuidades en el perfil de la interfaz, es decir, la línea interfacial, se construyó mediante operaciones morfológicas. Luego, se extrajo el perfil de rugosidad interfacial de la interfaz revestimiento-substrato y se determina el parámetro de amplitud R_a según DIN EN ISO 4287. Para mayor especificación, consultar directamente la norma BS ISO 19207: 2016.

La Figura 77 muestra un ejemplo real de la observación de una grieta producto de la aplicación del ensayo de indentación interfacial.

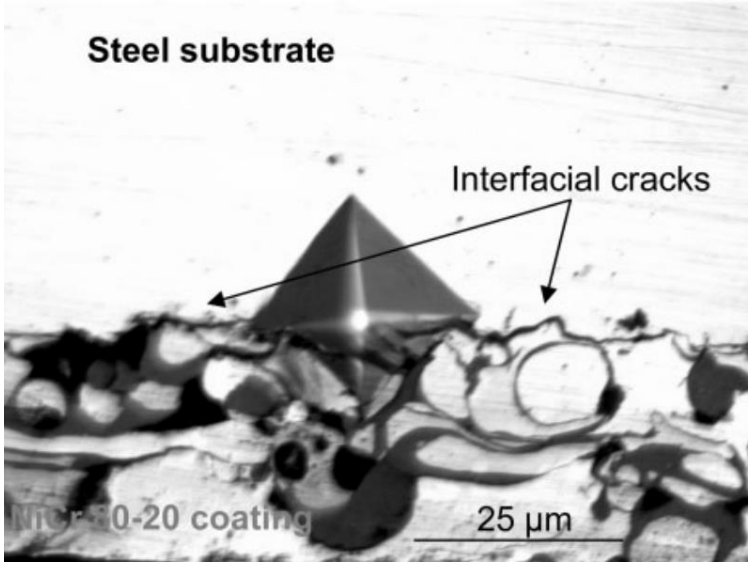


Figura 77: micrografía de la indentación interfacial utilizando un microindentador que muestra las grietas en la interfaz, para recubrimiento NiCr 80-20 sobre substrato de acero St 52-3 [84].

Hasta el momento, se ha corroborado la viabilidad de realizar el ensayo de indentación interfacial como alternativa al ensayo TAT. El objetivo entonces se enfoca en la investigación que permita correlacionar ambos ensayos y su viabilidad en recubrimientos cermet fabricados por HVOF. En una primera instancia es importante verificar si es posible relacionar las mediciones realizadas con reportes ya emitidos por medio del ensayo TAT bajo circunstancias similares, con la finalidad de transmitir confianza a la industria en la transferencia de un método de adhesión a otro. Para ello, se propone como objetivo para un futuro trabajo de laboratorio en colaboración con la sección 4.10 abordar los siguientes puntos:

1. Realizar ensayos de adhesión para recubrimientos fabricados por HVOF
2. Utilizar recubrimientos cermet (WC-12Co, o WC-CoCr), con el objetivo de encontrar una correlación con el ensayo TAT.
3. Ahondar en el análisis estadístico de la toma de datos mediante el ensayo de indentación, del cual existe muy poca información reportada. Un enfoque de interés será determinar el número de indentaciones con las cuales la dispersión de datos es inferior al 15 % para reportar un resultado, y en base a ello hacer una comparación con la información entregada respecto al ensayo TAT.
4. Verificar si en términos de costo, tiempo, dificultad y reporte de resultados, es conveniente reemplazar el ensayo TAT por el ensayo de indentación interfacial.

Para ello, considerar lo siguiente:

1. Realizar análisis de secciones transversales. Verificar la porosidad de los recubrimientos (Idealmente deben ser menores a 3%). De igual manera, verificar el contenido de óxido (idealmente menor al 3%).
2. Considerar dos espesores de recubrimiento entre 300 y 600 µm, con una rugosidad común entre 2 y 6 µm.
3. Considerar 2 tipos de substratos de interés. Se recomienda ASTM A572 G50 y un SAE 1045. Idealmente el CTE del revestimiento debe ser menor que

el CTE del substrato, con el objetivo de generar esfuerzos de compresión que favorezcan la adhesión.

La combinación de experimentos se propone la Tabla 5.

4.12 Comparación cualitativa de los tres ensayos estudiados

Es importante tener en cuenta que, dependiendo de la prueba utilizada para evaluar la adhesión, diferentes volúmenes de recubrimiento pueden participar en el proceso de delaminación. En este sentido, es fundamental comprender que en esencia cada ensayo recopila información diferente (la tenacidad de la interfaz, la resistencia al corte y la resistencia a la tracción) y, por lo tanto, es relevante conocer que información es de mayor interés para una aplicación determinada. No obstante, los tres ensayos de adhesión dan resultados utilizables y trabajan sobre un mismo sistema, por lo que bajo condiciones ideales es esperable encontrar evoluciones similares.

Para la prueba de adhesión a la tracción TAT, las probetas son costosas y difíciles de realizar debido a la necesidad de mecanizado, taladrado, roscado y alineación adecuada. La preparación también requiere un tiempo considerable para pegar y curar que dependerá del adhesivo utilizado, pero que en general es igual o superior a una hora, sumado a la necesidad de un horno para realizar el curado. Por otro lado, en el ensayo TAT se ha indicado que los modos de ruptura pueden ser diferentes y no representar la adhesión del revestimiento al substrato y, además, no se puede relacionar 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. Sin embargo, una ventaja considerable es que la prueba se realiza en un equipo de prueba de tracción estándar disponible con frecuencia en los laboratorios de materiales.

Respecto al ensayo de indentación interfacial, se deben tener en cuenta varias restricciones para obtener resultados confiables. Con respecto al análisis de

imágenes, es difícil de lograr en la práctica una determinación precisa de la longitud de la grieta. La presencia de impurezas o residuos (por ejemplo, partículas abrasivas), así como la propia rugosidad de la interfaz pueden dificultar la observación óptica de grietas en la interfaz. Además, existe un gran riesgo de que las grietas atraviesen parcialmente el revestimiento o subáreas del revestimiento, en lugar de propagarse en la interfaz, lo que impide una medición precisa. En este contexto, la evidencia de formación de grietas en la interfaz sobre todo para recubrimientos cermet (con gran nivel de entrelazamiento mecánico) debe evaluarse mediante mediciones ópticas de alta resolución. El procedimiento se vuelve aún más tedioso considerando el número de cargas de indentación para reportar un resultado. Respecto a las probetas, estas son muy fáciles de obtener. Se espera que, si se hace con cuidado, la preparación no modificará sustancialmente el estado de esfuerzo residual en la profundidad del material. No obstante, a pesar de las dificultades expresadas, esta prueba es versátil pues se puede realizar en una máquina simple de micro y/o macro dureza usando un indentador Vickers. Además, al ser sensible a los esfuerzos residuales en la interfaz, da la posibilidad de poder medirlas, aportando así información relevante para la adhesión de recubrimientos. Esto sigue siendo imposible de cuantificar a partir de los ensayos de adhesión por TAT y de corte.

El cuanto, al ensayo de corte, este permite determinar la resistencia al cizallamiento del recubrimiento que no representa la adhesión de este, sino más bien su cohesión, no obstante, se asimila mejor a la realidad de las solicitaciones generalmente impuestas en una aplicación real, pues los esfuerzos en general siempre presentan una componente tangencial. Este ensayo es fácil y rápido de realizar, ya que requiere poca preparación. Las probetas son de forma simple y se pueden preparar al por mayor, sin embargo, se necesita un mecanizado muy preciso. Posteriormente, la prueba es muy sencilla y rápida de llevar a cabo. Algunas solicitudes del ensayo tienen relación con la necesidad de un equipo especial para realizarlo, el cual se debe adquirir o construir específicamente para este fin y la alineación y fijación de

las probetas, pues representa un desafío aplicar en ensayo en espesores pequeños (menor a 150 µm).

Lo expresado hasta el momento, se resume en la Tabla 6, dónde se especifica información de importancia para tener en cuenta respecto a los tres ensayos comentados.

Tabla 6: resumen comparativo de interés para los ensayos de corte, indentación interfacial (II) y de adhesión a la tracción (TAT).

Ensayo	**Equipo necesario**	**N° de muestras sugeridas**	**Preparación**	**Tiempo**	**Costo**	**Dificultad de interés**
Corte	Máquina para ensayo de corte	5 muestras	Mecanizado, taladrado	Rápido	Medio	Generar el esfuerzo de corte válido.
TAT	Máquina para ensayo de tracción	5 muestras más 5 contrapartes	Mecanizado, taladrado, roscado, Pegado, alineación, curado.	Muy lento > > 1 [hr]	Alto	Alineación, efectividad del adhesivo, etc.
II	Dispositivo para realizar micro dureza Vickers y microscopio óptico	1 sección transversal para realizar 4-6 indentaciones (4-5 cargas c/u)	Corte de muestra y pulido	Lento	Bajo	Identificación de la grieta generada por el indentador

Con los resultados obtenidos de los tres ensayos de adhesión, y aunque se evidenciaron en muchos casos resultados similares o comparables, todavía es complejo definir la adhesión como una propiedad intrínseca del sistema substrato recubrimiento y caracterizarla por un ensayo en particular.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

Respecto a la investigación realizada en base a los objetivos propuestos, destacan los siguientes puntos:

1) Entre los variados ensayos de adhesión existentes, se comprueba que los ensayos de corte e indentación interfacial resultan ser una alternativa viable a aplicar para reemplazar el ensayo TAT y particularmente se observó que el ensayo de indentación es aplicable en recubrimientos cermet HVOF.
2) La rugosidad interfacial de un determinado sistema substrato recubrimiento demostró no ser determinante en los valores de adhesión informados por los tres ensayos, teniendo en cuenta la salvedad de que su aumento favorece la adhesión siempre que no sea excesivo, y que tiene una relación más directa con el ensayo de indentación interfacial.
3) El espesor del recubrimiento resulta ser un requisito de aplicación en los tres ensayos evaluados para generar mayor probabilidad de una data válida. Para el ensayo de corte debe ser mayor a unos 150 µm, sin embargo, los datos indicaron un buen comportamiento para un espesor de 480 µm. Para el ensayo de indentación interfacial en general debe ser al menos tres veces la mitad de la diagonal de la indentación y para el ensayo TAT debe ser lo suficientemente grande con tal de evitar la penetración del adhesivo hasta el substrato (generalmente mayor a 300 µm). Respecto a la adhesión, se observó que el espesor en sí (sin esfuerzos residuales) no influye en el ensayo de indentación interfacial, lo cual es distinto para los ensayos TAT y de corte, dónde la transmisión del esfuerzo aplicado hacia la interfaz, se relaciona con la cohesión del recubrimiento y el espesor de este.
4) Los esfuerzos residuales en general resultan ser más influyentes en la adhesión respecto a la rugosidad del substrato y el espesor del recubrimiento. Esfuerzos de compresión la favorecen y esfuerzos de tracción la disminuyen. Se encontró que un coeficiente de expansión térmica del substrato mayor al del recubrimiento favorecen los esfuerzos de compresión.

Se pudo distinguir que para el ensayo de indentación interfacial, el esfuerzo residual de relevancia corresponde a la diferencia existente en la interfaz (entre el recubrimiento y el substrato) demostrando que este ensayo incluso puede medirlo, mientras que para los ensayos TAT y de corte, el esfuerzo residual de importancia corresponde al gradiente que existe a través del recubrimiento, sin embargo, estos ensayos no pueden cuantificarlo.

5) En cuanto a la correlación de los tres ensayos evaluados, se observó que en general bajas porosidades y contenido de óxido en el recubrimiento, sumado a valores de adhesión no elevados (menores a 70 MPa) contribuyen a mejorar las correlaciones. Según los datos de la literatura consultada, se constató que bajo condiciones particulares existen relaciones entre los tres ensayos evaluados, sin embargo, sus correlaciones aún no son óptimas a nivel estadístico, aunque pueden servir a manera de orientación y como base para futuras contribuciones.
6. Las comparaciones cualitativas indican que el ensayo de corte es rápido, posee un costo económico “medio” y es difícil su aplicación a recubrimientos finos. El ensayo TAT es muy lento, con costo económico “alto” y sus dificultades principales tienen relación con el uso del adhesivo y con su efectividad. Por su parte, el ensayo de indentación interfacial se caracteriza por ser lento, de costo económico bajo, realización simple, pero compleja determinación del tamaño de la grieta generada.
7. Se propone un trabajo de laboratorio basado en el ensayo de TAT por ser el ensayo de referencia a mejorar, e indentación interfacial por su viabilidad de aplicación. Se enfoca la búsqueda de data en cuanto a recubrimientos cermet HVOF respecto a las desviaciones estándar en cuanto a la toma de datos en ambos ensayos, una mejor comprensión de la influencia de espesores entre 200 y 600 µm y consideraciones en base a dificultad de realización versus el resultado obtenido.

CAPÍTULO 6 REFERENCIAS

[1] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Tenth edition. 2020.

[2] R. R. Myers, “History of Coatings Science and Technology,” *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 15, no. 6, pp. 1113–1149, Dec. 1981.

[3] J. Marulanda, A. Zapata, and E. Isaza, “PROTECCION CONTRA LA CORROSION POR MEDIO DEL ROCIADO TERMICO,” *Scientia et Technica*, vol. 8, no. 34, pp. 237–342, May 2007.

[4] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, “Thermal spraying-Determination of tensile adhesive strength (ISO 14916:2017) BSI Standards Publication,” *BSI Standards Publication*. Mar. 2017.

[5] A. Int, “Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings,” *ASTM C633-13*. 2017.

[6] B. Robinson, “Adhesive-free Bond Strength Test Method for Cold Spray Coatings, Industrial Member Report Prepared for the Industrial Members of TWI Ltd.” Cambridge, 2019.

[7] J.R. Davis & Associates. and ASM International. Thermal Spray Society Training Committee., *Handbook of thermal spray technology*. ASM International, 2004.

[8] K. E. Schneider, V. Belashchenko, M. Dratwinski, S. Siegmann, and A. Zagorski, *Thermal Spraying for Power Generation Components*, WILEY-VCH Verlag. Weinheim: GmbH & Co. KGaA, 2006.

[9] Mousab Hadad, “Adhesion and residual stress evaluation of thermally sprayed coatings,” Université des sciences et technologies de Lille, Lille, 2010.

[10] E. J. Gildersleeve V, V. Viswanathan, M. J. Lance, J. A. Haynes, B. A. Pint, and S. Sampath, “Role of bond coat processing methods on the durability of

plasma sprayed thermal barrier systems," *Surface and Coatings Technology*, vol. 375, pp. 782–792, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.07.065.

[11] "Technologies, Flame Spray," *HVOF - HIGH VELOCITY OXYGEN FUEL*, Apr. 21, 2022. https://www.fst.nl/thermal-spray-equipment/modular-thermal-spray-systems/hvof-spray-systems/hvof-high-velocity-oxygen-fuel.html (accessed Apr. 20, 2022).

[12] S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe, and H. Katanoda, *Hot spraying: a novel coating process based on the high speed of solid particles.* 2008.

[13] F. Azarmi, "VACUUM PLASMA SPRAYING," *ADVANCED MATERIALS & PROCE*. Toronto, Ontario, Canada, pp. 37–39, Aug. 2005.

[14] G. S. Ham, K. W. Kim, G. S. Cho, C. P. Kim, and K. A. Lee, "Fabrication, microstructure and wear properties of novel Fe-Mo-Cr-C-B metallic glass coating layers manufactured by various thermal spray processes," *Materials and Design*, vol. 195, pp. 1–13, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109043.

[15] M. H. Staia, M. Suárez, D. Chicot, J. Lesage, A. Iost, and E. S. Puchi-Cabrera, "Cr2C3-NiCr VPS thermal spray coatings as candidate for chromium replacement," *Surface and Coatings Technology*, vol. 220, pp. 225–231, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.043.

[16] P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, and J. Cedelle, "Developments in direct current plasma spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 5, pp. 1908–1921, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.033.

[17] M. H. Staia, T. Valente, C. Bartuli, D. B. Lewis, and C. P. Constable, "Part I: characterization of Cr3C2-25% NiCr reactive plasma sprayed coatings produced at different pressures," *Surface and Coatings Technology*, vol. 146–147, pp. 553–562, Sep. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01437-2.

[18] J. M. Guilemany, S. Dosta, and J. R. Miguel, "The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and

microstructured feedstock powders," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1180–1190, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.041.

[19] Z. Ying-chun, K. Yukimura, D. Chuan-xian, and Z. Ping-yu, "Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma spraying," *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1–2, pp. 277–282, Jun. 2001, doi: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00805-7.

[20] R. Kingswell, K. T. Scott, and L. L. Wassell, "Optimizing the vacuum plasma spray deposition of metal, ceramic, and cermet coatings using designed experiments," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 2, no. 2, pp. 179–185, Jun. 1993, doi: 10.1007/BF02652027.

[21] S. Saeidi, K. T. Voisey, and D. G. McCartney, "Mechanical properties and microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, no. 6, pp. 1231–1243, Dec. 2011, doi: 10.1007/s11666-011-9666-5.

[22] S. Buchholz, Z. N. Farhat, G. J. Kipouros, and K. P. Plucknett, "The reciprocating wear behaviour of TiC-Ni 3Al cermets," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 33, pp. 44–52, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.02.008.

[23] M. S. Alam and A. K. Das, "Advancement in cermet based coating on steel substrate: A review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 56, pp. 805–810, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.260.

[24] K. Yamada, Y. Tomono, J. Morimoto, Y. Sasaki, and A. Ohmori, "Hot corrosion behavior of boiler tube materials in refuse incineration environment," *Vacuum*, vol. 65, pp. 533–540, 2002.

[25] S. Kamal, R. Jayaganthan, and S. Prakash, "Evaluation of cyclic hot corrosion behaviour of detonation gun sprayed Cr3C2-25%NiCr coatings on nickel- and iron-based superalloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 8, pp. 1004–1013, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.09.031.

[26] V. Higuera, J. Belzunce, and S. Poveda, “Características de los recubrimientos WC-NiCrBSiFe en función del sistema de proyección térmica,” *Metal. Madrid* , vol. 40, pp. 347–351, 2004.

[27] L. Pawlowski, *The Science Engineering of Thermal Spray Coatings*, Second Edition. Villeneuve, France: John Wiley & Sons, Ltd., 2008.

[28] A. Hjörnhede and A. Nylund, “Adhesion testing of thermally sprayed and laser deposited coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 184, no. 2–3, pp. 208–218, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.11.008.

[29] A. W. Y. Tan *et al.*, “Effects of Traverse Scanning Speed of Spray Nozzle on the Microstructure and Mechanical Properties of Cold-Sprayed Ti6Al4V Coatings,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, no. 7, pp. 1484–1497, Oct. 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0619-5.

[30] A. W. Y. Tan *et al.*, “Effect of coating thickness on microstructure, mechanical properties and fracture behaviour of cold sprayed Ti6Al4V coatings on Ti6Al4V substrates,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 349, pp. 303–317, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.05.060.

[31] T. Varis, T. Suhonen, M. Jokipii, and P. Vuoristo, “Influence of powder properties on residual stresses formed in high-pressure liquid fuel HVOF sprayed WC-CoCr coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 388, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125604.

[32] R. Huang and H. Fukanuma, “Study of the influence of particle velocity on adhesive strength of cold spray deposits,” in *Journal of Thermal Spray Technology*, Jun. 2012, vol. 21, no. 3–4, pp. 541–549. doi: 10.1007/s11666-011-9707-0.

[33] R. Huang, W. Ma, and H. Fukanuma, “Development of ultra-strong adhesive strength coatings using cold spray,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 258, pp. 832–841, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.074.

[34] BSI Standards Publication, “Thermal spraying-Classification method of adhesive strength by indentation; BS ISO 19207.” 2016.

[35] C. H. Boyle and S. A. Meguid, “Mechanical performance of integrally bonded copper coatings for the long term disposal of used nuclear fuel,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 293, pp. 403–412, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.nucengdes.2015.08.011.

[36] S. Yh Sharivker, “Strength f adhesion of plasma sprayed coatings to the base material,” *Metallurgiya*, vol. 54, no. 6, pp. 70–73, Jun. 1967.

[37] B. A. Lyashenko, V. v Rishin, V. G. Ziitberberg, and S. Y. Sharivker, “STRENGTH OF ADHESION BETWEEN PLASMA-SPRAYED COATINGS AND THE BASE METAL,” *Metallurgiya*, vol. 76, no. 4, pp. 96–100, 1969.

[38] ASTM Committee, “Standard Test Method for Pull-off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, D4541.” 2017.

[39] ISO International, “Paints and Varnishes – Pull-off Test for Adhesion, ISO 4624.” 2016.

[40] C. K. Lin and C. C. Berndt, “Measurement and analysis of adhesion strength for thermally,” *J. Therm. Spray Technol*, vol. 3, pp. 75–104, 1994.

[41] ASTM Committe, “Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure, ASTM C1624 Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.” 2015.

[42] ASTM Committe, “Standard Test Method for Floating Roller Peel Resistance of Adhesives, ASTM D3167.” 2017.

[43] ASTM Committe, “Standard Test Method for Peel or Stripping Strength of Adhesive Bonds, ASTM D903.” 2017.

[44] X. Chen, C. Shaw, L. Gelman, and K. Grattan, “Advances in test and measurement of the interface adhesion and bond strengths in coating-substrate systems, empha-sising blister and bulk techniques,” *Measurement*, vol. 139, pp. 387–402, Jun. 2019.

[45] UNE-EN, “Thermal spraying - Determination of shear load resistance of thermally sprayed coatings, EN 15340.” 2008.

[46] I. A. Gonzáles Carrasco, “Modelación del comportamiento en vuelo de partículas 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, Valparaíso, 2021.

[47] D. L. Miranda Lobos, “Caracterización microestructural de recubrimientos duros fabricados vía rociado térmico del tipo combustión de oxígeno de alta velocidad (HVOF),” Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, 2020.

[48] T. Y. Cho *et al.*, “Surface properties and tensile bond strength of HVOF thermal spray coatings of WC-Co powder onto the surface of 420J2 steel and the bond coats of Ni, NiCr, and Ni/NiCr,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 20–21, pp. 3250–3253, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2009.04.003.

[49] D. Boruah *et al.*, “Experimental evaluation of interfacial adhesion strength of cold sprayed Ti-6Al-4V thick coatings using an adhesive-free test method,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 381, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125130.

[50] D. J. Greving, J. R. Shadley, and E. F. Rybicki, “Effects of Coating Thickness and Residual Stresses on the Bond Strength of ASTM C633-79 Thermal Spray Coating Test Specimens,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 3, no. 4, pp. 371–378, 1994.

[51] S. Siegman, M. Dvorak, H. Grutzner, K. Nassenstein, and A. Walter, “Shear Testing for Characterizing the Adhesive and Cohesive Coating Strength without the Need of Adhesives”.

[52] M. Hadad, G. Marot, P. Démaécaux, J. Lesage, J. Mischler, and S. Siegman, “Adhesion tests for thermal spray coatings: Application range of tensile, shear

and interfacial indentation methods," *Thermal Spray connects*, vol. 3, no. 5, pp. 759–764, 2005.

[53] P. Démarécaux, J. Mater, J. Lesage, and D. Chicot, "Interface indentation test for the determination of adhesive properties of thermal sprayed coatings," *Journal of Materials Science Letters* , vol. 15, pp. 1377–1380, Aug. 1996.

[54] A. N. Khan, J. Lu, and H. Liao, "Effect of residual stresses on air plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 168, no. 2–3, pp. 291–299, 2003.

[55] G. Liu, J. Lesage, S. Panier, C. Robin, and A. Mouftiez, "Thermal Spray Connects: Explore its Surfacing Potential," 2005.

[56] G. Marot, J. Lesage, P. Démarécaux, M. Hadad, S. Siegmann, and M. H. Staia, "Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 5, pp. 2080–2085, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.046.

[57] Nova Swiss, "Shear testing for characterizing the adhesion and cohesion of thermally sprayed coatings (EN 15340)," *A company of kowema Nova swiss*, Effretikon, Zürich, Switzerland, pp. 1–2, Apr. 2019.

[58] H. Grützner, K. Nassenstein, S. Siegmann, and M. Dvorak, "A New Shear Test for Characterization of Coating Adhesive or Cohesive Failure," in *Thermal Spray Solutions Advances in Technology and Applications*, 2004, pp. 364–368.

[59] M. Kašparová, J. Volák, F. Zahálka, and Š. Houdková, "SHEAR STRENGTH OF THERMALLY SPRAYED COATINGS," *Chem. Listy*, vol. 105, pp. 818–819, 2011.

[60] M. H. Staia *et al.*, "Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings," *Thin Solid Films*, vol. 377, pp. 657–664, 2000.

[61] M. Menningen and H. Weiss, “Application of fracture mechanics to the adhesion of metal coatings on CFRP,” *Surface and Coatings Technology*, pp. 835–840, 1995.

[62] D. J. Greving, J. R. Shadley, and E. F. Rybicki, “Effects of Coating Thickness and Residual Stresses on the Bond Strength of ASTM C633-79 Thermal Spray Coating Test Specimens,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 3, no. 4, pp. 371–378, Dec. 1994, doi: https://doi.org/10.1007/BF02658982.

[63] G. Marot, J. Lesage, P. Démarécaux, M. Hadad, S. Siegmann, and M. H. Staia, “Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 5, pp. 2080–2085, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.046.

[64] D. Chicot, P. Démarécaux, and J. Lesage, “Aparent interface toughness of substrate and coating couples from identation test,” *Thin Solid Films* , vol. 283, no. 1–2, pp. 151–157, 1996.

[65] J. Lesage and D. Chicot, “Role of residual stresses on interface toughness of thermally sprayed coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 415, pp. 143–150, 2002.

[66] J. Lesage and D. Chicot, “MODELS FOR HARDNESS AND ADHESION OF COATINGS,” *Surface Engineering*, vol. 15, no. 6, pp. 447–453, 1999, doi: https://doi.org/10.1179/026708499101516821.

[67] W. Tillmann *et al.*, “Adhesion of HVOF-Sprayed WC-Co Coatings on 316L Substrates Processed by SLM,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 29, no. 6, pp. 1396–1409, Aug. 2020, doi: 10.1007/s11666-020-01081-y.

[68] G. Marot, P. Démarécaux, J. Lesage, M. Hadad, S. Siegmann, and M. H. Staia, “The interfacial indentation test to determine adhesion and residual stresses in NiCr VPS coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 18, pp. 4411–4416, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.018.

[69] M. Arrigoni *et al.*, “A comparative study of three adhesion tests (en 582, similar to astm c633, LASAT (LASer Adhesion Test), and bulge and blister test)

performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 20, no. 5, pp. 471–487, 2006, doi: 10.1163/156856106777144336.

[70] T. W. Clyne and S. C. Gill, "Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 5, no. 4, pp. 401–418, 1996, doi: https://doi.org/10.1007/BF02645271.

[71] X. C. Zhang, B. S. Xu, H. D. Wang, and Y. X. Wu, "Effects of oxide thickness, Al2O3 interlayer and interface asperity on residual stresses in thermal barrier coatings," *Materials and Design*, vol. 27, no. 10, pp. 989–996, 2006, doi: 10.1016/j.matdes.2005.02.008.

[72] U. Selvadurai *et al.*, "Influence of the handling parameters on residual stresses of HVOF-sprayed WC-12Co coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 268, pp. 30–35, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.055.

[73] W. Tillmann, I. Baumann, P. S. Hollingsworth, and L. Hagen, "Sliding and rolling wear behavior of hvof-sprayed coatings derived from conventional, fine and nanostructured WC-12Co powders," in *Journal of Thermal Spray Technology*, Jan. 2014, vol. 23, no. 1–2, pp. 262–280. doi: 10.1007/s11666-013-0038-1.

[74] Y. Y. Wang, C. J. Li, and A. Ohmori, "Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings," *Thin Solid Films*, vol. 485, no. 1–2, pp. 141–147, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.03.024.

[75] W. Tillmann, L. Hagen, C. Schaak, R. Zielke, M. Schaper, and M. Aydino, "Pretreatment and Coatability of Additive Manufactured Components Made by Means of Selective Laser Melting," *Proceedings of the International Thermal Spray Conference, ITSC2018*, pp. 581–588, 2018.

[76] D. Chicot, P. Araujo, N. Horny, A. Tricoteaux, and J. Lesage, "Application of the interfacial indentation test for adhesion toughness determination," *Surface*

and Coatings Technology, vol. 200, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 174–177, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.045.

[77] Y. Y. Santana *et al.*, “Characterization and residual stresses of WC-Co thermally sprayed coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 18, pp. 4560–4565, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.042.

[78] M. Watanabe, A. Owada, S. Kuroda, and Y. Gotoh, “Effect of WC size on interface fracture toughness of WC-Co HVOF sprayed coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 3–4, pp. 619–627, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.12.019.

[79] O. P. Oladijo, A. M. Venter, L. A. Cornish, and N. Sacks, “X-ray diffraction measurement of residual stress in WC-Co thermally sprayed coatings onto metal substrates,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 23, pp. 4725–4729, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.01.044.

[80] P. Bansal, P. H. Shipway, and S. B. Leen, “Residual stresses in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed coatings - Modelling the effect of particle velocity and temperature during the spraying process,” *Acta Materialia*, vol. 55, no. 15, pp. 5089–5101, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.05.031.

[81] T. C. Totemeier, R. N. Wright, and W. D. Swank, “Residual Stresses in High-Velocity Oxy-Fuel Metallic Coatings,” *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS* , vol. 35, no. A, pp. 1807–1814, 2004.

[82] Y. Yamazaki, M. Arai, Y. Miyashita, H. Waki, and M. Suzuki, “Determination of interfacial fracture toughness of thermal spray coatings by indentation,” in *Journal of Thermal Spray Technology*, Dec. 2013, vol. 22, no. 8, pp. 1358–1365. doi: 10.1007/s11666-013-9961-4.

[83] The European Standard, “Thermal spraying — Determination of tensile adhesive strength, EN 582,” BSI, 1994.

[84] M. Hadad *et al.*, “Adhesion tests for thermal spray coatings: Correlation of bond strength and interfacial toughness,” *Surface Engineering*, vol. 23, no. 4, pp. 279–283, 2007, doi: 10.1179/174329407X215159.

[85] M. H. Staia *et al.*, “Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings,” 2000.

[86] S. Siegmann and C. Brown, “Surface Texture Correlations with Tensile Adhesive Strength of Thermally Sprayed Coatings Using Area-Scale Fractal Analysis.,” 1999.

[87] Metal Spray Coating Corp., “Introducción al rociado térmico o metalizado,” *www.metal-spray-coating.com*.

[88] S.-S. Kim, Y.-H. Chae, and S.-Y. Choi, “Characteristics evaluation of plasma sprayed ceramic coatings by nano/micro-indentation test,” *Tribology Letters*, vol. 17, no. 3, pp. 663–668, 2004, doi: https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044517.93266.b0.

[89] B. Lyashenko, V. Rishin, E. Astakhov, and S. Sharivker, “Investigation of the adhesion strength coatings applied by detonation-gun flame spraying,” *Strength Mater*, vol. 4, pp. 287–290, 1972.

[90] D. Chicot *et al.*, “Effect of some thermal treatments on interface adhesion toughness of various thick thermal spray coatings,” *Surface Engineering*, vol. 22, no. 5, pp. 390–398, Oct. 2006, doi: 10.1179/174329406X126690.

[91] M. Wenzelburger, M. Escribano, and R. Gadow, “Modeling of thermally sprayed coatings on light metal substrates: - layer growth and residual stress formation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 180–181, pp. 429–435, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.125.

[92] P. Araujo, D. Chicot, M. Staia, and J. Lesage, “Residual stresses and adhesion of thermal spray coatings,” *Surface Engineering*, vol. 21, no. 1, pp. 35–40, Feb. 2005, doi: 10.1179/174329405X30020.

[93] J. Matejicek, S. Sampath, D. Gilmore, and R. Neiser, “In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings part 2: Processing effects on properties of Mo coatings,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 3, pp. 873–885, Feb. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00477-9.

[94] S. Kuroda and T. W. Clyne, “THE QUENCHING STRESS IN THERMALLY SPRAYED COATINGS,” *Thin Solid Films*, vol. 200, pp. 49–66, Aug. 1991, doi: https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90029-W.

[95] M. Yuan, A. G. Evans, and J. W. Hutchinson, “CRACK DEFLECTION AT AN INTERFACE BETWEEN DISSIMILAR ELASTIC MATERIALS : ROLE OF RESIDUAL STRESSES,” 1994.

[96] T. Ishida, K. Setoguchi, and K. Hiraki, “Thermal stress and residual stress control of thermally sprayed 80Ni20Cr coating.,” *JSME International Journal*, vol. 42, no. 1, pp. 119–125, 1999, doi: https://doi.org/10.1299/JSMEA.42.119.

[97] H. J. C. Voorwald, R. C. Souza, W. L. Pigatin, and M. O. H. Cioffi, “Evaluation of WC-17Co and WC-10Co-4Cr thermal spray coatings by HVOF on the fatigue and corrosion strength of AISI 4340 steel,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 190, no. 2–3, pp. 155–164, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.181.

[98] G. Lascar, “Mesure des contraintes résiduelles dans des céramiques par indentation VICKERS,” *Le Journal de Physique IV*, vol. 08, no. PR4, pp. Pr4-115-Pr4-122, Jun. 1998, doi: 10.1051/jp4:1998413.

[99] G. Lascar, “Mesure du facteur d’intensité critique de contrainte des céramiques par indentation VICKERS,” *Journal De Physique. IV : JP*, vol. 8, no. 4, 1997, doi: 10.1051/jp4:1998433.

[100] C. Li, Z. Y. Liu, X. Y. Fang, and Y. B. Guo, “Residual Stress in Metal Additive Manufacturing,” in *Procedia CIRP*, 2018, vol. 71, pp. 348–353. doi: 10.1016/j.procir.2018.05.039.

[101] G. Marot, P. Démarécaux, J. Lesage, M. Hadad, S. Siegmann, and M. Staia, “The interfacial indentation test to determine adhesion and residual stresses in NiCr VPS coatings,” *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, no. 0, pp. 4411–4416, Apr. 2008.

[102] C. BERNDT, “The adhesión of flame and plasma sprayed coatings,” 1980.

[103] J. Lesage, M. H. Staia, D. Chicot, C. Godoy, and P. E. v de Miranda, “Effect of thermal treatments on adhesive properties of a NiCr thermal sprayed coating,” 2000.

[104] M. Laribi, N. Mesrati, A. B. Vannes, and D. Treheux, “Adhesion and residual stresses determination of thermally sprayed molybdenum on steel,” 2003.

[105] C. M. Weyant, J. Almer, and K. T. Faber, “Through-thickness determination of phase composition and residual stresses in thermal barrier coatings using high-energy X-rays,” *Acta Materialia*, vol. 58, no. 3, pp. 943–951, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2009.10.010.

[106] P. R. Hurrell, D. Everett, A. Gregg, and S. Bate, “REVIEW OF RESIDUAL STRESS MITIGATION METHODS FOR APPLICATION IN NUCLEAR POWER PLANT,” *ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference*, vol. 1, pp. 1–12, 2006, [Online]. Available: http://www.asme.org/about-asme/terms-of-use

[107] A. Hanusovszky, M. Kolta1, and I. Trifonov, “INVESTIGATION OF THE SEGREGATION PHENOMENON IN Ni-Cr LAYERS WITH DIFFERENT COMPOSITIONS*,” 1981.

[108] C. Godoy, E. A. Souza, M. M. Lima, and J. C. A. Batista, “Correlation between residual stresses and adhesion of plasma sprayed coatings: effects of a post-annealing treatment,” *Thin Solid Films*, pp. 438–445, 2002.

CAPÍTULO 7 ANEXOS

7.1 Influencia de un tratamiento térmico de recocido sobre los esfuerzos residuales y sobre la adhesión de un par recubrimiento substrato.

Los tratamientos térmicos de recocido son utilizados para disminuir los esfuerzos residuales acumuladas en un par recubrimiento substrato. Generalmente estos se realizan a temperaturas entre 600 y 800 °C, durante periodos de tiempo de 1 o 2 horas [9].

Se han evidenciado casos en dónde un recocido sobre 800 °C durante unos 75 minutos ha logrado órdenes de reducción de los esfuerzos residuales entre el 20 y el 65 % aproximadamente [103], [104].

Es importante comprender que un tratamiento térmico de alivio de esfuerzos (recocido) disminuye los esfuerzos de compresión o tracción, tanto en el recubrimiento como también en la interfaz. Las implicancias de este resultado llevan a tener en cuenta que no siempre un recocido será beneficioso. Hadad [9] informa que un alivio en los esfuerzos de compresión disminuye la adhesión en un rango del 30 al 60 %.

La Figura 78 muestra un importante alivio de esfuerzos residuales para recubrimientos de 100 y 300 µm. Para el caso de 300 µm, el alivio de esfuerzos se encuentra en el rango del 30 al 40 %, mientras que, para un espesor de 100 µm, se puede distinguir entre rugosidades de 3 y 6 µm. Para el primer caso se logra un alivio sobre el 60 %, mientras que para una rugosidad de 6 µm, la disminución solo alcanza una magnitud de 22 % aproximadamente. Esto se explica mediante el alto factor de enclavamiento mecánico, el cual aumenta con la rugosidad, y que en este caso ayudó a retener más esfuerzos residuales [9]. Este fenómeno es el mismo mencionado en la sección 4.7 para la explicación de un posible aumento en los esfuerzos residuales a medida que incrementa la rugosidad interfacial.

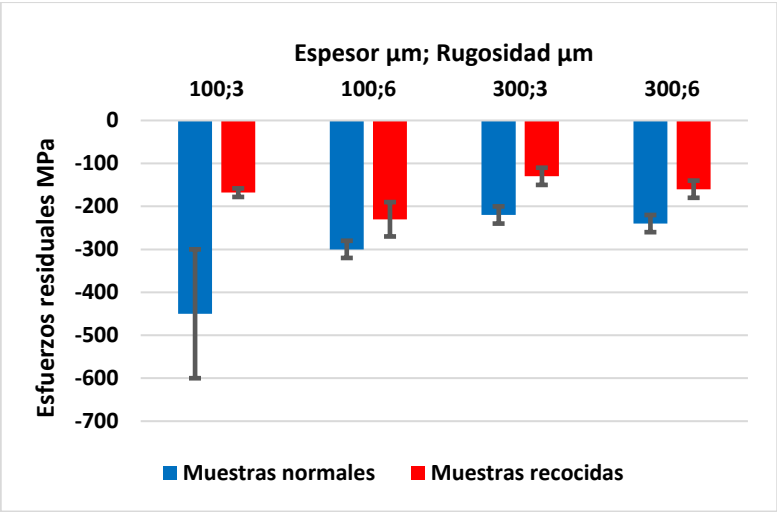


Figura 78: influencia del recocido para un para un conjunto recubrimiento substrato. Los esfuerzos residuales fueron obtenidos mediante el método de curvatura, sobre recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) fabricados mediante rociado térmico del tipo VPS. El tratamiento de recocido fue realizado a 800 °C durante aproximadamente una hora [9].

Mediante un tratamiento de recocido, se puede incluso pasar de un estado de compresión a un estado de tracción. Esto puede ser explicado por una posible transformación de fase gracias a la temperatura que provee el recocido, conduciendo en primer lugar un alivio de esfuerzos residuales de compresión y posterior conversión parcial a un estado de tracción [9]. Otro factor que puede influir radica en el alivio del esfuerzo elástico, generado por el movimiento propio de la torcha, debido a que dicho esfuerzo elástico puede disminuir el efecto de los esfuerzos de tracción que estuviesen presentes, mezclándolos con esfuerzos de compresión. Sin embargo, esta conversión generalmente es observada localmente, y no representa un estrés dominante en el recubrimiento [9].

La Figura 79 muestra el efecto del recocido sobre recubrimientos metálicos NiCr 80-20 depositados mediante rociado térmico del tipo VPS. Se pude notar un importante alivio de los esfuerzos residuales, en particular para las 3 últimas combinaciones, en dónde incluso se observa un cambio de esfuerzos de compresión hacia esfuerzos de tracción, lo cual se apunta con lo discutido en el párrafo anterior.

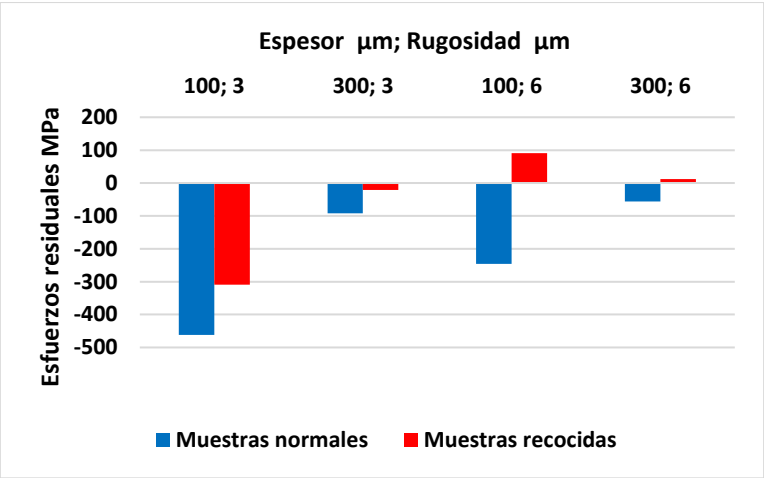


Figura 79: alivio de esfuerzos para recubrimientos metálicos (NiCr 80-20) sobre substratos de acero inoxidable AISI 304, fabricados por rociado térmico del tipo VPS. Los esfuerzos residuales fueron obtenidos mediante el ensayo de indentación interfacial. El tratamiento térmico de recocido fue realizado a 800 °C [9].

Ahora bien, respecto al análisis de la influencia de los esfuerzos residuales en la adhesión, siempre se deberá tener en cuenta el objetivo que permita disminuir las que sean dañinas, y aumentar las que prolonguen la vida útil del sistema substrato revestimiento.

Después del recocido, Weyant [105] observó una disminución de la intensidad del esfuerzo residual en los recubrimientos de barrera térmica y una reducción de la brecha de esfuerzo residual entre el substrato y el recubrimiento. Sin embargo, como revisaron Hurrel *et al.* [106], existen otros efectos que pueden modificar el estado de esfuerzos residuales presentes en un par recubrimiento substrato. Al menos dos mecanismos de alivio del estrés son importantes:

1. La “plasticidad” causada por la reducción del esfuerzo de fluencia al estar expuesto a temperaturas elevadas, lo cual ocurre esencialmente de manera instantánea a medida que se presenta un aumento de ésta.
2. Mecanismos de fluencia lenta (creep) originado durante un período de tiempo más largo [94].

Con la información señalada hasta el momento, en general conviene contar con esfuerzos residuales de compresión, pues ayudan a la cohesión del recubrimiento y a su adhesión al substrato, por lo que, en tal escenario, si se cuenta con una muestra que posee esfuerzos de compresión pareciere no ser recomendable realizar un alivio de esfuerzos. A pesar de aquello, la realidad es que un tratamiento de recocido podría conducir a una mejora considerable de la adhesión del recubrimiento, lo cual tiene su explicación en un mecanismo muy interesante de interdifusión (se aborda con más detalle en párrafos posteriores) generado en la interfaz gracias a las temperaturas mantenidas que brinda el proceso, lo cual ayuda a mudar (al menos en parte) de una unión mecánica a una unión metalúrgica entre el recubrimiento y el substrato. Lesage [103] encontró un tratamiento de recocido a 600 °C que provoca este efecto en recubrimientos de NiCr sobre substratos de acero. Como se acaba de mencionar, la razón se atribuye a la interdifusión generada en este caso entre el hierro, el níquel y el cromo.

La Figura 80 aborda un recubrimiento metálico de NiCr 80-20, depositado por rociado térmico del tipo VPS y observado con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución. Las micrografías de la derecha b) y d), muestran la visualización de una muestra en estado de recocido, comparado a los respectivos aumentos de las muestras en estado original de la izquierda. En la Figura 81 se observó la interfaz recubrimiento substrato. Los puntos oscuros numerados en amarillo fueron investigados utilizando espectroscopía de Rayos X por energía dispersiva (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) y los resultados semicuantitativos revelaron una presencia de carbono en porcentaje atómico de 18, 30 y 24 % respectivamente para los puntos 1, 2 y 3.

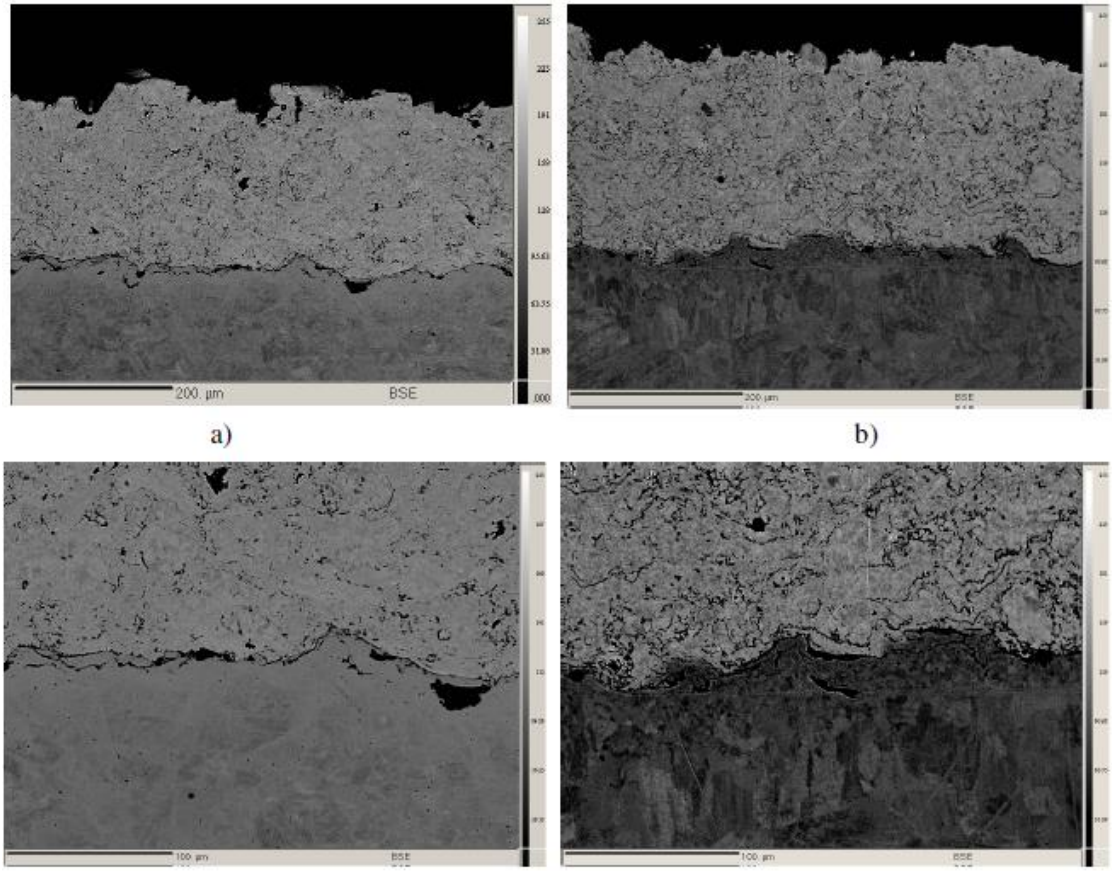


Figura 80: micrografías obtenidas mediante imágenes de electrones retrodispersados, sobre la sección transversal de recubrimientos metálicos de NiCr sobre substrato de acero al carbono fabricados mediante rociado térmico del tipo VPS. a) y c) muestras normales; b) y d) muestras recocidas [9].

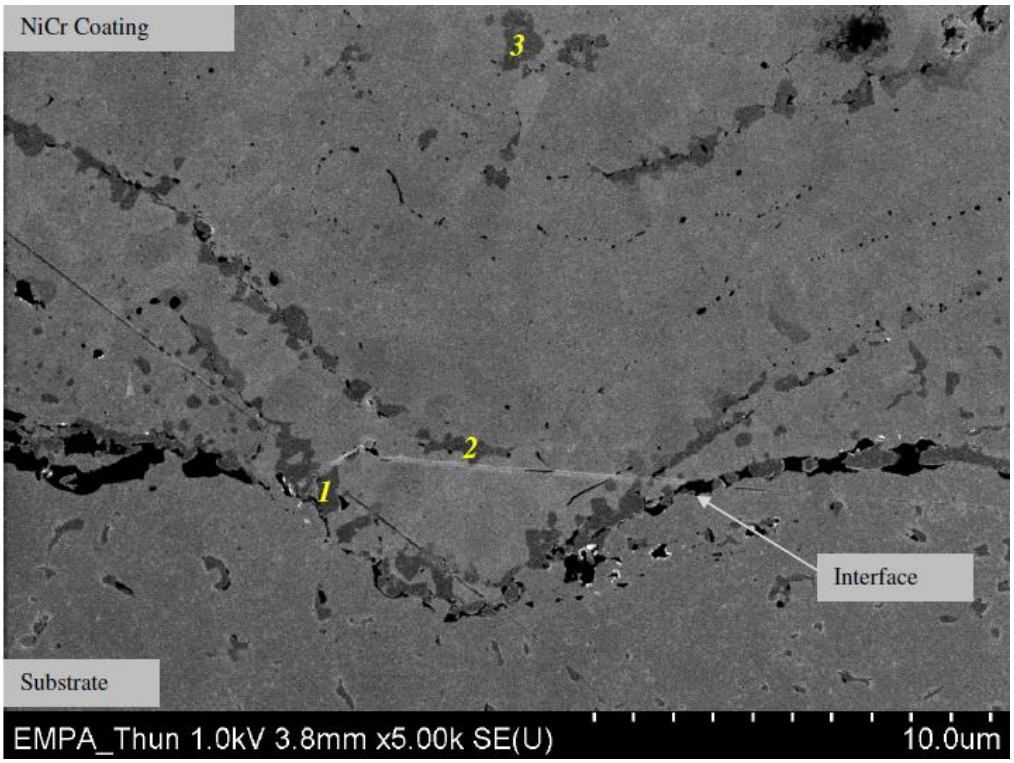


Figura 81: micrografía de recubrimientos Nicr sobre substrato de acero al carbono fabricados mediante rociado térmico VPS y obtenida mediante electrones retro dispersados de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución Hitachi 4800 equipado con espectroscópica de rayos x por energía dispersiva [9].

Al estudiar la interfaz en función de los elementos principales, la Figura 82 exhibe que en las muestras recocidas existe una acumulación de Fe, lo cual puede ser atribuido a una difusión en la interfaz (Fe proveniente del substrato). También fue observada segregación de Cr en las muestras recocidas principalmente localizada entre las interfaces de los splats. Este enriquecimiento de Cr entre las interfaces de los splats, puede ser atribuido a una alta afinidad química del Cr hacia el C, el cual está presente en el ambiente atmosférico y en el substrato. A. Hanusovszky *et al.* [107] mencionan que esta segregación es tal vez aumentada por la insolubilidad del Ni en carburos de cromo.

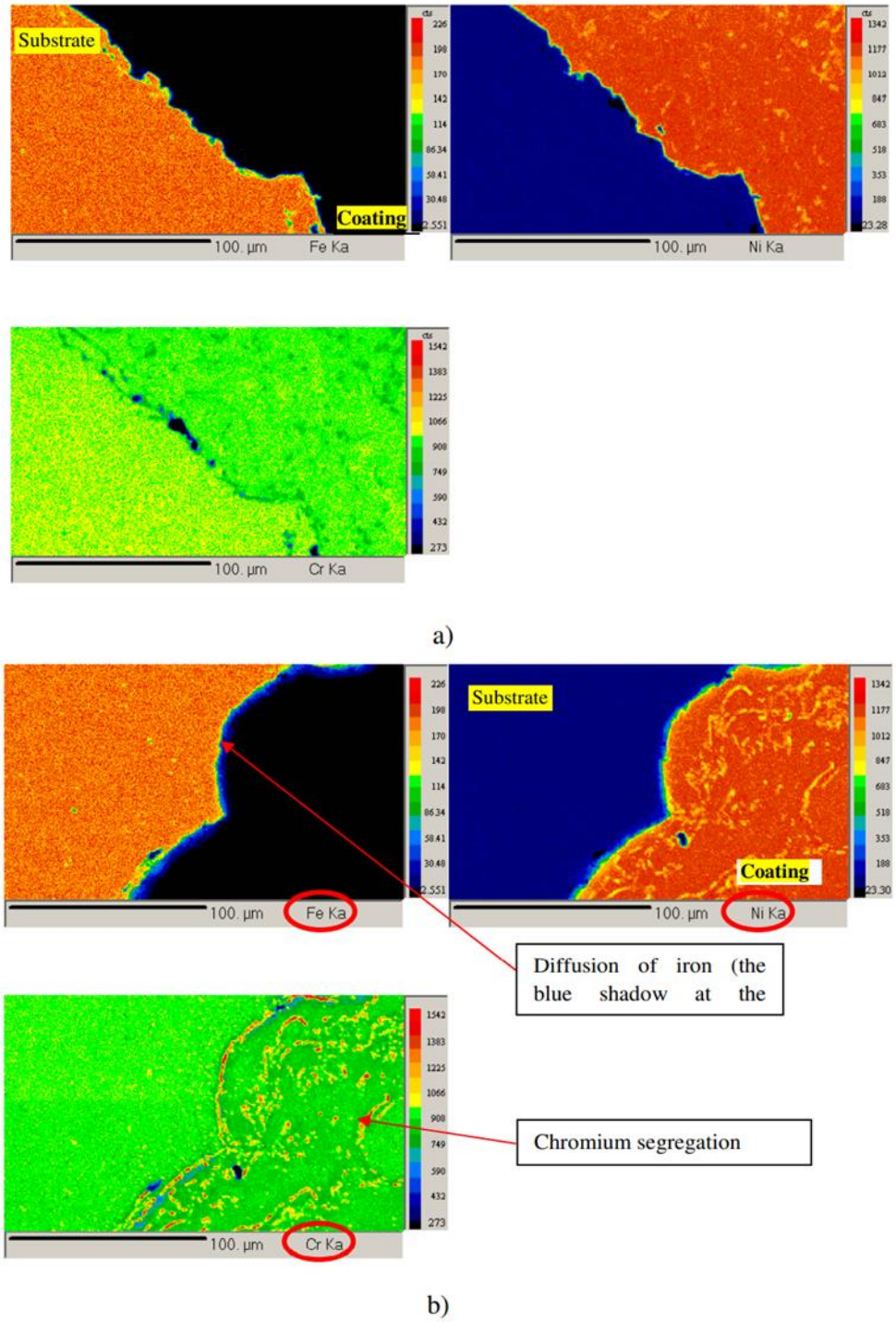


Figura 82: mapeo utilizando sonda de electrones con micro análisis (Electron Probe Micro Analyser; EMPA) de Fe, Ni y Cr en la interfaz recubrimiento substrato, para recubrimientos NiCr sobre substrato de acero al carbono mediante VPS; Zonas de color rojo = alta concentración en el elemento, negro = baja concentración en el elemento. a) muestras normales, b) muestras recocidas [9].

De acuerdo con el análisis, se informó [9] que se generó gran cantidad de carburos de cromo durante el recocido a 800 °C. Esto causa que a medida que aumentan las interfaces de splats, disminuye la razón Cr/Ni y aumentan los carburos de cromo. Lo anterior explica variaciones en la dureza del recubrimiento. La mayoría de los carburos de cromo se forman rápidamente entre los 300 y 600 °C.

Respecto a la adhesión, se informa [9] 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. Por lo tanto, altos esfuerzos de compresión en el sistema ayudan a aumentar la adhesión. La Figura 83 muestra un ejemplo de ello para esfuerzos residuales de compresión. Se observa que un recocido en este caso es perjudicial, pues va en detrimento de la tenacidad interfacial.

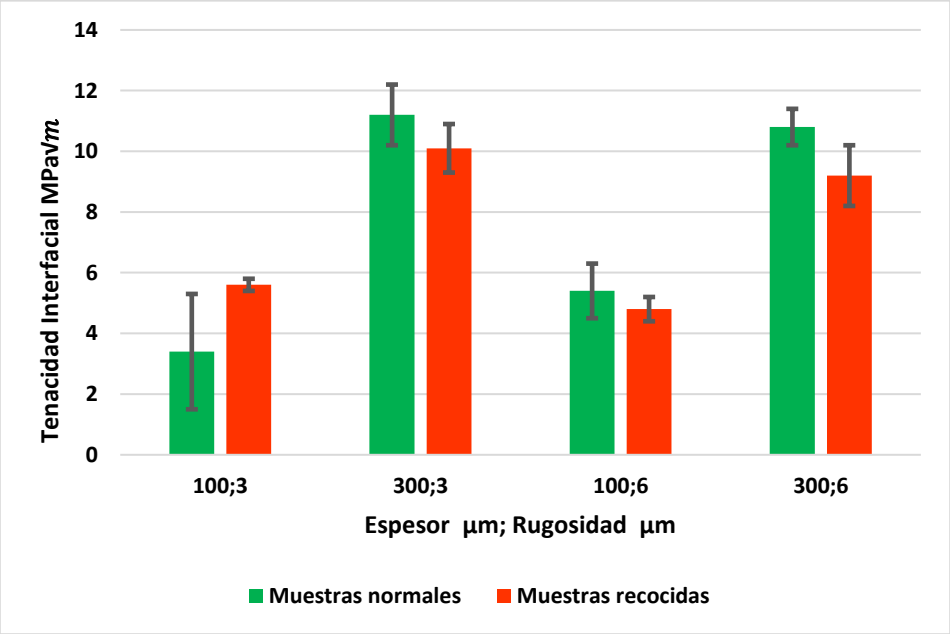


Figura 83: tenacidad interfacial de recubrimiento Nicr 80-20 fabricado mediante rociado térmico VPS, para muestras normales y recocidas [9].

Es importante recordar que el ensayo de indentación es más sensible a los esfuerzos residuales en la interfaz. Por lo tanto, cuando los esfuerzos residuales

son medidas en la interfaz, la tenacidad interfacial disminuye con la disminución de los esfuerzos residuales de compresión, pero si son medidas con el método de curvatura en el recubrimiento, entonces el comportamiento puede ser más diverso.

La Figura 84 muestra una comparación de la tenacidad interfacial para muestras en condición original y recocida. En dicha figura se pueden distinguir dos comportamientos:

i. Para recubrimientos de 100 µm, el recocido condujo a un aumento de la tenacidad interfacial.
ii. De manera inversa, para recubrimientos de 300 µm, el recocido provocó una disminución de la tenacidad interfacial.

Cada comportamiento puede ser explicado por tres diferentes parámetros que juegan un rol fundamental en la influencia de la tenacidad interfacial:

1. Efecto del gradiente composicional: luego del recocido, puede ocurrir una formación de diferentes fases. Una causa de esto es la difusión del Fe a través de la interfaz hacia el recubrimiento, a lo que se añade, la segregación de Cr producida en este último, localizada entre las interfaces de los splats. Consecuentemente, esto puede conducir a un importante cambio en el comportamiento de la interfaz cuando es sometida a una indentación. El efecto del gradiente composicional generado en el espesor del recubrimiento sobre los esfuerzos residuales ha sido estudiado por Zhang [71], y él mostró (Figura 85) que los esfuerzos radiales de compresión desarrollados en la interfaz cambian a tracción cuando se incrementa el espesor del recubrimiento, lo que concuerda con la disminución de la tenacidad interfacial de la Figura 84 para espesores de 300 µm.
2. El gradiente de esfuerzos residuales en el recubrimiento: los esfuerzos residuales se comportan de diferentes formas en la superficie y en la interfaz. Dependiendo del espesor del recubrimiento, uno y otro comportamiento podría ser dominante. Para comprender mejor este enunciado, la Figura 86 ilustra una caída en el nivel de adhesión de un recubrimiento, a medida que aumenta el espesor. Se puede observar un incremento en la fuerza de unión,

cuando $\Delta\sigma_{Int}^{S,R} > \Delta\sigma_{Int}^{Surf}$ y una disminución cuando $\sigma_{Int}^{S,R} < \Delta\sigma_{Int}^{Surf}$ respectivamente. En el estudio experimental de Hadad [9] se encontró que la tenacidad interfacial disminuyó con el aumento del espesor del recubrimiento para un estado $\Delta\sigma_{int}^{s,r} < \Delta\sigma_{int}^{surf}$. Sin embargo, Hadad [9] menciona que este parámetro podría no ser la causa predominante en la tenacidad interfacial.

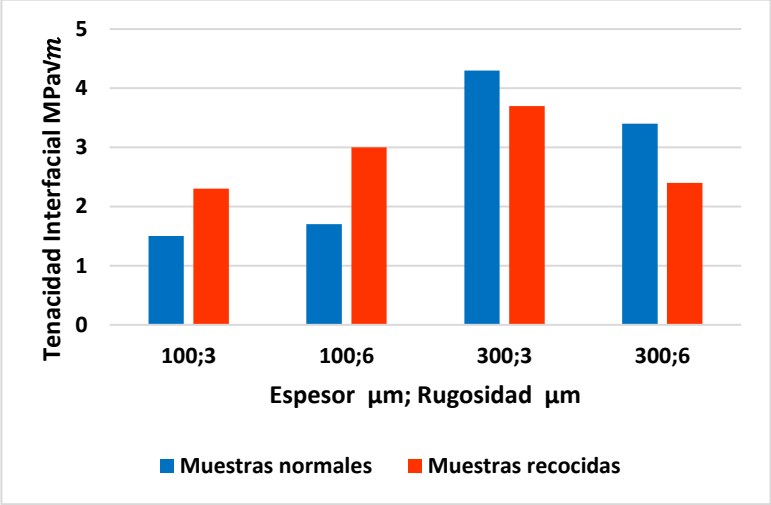
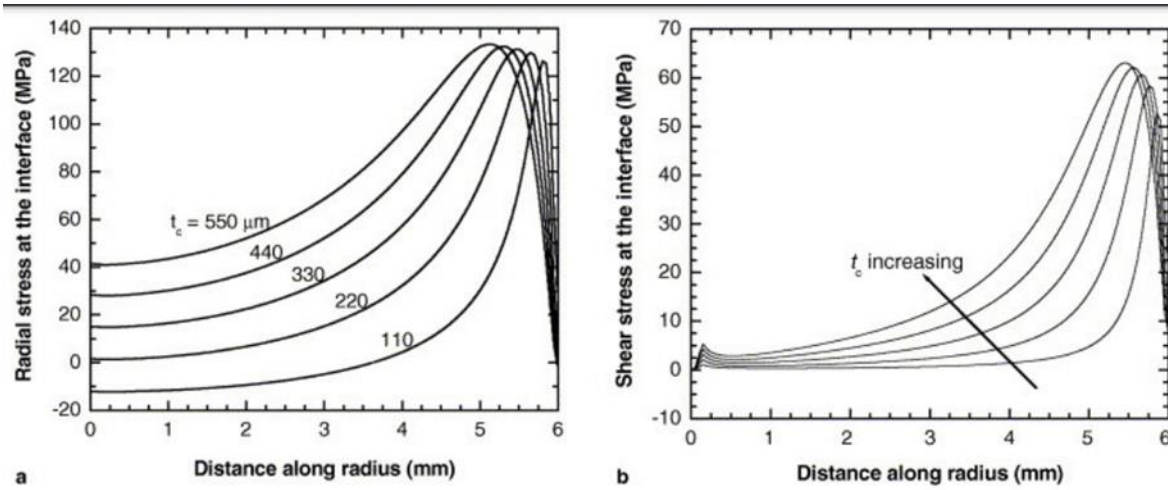


Figura 84: tenacidad interfacial para recubrimientos metálicos de NiCr 80-20 fabricados mediante rociado térmico del tipo VPS, para muestras normales y recocidas [9].



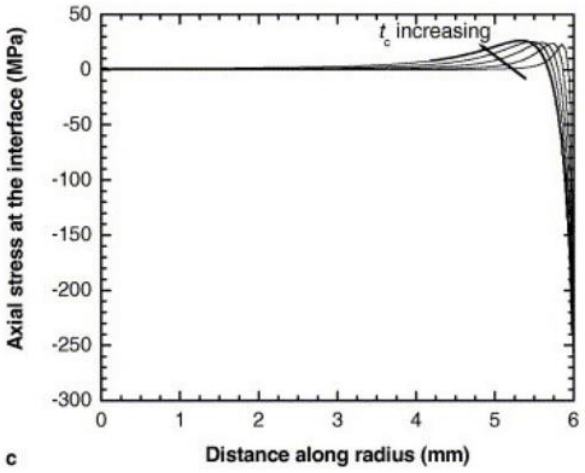


Figura 85: efecto del espesor de recubrimiento sobre los esfuerzos residuales en la interfaz recubrimiento substrato: a) esfuerzos radiales, b) esfuerzos de corte, c) esfuerzos axiales [71].

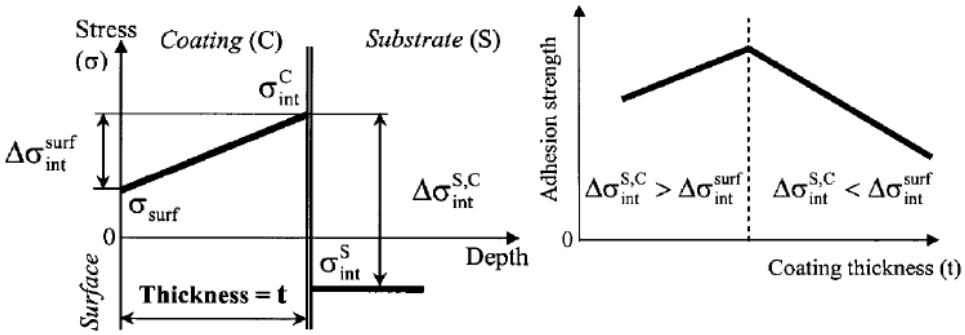
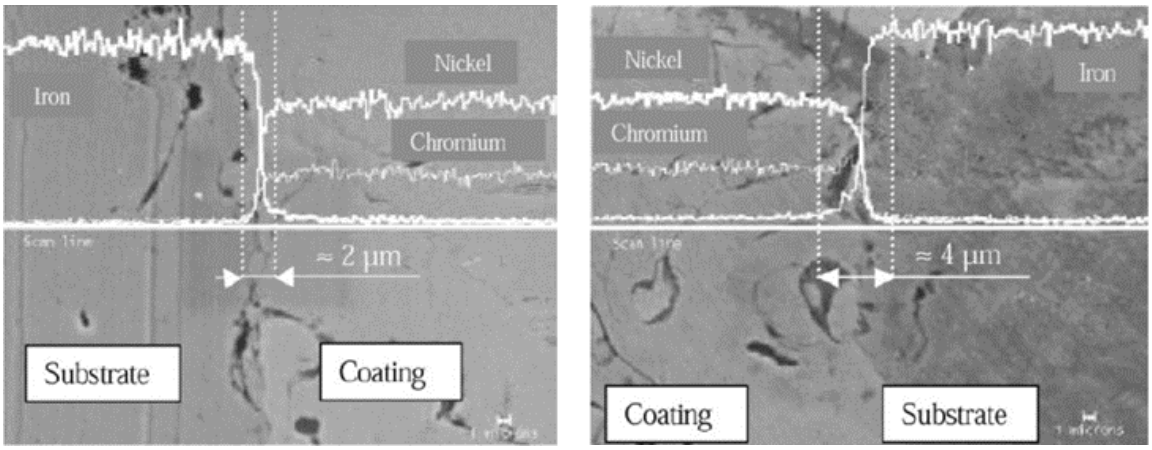


Figura 86: parámetros de esfuerzos residuales para recubrimientos fabricados mediante rociado térmico [92].

La contribución de cada parámetro mencionado en los párrafos anteriores sobre la tenacidad interfacial se menciona que podría ser apenas cuantificada. Se agrega que se puede encontrar una relación entre ellos, sin embargo, necesita aún más investigación [9]. Esta afirmación respalda la complejidad de estudiar estos sistemas.

Respecto a los efectos mencionados de la interdifusión a través de la interfaz, Lesage *et al.* [103] al analizar la comparación de muestras recocidas y no recocidas (utilizando energía de dispersión de rayos x) confirma en la Figura 87, que la interdifusión toma lugar durante el recocido, mostrando una diferencia en los perfiles

de composición de los elementos Fe, Cr y Ni para las muestras originales versus las recocidas. Se puede notar un incremento de 2 a 4 µm para muestras recocidas respecto a la zona de transición de los perfiles de composición en ambos lados de la interfaz.



(a) (b)

Figura 87: análisis mediante energía de dispersión de Rayos X para muestras a) originales y b) recocidas [103].

Otro análisis realizado por Khan *et al*. [54] reporta en la Figura 88 un aumento en la adhesión medida a través de la tenacidad interfacial, cuando se incrementa la temperatura del tratamiento térmico de recocido. Una de las conclusiones de Khan fue que el ensayo de indentación interfacial parece ser más sensible al estado de esfuerzos residuales comparado con el método TAT, tal como ya se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, el recocido no mejora la adhesión en todas las situaciones y, por lo tanto, predecir su efecto puede a veces ser complejo. Un ejemplo de esto, lo reportó Laribi *et al.* [104] quienes reportaron una disminución de la adhesión luego de un tratamiento térmico de recocido realizado en recubrimientos de Mo sobre substrato de acero $35CrMo_4$. En tal caso, se atribuyó esta disminución a la formación de una fase frágil $\varepsilon(Fe_xMo_y)$ en la interfaz, como resultado de la difusión química facilitando de esta manera la decohesión del recubrimiento.

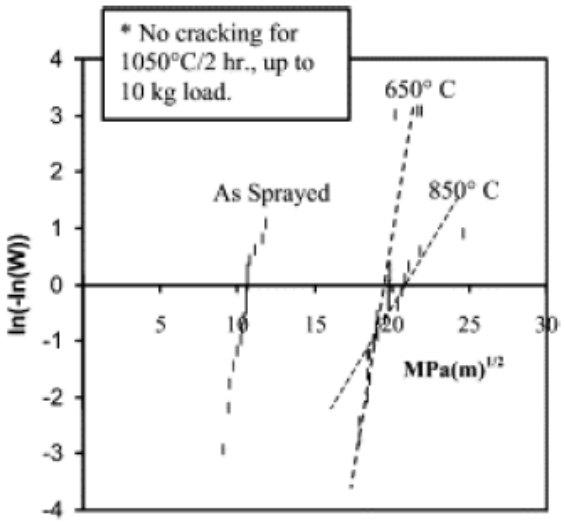


Figura 88: efecto del tratamiento térmico sobre la tenacidad interfacial en la interfaz recubrimiento substrato [54].

Además, Chicot *et al.* [90] y Khan *et al.* [54], encontraron que un tratamiento de recocido a 600 °C para un recubrimiento de NiCr, conduce a una mejora considerable de la adhesión del recubrimiento, lo que se atribuyó a la mejora de la unión metalúrgica observada. Godoy *et al.* [108] estudiaron recubrimientos de NiCrAl sobre distintos substratos y demostró que el recocido puede mejorar la adhesión de un sistema dónde $\alpha_r < \alpha_s$. El observó que un recubrimiento más grueso presenta una fuerza de adhesión más baja al menos medido mediante el ensayo TAT, lo que concuerda con la Figura 27, sin embargo, en dicho estudio no se informó el mecanismo de falla observado para validar la afirmación.