



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**RESISTENCIA AL DESGASTE ABRASIVO DE RECUBRIMIENTOS
COMERCIALES METACERAM 25050 Y PROXON 21071
PRODUCIDOS CON EL SISTEMA DE PROYECCIÓN TÉRMICA POR
LLAMA**

Ing. Williams Steve Hincapie Campos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
2013

**RESISTENCIA AL DESGASTE ABRASIVO DE RECUBRIMIENTOS
COMERCIALES METACERAM 25050 Y PROXON 21071
PRODUCIDOS CON EL SISTEMA DE PROYECCIÓN TÉRMICA POR
LLAMA**

Williams Steve Hincapie Campos

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al
título de:

Magister en Ingeniería Mecánica

Director:

Ph.D., Jhon Jairo Olaya Florez

Codirector:

Doc. Jose Edgar Alfonso Orjuela

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies y Corrosión

Grupo de Investigación:

AFIS

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2013

Agradecimientos

En primer lugar quiero dedicar este proyecto a dos personas especiales a mi esposa Angélica y a mi Papa, quienes nunca dejaron de confiar y apoyarme en todo momento, y para el resto de mi familia gracias por la paciencia.

Este proyecto no se hubiera podido llevar a cabo sin la ayuda de las empresas Coctemar, quien patrocinó y facilitó el equipo de proyección y los materiales de sustrato, a Colciencias a través del proyecto RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA NAVAL APLICADOS POR LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA – con código 110150227024 y a la empresa Proymet Ltd bajo el mando del Ing Carlos Sierra, quienes amablemente prestaron las instalaciones para hacer las proyecciones, de modo que de sincero corazón agradezco todo lo que nos ayudaron.

También a agradecer a todas las personas que me ayudaron en la elaboración de esta investigación al director, Jhon Jairo quien sin su colaboración y aportes no hubiera podido terminar, al profesor Edgar Alfonzo por su paciencia y correcciones, a los laboratoristas de tratamientos y metalografía por su ayuda, a mis compañeros de maestría Alcides Castro, Fabio. Miguel Mendez, Jhon Estupiñan y Darío, a todas las personas que se me olvida mencionar disculpen porque son tantas que no alcanzaría las hojas mil gracias.

Resumen

En este trabajo se investigo como el método de preparación superficial del sustrato afecta el comportamiento mecánico de recubrimientos de Metaceram 25050 Y Proxon 21071, fabricados por medio de proyección térmica por llama, recubiertos y no recubiertos con una capa adhesión (Ni 11%Al). Los sustratos se prepararon por granallado metálico, granallado por arena y por disco abrasivo. El análisis estructural de los recubrimientos se realizo mediante difracción de rayos X (DRX); la morfología fue evaluada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) microscopia electrónica de transmisión (MET) y microscopia confocal. La respuesta mecánica se evaluó mediante pruebas de desgaste abrasivo, medidas del coeficiente de fricción, dureza Knoop y adherencia. La dureza del sustrato fue 1608(\pm 41) MPa, los recubrimientos de Metaceram preparado con pulidora superaron este valor. Por otro lado, el ensayo de adherencia sólo se le pudo hacer a las muestras de Proxon, las cuales mostraron que las fallas fueron cohesivas, para las de Metaceram la adherencia fue muy pobre.

Palabras clave: Proyección térmica por llama, cohesión, desgaste, abrasión, preparación superficial.

Abstract

In this paper we investigate the method of surface preparation of the substrate affects the mechanical behavior of coatings Metaceram 25050 Y Proxon 21071, manufactured by thermal spray flame, coated and uncoated with an adhesion layer (Ni 11% Al) . The substrates were prepared by metal blasting, sand blasting and abrasive disk. Structural analysis of the coating was performed by X-ray diffraction (XRD), morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and confocal microscopy. The mechanical response was evaluated by testing abrasive wear of the friction coefficient measurements, Knoop hardness and adhesion. The hardness of the substrate was 1608 (\pm 41) MPa, coatings prepared with polishing Metaceram exceeded this value. Furthermore, the adhesion test you could only do Proxon samples, which showed that the failures were cohesive, for those of Metaceram was very poor adhesion.

Keywords: Thermal spray flame, cohesion, wears, abrasion, surface preparation.

Contenido

Listado de Figuras	vi
Listado de Tablas.....	ix
Introducción	1
1. Antecedentes	4
1.2. Efecto de la rugosidad en la superficie del sustrato	9
1.3. Pruebas mecánicas a recubrimientos hechos por proyección térmica por llama	12
2. Marco teórico	34
2.1 Preparación del sustrato para la proyección térmica y generación de la rugosidad ...	34
2.1.1Limpieza.....	34
2.1.2 Preparación de la rugosidad superficial de los sustratos.....	36
2.1.3Formas del sustrato	39
2.2 Técnicas de Proyección Térmica	40
2.2.1Evolución a través del tiempo.....	40
2.2.2Descripción de los procesos.....	41
2.2.3Procesos y Técnicas de Proyección Térmica	42
2.2.4Recubrimientos	47
2.2.5Estructura y Propiedades de los recubrimientos.....	50
2.3 Ensayos de desgaste y mecánicos.....	53
2.3.1Ensayos mecánicos	53
2.3.1.1Dureza.....	52
2.3.1.2 Mecanismo de adhesión.....	53
2.3.1.3Mecanismos de desgaste	55
3Desarrollo experimental	68
3.1 Procedimiento experimental.....	68
3.2 Preparación de la superficie	68
3.3 Descripción del proceso de proyección	69
3.4 Ensayos mecánicos.....	72
3.4.1Dureza Knoop	72
3.4.2Desgaste abrasivo a tres cuerpos	73

3.4.3	Medición del COF por la prueba de deslizamiento en seco “pin-on-disc”	75
3.4.4	Prueba de adherencia por rayado transversal	76
3.5	Técnicas de caracterización	80
3.5.1	Técnicas de caracterización microestructural	80
3.6	Diseño de experimentos	90
3.6.1	Tratamientos	90
3.6.2	Contraste de hipótesis	91
3.6.3	Distribución de diferencia entre dos medias (two-sample t-test)	91
3.6.4	Planteamientos de hipótesis	92
4	Resultados y discusión	93
4.1	Estudio superficial	93
4.2	Análisis de composición química y estructura cristalina	94
4.2.1	Sustrato	94
4.2.2	Polvo Proxon 21021	96
4.2.3	Polvo Metaceram 25050	96
4.2.4	Polvo Proxon 21071	97
4.2.5	Recubrimiento Proxon 21021	99
4.2.6	Recubrimiento Metaceram Cr ₂ O ₃	101
4.3	Propiedades mecánicas	112
4.4	Ensayo de adhesión cohesión	114
4.5	Análisis del mecanismo de desgaste de la prueba de adherencia	115
4.6	Ensayo de desgaste abrasivo a tres cuerpos	116
4.6.1	Análisis Topográfico de las huellas del desgaste abrasivo	120
4.7	Prueba de desgaste por deslizamiento en seco	123
4.7.1	Análisis del mecanismo de desgaste para la prueba de “pin-on-disc”	125
	Conclusiones y recomendaciones	131
	Conclusiones	131
	Recomendaciones	132
	Anexo 1	134
	Análisis estadístico de la prueba de desgaste abrasivo	134
	Anexo 2	141
	Certificados de entrega artículos	141
	Bibliografía	143

Listado de Figuras

Figura 1.1. Micrografía MEB a 500X a) Metaceram 25010 y b) Metaceram 25050	9
Figura 1.2. Diagrama esquemático del enlazamiento de los “splat” con diferentes rugosidades. R.H. es la altura relativa	11
Figura 1.3. Característica morfológica recubrimiento Ni-Al Ni W-Co	14
Figura 1.4. Micrografía sección transversal níquel y del cerámico de zirconia-alúmina.....	15
Figura 1.5. Maquina de pin para evaluar el desgaste de los recubrimientos	16
Figura 1.6. Esquema del ensayo según la norma G77.....	17
Figura 1.7. Superficie del recubrimiento de Ni 50%- SiC50% muestra O-3.....	18
Figura 1.8. Datos de peso perdido por abrasión de varios ensayos de recubrimientos	22
Figura 1.9. Comparación entre.....	24
Figura 1.10. Velocidad de desgaste abrasivo mediante ensayo abrasión de rueda seca.....	30
Figura 2.1. Superficie metálica real con capas de contaminación	35
Figura 2.2. Método de roscado para la preparación de superficies cilíndricas	38
Figura 2.3. Ejemplos de algunas geometrías de sustratos aceptables e inaceptables aplicable a la pulverización térmica	40
Figura 2.4. Representación esquemática de un proceso típico de consolidación térmica de pulverización de polvo	42
Figura 2.5. Tipos generales de procesos de proyección	44
Figura 2.6. Sección transversal de una pistola típica de combustión a) alambre o barras. b) polvos.....	45
Figura 2.7. Micrografía MEB la superficie de $Cr_2O_3 + NiCoCrAlY$ aplicado por la técnica de proyección térmica por plasma (± 5) Sección transversal (b) superficial	48
Figura 2.8. MEB por electrones secundarios de la superficie de TiO_2 a) Partículas de cuarzo de tamaño $d_{vs} = 23\mu m$ y b) finas partículas $d_{vs} = 0.33\mu m$	51
Figura 2.9. Morfologías de los “splats” del recubrimiento Ni-Al por diferentes técnicas	52
Figura 2.10. Sección transversal de un recubrimiento con una micro estructura defectuosa	53
Figura 2.11. Relación del tamaño de grano con la dureza según relación de Hall-Petch	54
Figura 2.12. Ilustración del mecanismo de anclaje del “splat” por las irregularidades del sustrato.	55
Figura 2.13. Ejemplo de desgaste adhesivo sobre una superficie plana	57
Figura 2.15. Superficie desgastada por abrasión de dos cuerpos	58
Figura 2.16. Desgaste abrasivo de tres cuerpos a) Desgaste abrasivo de tres cuerpos. (b) y (c) partículas abrasivas sobre una superficie plana.....	59
Figura. 2.17. Geometría de la huella dejada para calcular el volumen perdido.....	63
Figura 2.18. Ilustración esquemática del desgaste por arado relacionado con la dureza del material en la abrasión a tres cuerpos	66

Figura 2.19. Ilustración esquemática del desgaste por deformación plástica relacionado con la dureza del material en la abrasión a tres cuerpos	66
Figura 2.20. Ilustración esquemática del volumen perdido relacionado con la dureza del material (± 5) con baja contribución de desgaste por arado, (b) con alta contribución de desgaste por arado	67
Figura 3.1. Foto rugosímetro Hommel Tesler T 500	69
Figura 3.2. Foto de la pistola CastoDyn DS 8000 usada.....	70
Figura 3.3. Calibración presión de succión del material en polvo	70
Figura 3.4. Esquema de pistola CastoDyn DS 8000	71
Figura 3.5. Diagrama de disposición de los gases para la pistola Castodyn 8000 [105].	71
Figura 3.6. Equipo de dureza usado	73
Figura 3.7. Bosquejo del equipo de abrasión a tres cuerpos	74
Figura 3.8. Foto de la medición de la huella de desgaste abrasivo a tres cuerpos	75
Figura 3.9. Equipo de “pin-on-disc” en funcionamiento	76
Figura 3.10. Equipo de rayado “scratch test”	76
Figura 3.11. Esquema de los varios modelos de fallas de la prueba de rayado en función de la dureza del sustrato y el recubrimiento (H_s y H_c respectivamente)	78
Figura 3.12. Formas de las posibles fallas en la prueba de rayado transversal	79
Figura 3.13. Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido.	80
Figura 3.14. Esquema de la instrumentación de un equipo de Fluorescencia de Rayos X	83
Figura 3.15. Esquema de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido MEB.....	84
Figura 3. 16. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.	87
Figura 3.17. Esquema del funcionamiento del microscopio láser confocal.....	90
Figura 4.1. Micrografía del sustrato preparado con las tres técnicas.....	94
Figura 4.2. Difractograma del sustrato	95
Figura 4.3. Difractograma de la capa liga (Proxon 21021)	96
Figura 4.4. Difractograma del Metaceram 25050	97
Figura 4.5. Difractograma del Proxon 21071	98
Figura 4.6. Difractograma del Proxon 21021 luego de depositado	99
Figura 4.7. Estructura cristalina FCC del $AlNi_3$	100
Figura 4.8. Micrografías del recubrimiento 21021	101
Figura 4.9. XRD de los recubrimientos de 25050 (BG, BBG).....	102
Figura 4.10. Micrografías MEB de las probetas proyectadas con Metaceram 25050 con y sin capa liga preparadas con los diferentes métodos de preparación.	104
Figura 4.11. Imágenes por microscopía confocal de los recubrimientos BP y BBP	105
Figura 4.12. Difractograma del Proxon 21071 sobre los diferentes sustratos	107
Figura 4.13. Estructura cristalina del FCC del $AlCu_3$ por el software Power cell	108
Figura 4.14. Micrografías MET del Proxon 21071	109
Figura 4.15. Micrografías MEB de las probetas proyectadas con Proxon 21071 con y sin capa liga preparadas con los diferentes métodos de preparación.	110
Figura 4.16. Imágenes por Confocal de los recubrimientos CP y CBG	111
Figura 4.17. Triángulo proyectado probeta CBA con 15 N medidas en μm	114
Figura 4.18. Huellas del desgaste por scratch test a 300 μm de aumento.	116

Figura 4.19 Volumen desplazado en función la rugosidad en el Metaceram 25050.....	118
Figura 4.20 Volumen desplazado en función de la rugosidad en el Proxon 21071.....	118
Figura 4.21 Volumen perdido en función de la Dureza para el Metaceram 25050.....	119
Figura 4.22 Volumen perdido en función de la Dureza para el Proxon 21071	119
Figura 4.23. Micrografías de las huellas del desgaste abrasivo a tres cuerpos ASTM G 65 ...	122
Figura 4.24. Imágenes del ancho de la huella de la prueba de “pin on disc” para el sustrato .	124
Figura 4.25. Imágenes del ancho de la huella de la prueba de “pin on disc”	124
Figura 4.34. Micrografías MEB de las huellas de la prueba de “pin-on-disc” de las probetas proyectadas con Metaceram 25050 a 300µm.....	127
Figura 4.35. Micrografías MEB de las huellas de la prueba de “pin-on-disc” de las probetas proyectadas con Proxon 21071 a 300µm	128
Figura 4.36. Imágenes de microscopia Confocal de la huella del ensayo de “pin-on-disc” en las probetas BA y BG	129
Figura 4. 37. Imágenes de microscopia confocal de la huella del ensayo de “pin-on-disc” en las probetas CP y CBA.....	130

Listado de Tablas

Tabla 1.1. Aplicaciones de proyecciones térmicas para industria marítima.....	6
Tabla 1. 2. Pruebas realizadas por recubrimiento y sustratos [12]	8
Tabla 1.3. Características de los recubrimientos Eutalloy	13
Tabla 1.4. Composición química de las muestras	17
Tabla 1.5 Condiciones a las que fueron depositados cada uno de los recubrimientos	17
Tabla 1.6. Detalles de los varios recubrimientos usados en el estudio.....	21
Tabla 1.7. Parametros de la microestructura para varios recubrimientos.....	21
Tabla 1.8. Descripción de los especímenes recubiertos por plasma [39].....	23
Tabla 1.9. Dureza y porosidad de los recubrimientos y especímenes sinterizados en alúmina (AS)	24
Tabla 1.10. Datos de los ensayos de la prueba de adherencia transversal	26
Tabla 2.1. Recomendaciones de los tamaños de grano para la preparación de superficies para recubrimientos hechos por proyección térmica.....	38
Tabla 2.2. Métodos de generación de procesos de proyección	44
Tabla 2.3. Temperaturas máximas de las fuentes de calor usadas en proyección por llama	46
Tabla 2.4. Propiedades de diferentes polvos aplicados por la técnica proyección térmica por llama.....	47
Tabla 2.5. Datos técnicos Metaceram 25050.....	48
Tabla 2.6. Datos técnicos del Proxon 21071	49
Tabla 2.7. Datos técnicos Proxon 212021	50
Tabla 2.8. Aplicaciones de recubrimientos por proyecciones térmicas.....	61
Tabla 3.1. Parámetros de deposición de los recubrimientos.....	72
Tabla 3.2. Longitudes de onda del electrón en función del voltaje de aceleración.....	86
Tabla 3.3. Factores y niveles del diseño de experimentos.....	91
Tabla 3.4. Tratamientos para el diseño de experimentos.....	91
Tabla 4.1. Valores promedios de las rugosidades.....	94
Tabla 4.2. Análisis químico sustrato [].....	95
Tabla 4.3. Composición química material UNS C46400 [121]	95
Tabla 4.4. Composición química del Metaceram 25050 en polvo.....	97
Tabla 4.5 Composición química del polvo Proxon 21071.....	98
Tabla 4.6. Composición BG por elemento	101
Tabla 4.7. Composición BBG por elemento.....	101
Tabla 4.8. Distancia interplanar del Cr_2O_3 picos con mayor intensidad	103
Tabla 4.9. Valores de rugosidades y espesores Metaceram 25050	105
Tabla 4.10. Composición química del recubrimiento CG.	106
Tabla 4.11. Composición química del recubrimiento CBG.....	106
Tabla 4.12. Valores de los hkl para una muestra policristalina de $AlCu_3$	108

Tabla 4.13. Valores de rugosidades y espesores Proxon 21071	111
Tabla 4.14. Relación entre tamaño de grano y dureza Metaceram 25050	112
Tabla 4.15. Relación entre tamaño de grano y dureza Proxon 21071	114
Tabla 4.16. Datos del ensayo de la prueba de adherencia transversal	115
Tabla 4.17. Volumen e índice de desgaste prueba de abrasión a tres cuerpos	117
Tabla 4.18. Relación del volumen desplazado en función del tamaño de grano para el Metaceram 25050	119
Tabla 4.19. Relación del volumen desplazado en función del tamaño de grano para el Proxon 21071	120
Tabla 4.20. Resultado del ancho de huella, volumen desplazado, índice de desgaste y COF para el Metaceram 25050.....	124
Tabla 4.21. Resultado del ancho de huella, volumen desplazado, índice de desgaste y COF para el Proxon 21071	125

Introducción

En la actualidad la ingeniería y la ciencia de materiales centran sus esfuerzos en mejorar el desempeño y rendimiento operativo de los componentes mecánicos que sufren diversos tipos de fallas en su superficie a causa de los diferentes mecanismos de desgaste, como lo es el desgaste adhesivo, el desgaste abrasivo, desgaste cavitativo, entre otros, que decrecen la vida útil de las piezas [1-2]. Para ayudar a prevenir estas fallas existen múltiples técnicas de recuperación y protección superficial. Una de las técnicas con mayor auge de recuperación de piezas es la proyección térmica por llama, esto se debe a que posee características para solucionar este tipo de problemas, entre las que se cuentan: facilidad de transportar debido a que no necesita de fuentes de potencia externa como motores o energía eléctrica, entre las técnicas de proyección es la más económica y ofrece una extensa lista de materiales y de sustratos a recubrir [3], además proporciona un aumento en la vida útil de los elementos mejorando propiedades mecánicas de la superficie proyectada [4].

En esta investigación se uso como sustrato una aleación de latón no identificada debido a que fue suministrada por la empresa Coctemar, la única identificación inicial fue que era parte de una tubería donde circula agua marina y es una aleación de cobre, y al ser ellos los patrocinadores del proyecto solicitaban saber cómo se comporta el material al ser proyectado con esta técnica y estos recubrimientos, bajo los ensayos de desgaste propuestos como su adherencia. Para determinar la composición del sustrato se uso Fluorescencia de rayos x.

Debido a que la adherencia del recubrimiento al sustrato es el factor que indica el desempeño de este en los diferentes entornos al que se someterá [5], en este trabajo se investigó cómo afectan diferentes métodos de preparación superficial a los sustratos de aleación de cobre, a su vez algunas probetas fueron pre-proyectadas con una capa liga de (Ni 11%Al), con el fin de poder determinar si ésta ayuda a mejorar el anclaje de los recubrimientos Metaceram 25050 y Proxon 21071. Para determinar la calidad de los recubrimientos, fueron realizados ensayos de dureza Knoop, pruebas de desgaste abrasivo a tres cuerpos, mediciones de coeficiente de fricción con la prueba de desgaste por deslizamiento en seco “pin-on-disc”, y las probetas proyectadas con el Proxon 21071 se midió la adherencia por medio del ensayo de rayado transversal “scratch test”.

Las técnicas de caracterización usadas en esta investigación fueron: análisis microestructural de los recubrimientos mediante la técnica de difracción de rayos X, composición química que se hizo por fluorescencia de rayos X, para determinar el ancho de la hulla del ensayo de fricción se efectuó un análisis metalográfico mediante mediciones con un microscopio óptico Leco de lentes convexas, la morfología fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía confocal. El ensayo de desgaste abrasivo se realizó según la norma ASTM G65 estándar B, cumpliendo con las condiciones que especifican el uso de arena seca como abrasivo, en contacto con la muestra y una rueda de caucho que gira constantemente. Para la prueba de fricción se usó el tribómetro CETR que es un instrumento de desgaste por deslizamiento en seco “pin-on-disc”, que puede probar una gran variedad de materiales y tamaños de muestra. El instrumento puede determinar la fricción y resistencia al desgaste en micro/nano niveles, además puede medir parámetros tales como, la fuerza de fricción y el coeficiente de fricción. Para esta prueba se usó una carga de 400g y una duración de 10 minutos con una velocidad de 10 cm/s.

El objetivo general de esta investigación es determinar la influencia de la variación del método de preparación de la superficie con las combinaciones de los materiales de sustrato de uso naval con y sin capa base, con los recubrimientos comerciales Proxon 21071 y Metaceram 25075 depositados con la técnica de proyección térmica por llama, sobre su comportamiento al desgaste abrasivo según la norma ASTM G 65.

Para poder efectuar este objetivo los objetivos específicos planteados son:

- Producir recubrimientos de marcas comerciales Proxon 21071 y Metaceram 25050 sobre sustratos de aleaciones de cobre con y sin recubrimiento base; preparando la superficie con disco abrasivo, granallado metálico y como valor agregado se fabricaron muestras con granallado por arena siguiendo los parámetros de proyección establecidos por el fabricante.
- Caracterizar micro-estructuralmente los recubrimientos producidos utilizando las técnicas de microscopía óptica, laser confocal, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Medir la adherencia de los recubrimientos de Proxon 21071 y caracterizar el mecanismo de falla, mediante el ensayo de rayado transversal y uso de micrografías MEB.

- Hacer pruebas mecánicas como ensayo de desgaste abrasivo a tres cuerpos con la norma G-65 estándar B, pruebas de abrasión de rueda en seco y medición de dureza Knoop, los ensayos de abrasión de tres cuerpos se hará con el equipo de la universidad, la prueba de rueda en seco con el tribómetro del laboratorio de materiales y la dureza con el durómetro del mismo laboratorio, también se usará micrografías MEB para determinar el mecanismos de desgaste y microscopía confocal.

Determinado cuál es la mejor configuración de proyección de cada recubrimiento se hará una recuperación de una pieza en Coctemar que puede ser una alabe de una turbina de propulsión, o un ducto de un intercambiador de calor, o una brida de unión de una tubería, entre otras.

Capítulo 1

1. Antecedentes

Como esta investigación se basó en estudiar la relación que existe entre el método de preparación superficial del sustrato con el mejoramiento de las propiedades mecánicas, los antecedentes buscados se enfocaron básicamente en:

- Aplicaciones en la industria naval de proyección térmica por llama.
- Estudios de la preparación superficial de los sustratos para la proyección de recubrimientos por proyección térmica por llama.
- Estudios de proyección térmica en sustratos de bronce y recubrimientos de óxido de cromo y aleaciones de cobre.
- Estudios de desgaste en recubrimientos hechos por proyección térmica con llama.
- Estudios de adherencia con proyección térmica por llama.

1.1 Aplicaciones de la técnica de proyección térmica en la industria naval

Lucena [6] desarrolló el análisis de fallas de piezas de la industria naval que pueden ser recuperadas por técnicas de proyección térmica. Determinó que empresas a nivel mundial ofrecen las distintas técnicas de proyección térmica, junto con la sustentación teórica. Se presentaron el tipo de fallas encontradas en piezas de motor y concluyó que en la industria naval es ampliamente notoria la existencia de piezas que sufren procesos de desgaste, tanto abrasivo como adhesivo y/o corrosión. La identificación del mecanismo por el cual éstas se degradan se fundamenta en buena parte por cualquier acción correctiva que se desee tomar con el fin de aumentar la vida útil de éstas. Además, dada la gran similitud existente entre los diferentes mecanismos de desgaste o corrosión, es muy común llegar a una conclusión errónea acerca del mecanismo de falla de una pieza, haciéndose necesario realizar un examen exhaustivo que tenga en cuenta todos los factores que afectaron el componente durante su servicio. Para ello

es de suma importancia contar con los datos suministrados por el propietario o fabricante de la pieza, así como las condiciones en que se conservó ésta durante su embalaje y transporte al laboratorio.

El comando marítimo de la Armada de los Estados Unidos, presentó un informe donde informa que: antes de que el Comando Naval permitiera el uso del proceso de proyección térmica en los componentes de los buques, las pruebas se completaron para determinar la fiabilidad y la eficacia del proceso como un método de reparación para los componentes críticos de la maquinaria. El sistema de comando naval de mar, el centro de guerra de superficie naval de Annapolis Maryland (antes David Taylor Naval Centro de Investigación y Desarrollo) y Puget Sound Naval Astillero han desarrollado un programa para evaluar el desempeño de nuevos recubrimientos de proyección térmica y técnicas y una revisión del estado del arte en las aplicaciones industriales [7]. Para determinar la fiabilidad de las proyecciones hechas en las embarcaciones se desarrolló el siguiente enfoque de cuatro vertientes:

1. Compilar y evaluar los casos históricos de los componentes proyectados.
2. Evaluar el desempeño de las proyecciones térmicas en laboratorio y calificarlas.
3. Realizar pruebas de servicio en tierra de los componentes térmicos pulverizados.
4. Evaluar el desempeño en pruebas de fatiga, desgaste, corrosión y pruebas de choque de los componentes de la maquinaria proyectados.

Debido a que el programa de cuatro vértices terminó en un gran éxito, el sistema de comando naval de mar aprobó las aplicaciones de proyección térmica en muchos componentes críticos de la maquinaria. Además, generando la norma militar 1687 que cubre los procesos de proyección térmica para la reparación y puesta a punto de la maquinaria de buques militares y comerciales, la norma cubre las aplicaciones permitidas en los buques que en la actualidad incluyen: las principales bombas de alimentación, los carcasas de los ventiladores, cuerpos de válvulas de vapor de acero inoxidable 410 y otros equipos que tengan la misma criticidad o menor. A menudo los componentes proyectados se desempeñan mejor que los componentes nuevos.

Por último, se diseñó una tabla para enumerar algunos de los tipos de componentes que hayan sido reparados mediante el proceso de proyección térmica. La lista se obtuvo de la base de datos que se mantiene por el centro de guerra naval. Todos los componentes de la maquinaria que figuran son conocidas aplicaciones de proyección térmica exitosas realizadas por diferentes

empresas. Además, se llegó a concluir que de los diversos tipos de componentes actualmente en servicio, existe la posibilidad de muchas nuevas aplicaciones de pulverización térmica en los buques militares y comerciales. Los fabricantes producen una amplia variedad de materiales de pulverización térmica para satisfacer las necesidades de muchas aplicaciones. La Tabla 1.1 lista una amplia gama de aplicaciones actuales y potenciales para las que existen materiales de recubrimiento. Es importante tener en cuenta que muchas de las aplicaciones sugeridas por esta Tabla van mucho más allá de los límites actuales de la norma MIL-STD-1687 de aprobación.

Tabla 1.1. Aplicaciones de proyecciones térmicas para industria marítima

[7]

Componente	Sistema del barco	Área reparada	Material base	Medio de ataque	Proceso	Material proyectado
Filtros de malla	Ductos de circulación de agua marina	Diámetro exterior	Bronce	Agua de mar	CA	Metco Bronce AA
Filtros de malla	Ductos de circulación de agua marina	Diámetro exterior	Bronce	Agua de mar	CBAA	Metco Bronce AA
Filtros de malla	Ductos Aceite lubricante	Diámetro exterior	Bronce	Aceite lubricante	CBAA	Metco Bronce AA
Terminales de ejes	Propulsores primarios	Sellado	Bronce	Agua de mar	Liga PPP	Metco 445
					Final PPP	Metco 130
Filtros	Montaje de filtros dobles	Diámetro exterior	Bronce	Agua de mar	Liga PPP	Metco 445
					Final PPP	Metco 130
Ejes de bombas	Destilación	Manguito	NiCu	Agua fresca	CBAP	DRESSER PP-25
Terminales de cables	Sistema de ventilación	Soporte de rodamientos	Aceros al carbón	Aire	CBAP	METCO 444

CA por arco alimentado por alambre
 CBAA por llama alimentada por alambre
 CBAP por llama alimentada por polvo
 PPP por plasma alimentado por polvo

Laura M. Diamante [8] en su trabajo de grado realizó recubrimientos por proyección térmica por llama sobre bronce fosforados para aplicaciones navales, con recubrimientos de Metaceram 25050, Proxon 21071, como capa base usó el recubrimiento Proxon 21021. En este trabajo se realizaron diversos recubrimientos para diferentes formas de mecanizado de los sustratos. El objetivo del trabajo fue relacionar los métodos de preparación con el comportamiento al desgaste corrosivo. Se aplicaron tres métodos de preparación, granallado por arena, granallado por

alúmina, y disco abrasivo. Se sometieron las probetas a ensayos de desgaste corrosivo, encontrando que el bronce presenta tres etapas durante proceso corrosivo; en la primera se forma una capa de corrosión la cual es homogénea, después esta capa aumenta su espesor y por último comienza a observarse corrosión localiza en la mayoría de los límites de grano; después de 20h de inmersión, casi todos esos ataques localizados gradualmente son cubiertos por otros productos de corrosión [9], además las probetas corroídas cambiaron su rugosidad inicial, lo cual afecta la adherencia de los recubrimientos. Así mismo se identificó que el método de preparación de la superficie tiene un efecto en el potencial de corrosión para el recubrimiento. Estos valores son cercanos al del sustrato, lo que implica que el recubrimiento cerámico tiene un efecto similar sobre la cinética del proceso corrosivo. Los valores de E_{corr} para el recubrimiento Cr_2O_3 son mayores cuando los recubrimientos son tratados con granalla metálica, lo que implica que el potencial del electrodo fue alcanzado y es un indicativo del mejoramiento de la resistencia a la corrosión [10]. Por otro lado, también se observa que cuando el material posee capa base, éste tiene un efecto protector subyacente en el sustrato contra la corrosión posiblemente porque se minimiza el efecto del coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento [11], evitando que se creen grietas durante el proceso de deposición, por las cuales posteriormente puede penetrar el electrolito.

Las conclusiones más importantes fueron que el método de preparación de la superficie no tuvo efecto en la microestructura final de los recubrimientos. Se logró establecer que el mejor método de preparación de la superficie para cualquiera de los dos recubrimientos es granallado con alúmina ya que proporciona mayor rugosidad al recubrimiento, aumentando su adherencia y así haciendo más difícil la delaminación del recubrimiento después de que el electrolito penetra el recubrimiento.

G.M Martínez Ramírez y J.J Olaya Flores [12], en este estudio presentan una alternativa económica y competitiva en la reparación de componentes en la industria naval a través de la técnica de proyección térmica por llama. En la Tabla 1.2, se presentan los sustratos usados con sus respectivos recubrimientos y pruebas de caracterización a las que se sometieron.

En esta investigación se realizó un estudio metodológico sobre los cuatros sistemas para determinar su desempeño para ser aplicado en la industria naval. Para ello, se depositaron dos recubrimientos usando material de aporte base níquel con adiciones de Fe, B y Si en diferentes proporciones sobre un sustrato de fundición gris, usando un sistema de proyección por llama en caliente en dos pasos. Con el sistema de llama en frío se depositó Al_2O_3 sobre acero AISI 4340

y Cr₂O₃ aplicado sobre un sustrato de bronce fosforado, y con ambos materiales se utilizó una capa de liga Ni +11 Al, Mo para mejorar la adherencia. La caracterización por desgaste se hizo bajo la norma G65, para esta prueba, se utilizó una carga 130 N, aplicada durante 1 minuto, con flujo de arena de 300-400 g/min y la rueda de caucho girando a 200 rpm.

Tabla 1. 2. Pruebas realizadas por recubrimiento y sustratos [12]

Sustrato	Recubrimiento			
	Nitec Ni+4%fe,b,si	Chromtec Ni+5%fe,b,si	Metaceram 25010 Al ₂ O ₃	Metaceram 25050 Cr ₂ O ₃
Fundición de hierro gris	Desgaste abrasivo corrosivo	Desgaste abrasivo corrosivo		
	Ra[μ m] 1,77	Ra[μ m] 4,12		
Acero 4340			Desgaste abrasivo corrosivo	
			Ra[μ m] 10,17	
Bronce fosforado				Desgaste abrasivo corrosivo
				Ra[μ m] 6,97
Acero 1020	Barrera térmica			

Las micrografías de la superficie de los recubrimientos cerámicos se presentan en la Figura 1.1. Se observa la formación del recubrimiento con partículas fundidas y semifundidas en forma de láminas superpuestas. También se evidencia zonas más claras que corresponden a la capa base de liga como, la presencia de poros como pequeños espacios entre las láminas, y la precipitación de óxidos como manchas oscuras y pequeñas.

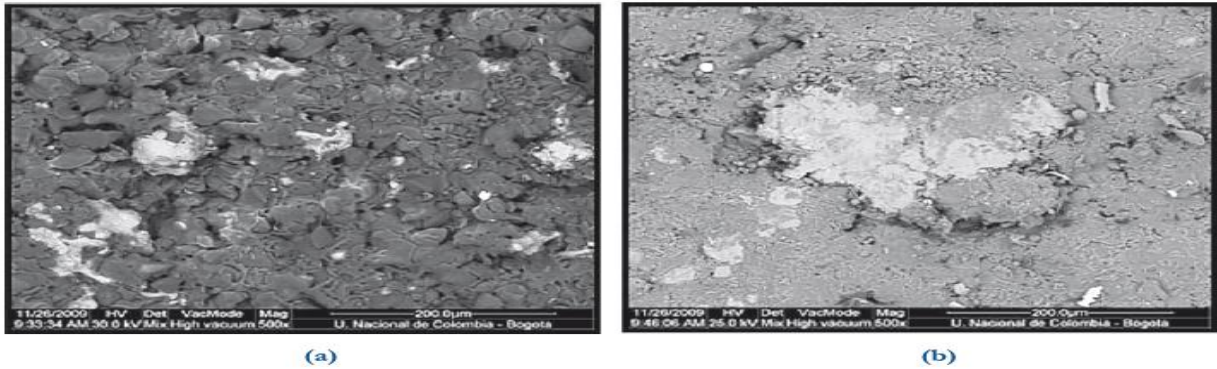


Figura 1.1. Micrografía MEB a 500X a) Metaceram 25010 y b) Metaceram 25050 [12]

Como conclusiones se llegó a que los recubrimientos utilizados para el desarrollo de esta investigación, excepto el recubrimiento Al_2O_3 , mostraron mejoras en las propiedades de resistencia al desgaste abrasivo, a la corrosión y barrera térmica sobre los sustratos en que fueron depositados. Los recubrimientos cerámicos, demostraron ser aleaciones de cuidadosa deposición para poder obtener las propiedades deseadas. Dado que fueron depositados con la técnica de proyección en frío, sus propiedades no llegan a parecerse a las de los recubrimientos base níquel, depositados con proyección por llama en caliente. Sin embargo, el recubrimiento de óxido de cromo, mostró buenos resultados y mejoras significativas en su comportamiento en condiciones agresivas, aún al ser depositado sobre un sustrato de bronce, material de muy buenas condiciones para la industria naval. El recubrimiento Cr_2O_3 presentó buenas características de resistencia a la corrosión y al desgaste, mejoró en cierta medida las características del sustrato de bronce. Igualmente ocurrió para el ensayo de barrera térmica, donde los óxidos formados sobre la superficie le permitieron una buena estabilidad a altas temperaturas.

Finalmente, en los recubrimientos a base de Cr_2O_3 , se lograron valores de dureza cercanos a 800 HV que corresponden a los recomendados por el proveedor del material en la hoja de datos.

1.2. Efecto de la rugosidad en la superficie del sustrato

H. Mäkinen y colaboradores [13] estudiaron sobre sustratos de aceros al carbón y aleaciones de cobre, recubrimientos de bronce y tres de aleaciones de Ni al 20% variando el tamaño de los polvos mediante proyección térmica en frío, además variaron el método de preparación de los sustratos en su investigación. Los resultados mostraron que la adhesión de los recubrimientos fue significativamente mayor en los sustratos de cobre que en los de acero, la adhesión es mejor en los sustratos blandos, además la adhesión de los recubrimientos es fuertemente influenciada

por el material de los sustratos [14], alta adhesión es obtenida en sustratos blandos por ejemplo cobres y aluminios. En otro estudio, la adhesión fue mayor en los cobres preparados por granallado, esto es debido aparentemente porque generan un área de contacto larga con respecto a las superficies que no fueron pre-tratadas.

Y.-Y. Wang y colaboradores [15] investigaron la influencia de la adherencia con el cambio de la rugosidad y espesor de los recubrimientos. Las proyecciones fueron hechas por HVOF y el sustrato usado fue acero dulce. Los recubrimientos fueron NiCrBSi y WC-Co usando dos tamaños de polvos de $45\mu\text{m}$ a $75\mu\text{m}$ y $15\mu\text{m}$ a $53\mu\text{m}$, respectivamente. Las superficies fueron preparadas por granallado por arena molida con diferentes tamaños de grano. Un grupo de probetas fueron pulidas y el rango de rugosidades varió desde los 59nm hasta $9.0\mu\text{m}$. La prueba de fuerza de adhesión se realizó bajo la norma ASTM C633-79, las probetas se montaron en resina epóxica E7. Los espesores proyectados variaron entre $60-70\mu\text{m}$ de $120-130\mu\text{m}$ y de $200-220\mu\text{m}$.

En la Figura 1.2 se muestra esquemáticamente la generación de la unión durante el impacto de las gotas sobre una superficie de sustrato con diferentes rugosidades y como posteriormente se extiende sobre la superficie rugosa. Los perfiles de la superficie mostrada, se registraron con un rugosímetro TR240.

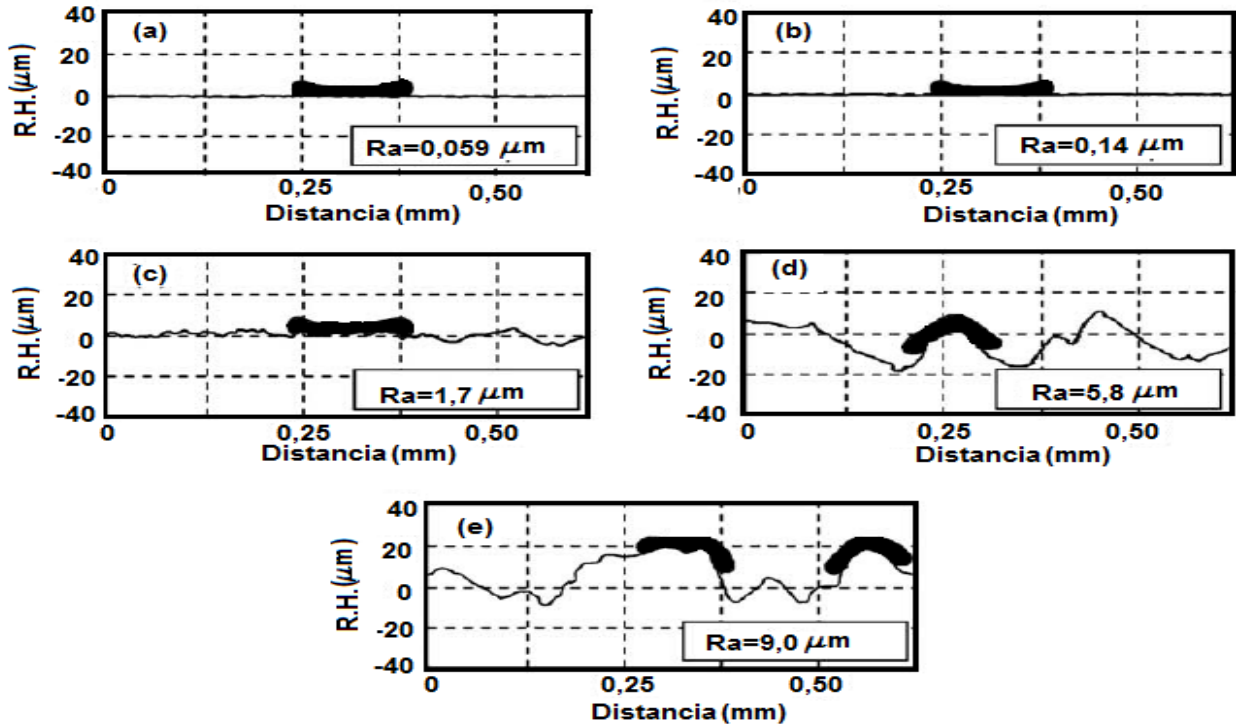


Figura 1.2. Diagrama esquemático del enlazamiento de los “splat” con diferentes rugosidades. R.H. es la altura relativa [15]

Los resultados mostraron que la adhesión del NiCrBSi fue pobre en las probetas pulidas y se desquebrajaron además si llegaban totalmente fundidas no se forma una adhesión eficaz. En cambio WC-Co si ancló al sustrato pulido, pero descendió la fuerza de adhesión a medida que aumentaba el espesor. Los experimentos también muestran que cuando la rugosidad del sustrato fue menor a $1,7\mu\text{m}$ las características de la fuerza de adhesión de los recubrimientos de NiCrBSi fueron similares a la de los sustratos pulidos, no se formó una efectiva fuerza de adherencia en la interface recubrimiento sustrato. Por otro lado, en los recubrimientos que excedían una rugosidad de $5,8\mu\text{m}$ la fuerza de adherencia fue incrementando con el incremento de la rugosidad, resultados a los que también llego M. Mellali y colaboradores [16]. Sin embargo, se encontró que la fuerza de adhesión de los recubrimientos depositados con partículas totalmente fundidas no mejoraba la adherencia con el incremento de la rugosidad.

Las conclusiones más relevantes fueron que en los recubrimientos hechos por métodos convencionales es evidente que el mecanismo de anclaje es el principal mecanismo de adhesión en la interface. Consecuentemente, la resistencia de la adherencia del recubrimiento se puede mejorar con la mejora con el grado de fusión de las partículas y en la rugosidad de la superficie,

pero por otro lado la fuerza de adhesión se disminuye con el incremento del espesor del recubrimiento debido a la acumulación de tensiones residuales térmicas. Por lo tanto, se han hecho más intentos de fundir partículas tan completamente hasta donde sea posible para optimizar el desempeño.

V.V. Sobolev y J.M. Guilemany [17-18], investigaron los factores más importantes para adherencia de los recubrimientos por la técnica de proyección térmica dejando claro que la rugosidad del sustrato influyen en la formación de los “splats” y concluyeron que el espesor del “splat” aumenta con un aumento en la rugosidad de la superficie y el radio del “splat” disminuye con un aumento en la rugosidad de la superficie. En otra investigación hecha por V.V. Sobolev, afirma que un incremento en el ángulo de humectación disminuye el grosor del “splat” y aumenta el radio final del splat que va de la mano de la rugosidad de la superficie [19].

También se han hecho simulaciones matemáticas por elementos finitos, como la realizada por Z.G. Feng y colaboradores [20], donde se estudió cómo afecta la rugosidad de los recubrimientos en la formación del “splat”, la velocidad de propagación, la velocidad de enfriamiento entre otras características, llegando a concluir que la rugosidad de la superficie del sustrato tiene una influencia significativa en la velocidad de propagación, relación de aplanamiento, el tiempo de aplanamiento, el tamaño y la forma del “splat”. Con el aumento de la rugosidad de la superficie, la velocidad de propagación, la relación de aplanamiento, el tiempo de aplanamiento, y el ángulo de contacto entre el “splat” y superficie del sustrato decrecen. Lo cual concuerda con otra investigación hecha por V.V. Sobolev [21], quien también llegó a las mismas conclusiones que con el incremento de la rugosidad se disminuye el radio del “splat” y aumenta su grosor, lo cual va en contra de la adherencia

1.3. Pruebas mecánicas a recubrimientos hechos por proyección térmica por llama

Rodríguez [22] en su trabajo de grado se encargó del diseño y montaje de una máquina de ensayo de desgaste abrasivo, aunque el énfasis no fue hacer un estudio de un material particular, se hicieron pruebas, en donde se concluyó que:

El desgaste abrasivo es un fenómeno muy difícil de emular, ya que las condiciones en las situaciones de desgaste no son siempre las mismas. Es por esto que al realizar los parámetros involucrados dentro del proceso, tales como el tamaño, forma y dureza de la partícula, la distancia de deslizamiento. Si alguno de estos parámetros no se controla de manera adecuada, el

desgaste se presenta de forma irregular sobre la probeta, obteniendo un valor incorrecto para el volumen de desgaste del material.

Jorge E. Muños [23] evaluó dos recubrimientos aplicados por la técnica de proyección térmica por combustión. Las aleaciones aplicadas fueron 89Ni 55Al y 81.8Fe 16Cr 2Ni 0.2Co, la preparación de las superficies se realizaron por chorro de arena. Realizó pruebas de resistencia cortante, adherencia, desgaste abrasivo por tres cuerpos por la norma G 65, desgaste por deslizamiento y flexión en cuatro puntos. Encontró que el recubrimiento Fe-Cr-Ni-C presentó menor pérdida de masa, tanto para desgaste abrasivo como para el desgaste por deslizamiento. El recubrimiento usado como capa base Ni-Al-Mo presentó mayor porosidad y el recubrimiento Fe-Cr-Ni-C presentó mayor cantidad de partículas no fundidas y óxidos. La falla ocurrida en el ensayo de adherencia para las probetas con los recubrimientos fue de característica adhesiva y cohesiva. El esfuerzo en el que se presenta la fisura por flexión en el recubrimiento multicapa disminuyó con el aumento del espesor.

Sergio Echeverri y colaboradores [24], realizaron un estudio de la resistencia al desgaste de recubrimientos WC y Ni – W- Co depositados mediante proyección térmica a la llama sobre sustratos de acero al carbono. Los recubrimientos fueron obtenidos mediante combustión de oxígeno-acetileno con una antorcha Eutalloy. En la Tabla 1.3 se muestran las características de los recubrimientos.

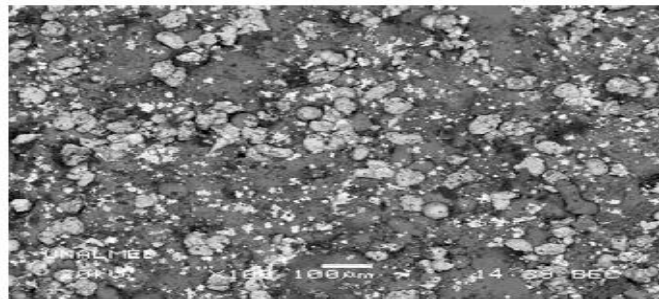
Tabla 1.3. Características de los recubrimientos Eutalloy [24]

CÓDIGO DE LA MUESTRA	SISTEMA	COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO	
M0	Sustrato	Sin capa	
M1	monocapa	Ni-Al	
M2	Bicapa	Capa base	Ni-Al
		Capa superior	Ni-W-Co
M3	Bicapa	Capa base	Ni-Al
		Capa superior	SiC
M4	Bicapa	Capa base	Ni-Al
		Capa superior	Ni-WC

El material utilizado fue caracterizado químicamente mediante absorción atómica (AA), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X. El análisis morfológico, tanto del material depositado como de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido. La resistencia al desgaste de los recubrimientos se determinó

por deslizamiento abrasivo desgaste a dos cuerpos, sobre una superficie de SiC con tamaño de grano de 600 “malla”, a una velocidad relativa de 550 rpm durante 20 minutos, y con una carga de 9,19N aplicada en dirección normal a la superficie del recubrimiento. Establecieron que en general los recubrimientos mejoraron la resistencia al desgaste abrasivo del sustrato sobre el cual fueron depositados. El comportamiento frente al desgaste abrasivo se debe a la combinación de la baja sinterización de las partículas y de la morfología puntiaguda e irregular de éstas. En la Figura 1.3, se muestran las micrografías MEB superficiales del recubrimiento Ni–W–Co–Fe–Si–Cr que posee mayor cantidad de partículas sin fundir y una geometría es más irregular.

En la Figura 1.3 se observa como el recubrimiento de Ni-W-Co poseen en su superficie partículas de W sin fundir las cuales tienen forma puntiaguda e irregular que pueden resultar nocivas para el recubrimiento, si estas se fracturan o desprende y entran a hacer parte de la superficie de desgaste.



(a)

Figura 1.3. Característica morfológica recubrimiento Ni-Al Ni W-Co [24]

Andrés González y colaboradores [25], estudiaron la microestructura de la capa de enlace a base de níquel y del cerámico de zirconia-alúmina depositados con la técnica de proyección térmica por llama. Debido al escaso tiempo de la llama, a la rápida solidificación y la difusión entre la zirconia-alúmina del polvo cerámico durante la formación del recubrimiento, se crean dos tipos de laminillas en la capa superior: la primera está constituida por laminillas que tienen diferentes tonalidades de grises causadas por las pequeñas variaciones en la composición de la solución sólida de zirconia tetragonal con alúmina amorfa y la otra estructura está constituida por laminillas de morfología granular caracterizada por precipitados de zirconia monoclinica en una matriz de alúmina. En la Figura 1.4 se puede observar la estructura típica del recubrimiento obtenido donde están presentes grietas y otros defectos de este tipo de estructuras.

La estructura laminar del recubrimiento es producto de partículas individuales fundidas de níquel que forman la capa intermedia y las partículas fundidas y semifundidas de $ZrO_2Al_2O_3$ que se

apilaron y se solidificaron tomando una estructura de laminillas en su capa superior. Además, el recubrimiento también consta de poros interlaminares (debido al espacio formado durante el apilamiento de las laminillas), poros, partículas no fundidas y grietas que aparecen perpendicularmente a la dirección de formación de las laminillas indicadas por una flecha.

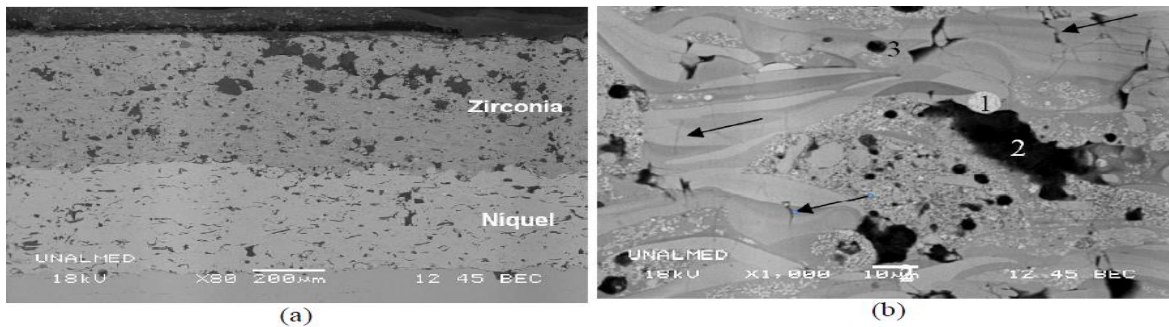


Figura 1.4. Micrografía sección transversal níquel y del cerámico de zirconia-alúmina (± 5) 80X y (b) 1000X. Las flechas indican grietas 1: Partículas sin fundir 2: Poros interlaminares y 3 Poros [25]

Juan Carlos Gutiérrez y colaboradores [26], hicieron recubrimientos duros sobre acero AISI A36. Las conclusiones fueron: los recubrimientos duros aplicados por procesos de soldadura ofrecen una buena alternativa para recuperar partes sometidas a desgaste abrasivo como en el caso de la industria minera. El recubrimiento RFeCr-A1, cuya micro estructura está compuesta por carburos primarios de tipo M7C3 en matriz eutéctica, presentó la mejor resistencia al desgaste abrasivo de todas las superficies ensayadas. La dureza no es un parámetro concluyente al momento de evaluar la resistencia al desgaste abrasivo de los materiales estudiados en este trabajo, puesto que pequeñas variaciones en dureza llevaron a cambios muy grandes en pérdidas de masa por abrasión usando ensayo normalizado de arena seca y rueda de caucho.

Salinas, Cesar y colaboradores [27], evaluaron el recubrimiento multicapa $Ni_x Al_y Mo_z$ ($x = 88,5\%$, $y = 6\%$, $z = 5,5\%$) y $Al_2O_{3x} TiO_{2y}$ ($x = 96\%$, $y = 4\%$), sobre un sustrato de acero AISI 1020 aplicada por medio de la técnica de rociado térmico por combustión, que es usado en la industria para la protección de sellos mecánicos para bombas. Se hicieron ensayos de adherencia, según la norma ASTM C633-01[28], también se hizo ensayo de resistencia al esfuerzo cortante, metalográfico, corrosión por la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica, y desgaste abrasivo según la norma G65-00, procedimiento B. Como conclusiones principales presentaron que: la preparación con granallado por arena, presenta un grado de limpieza y el perfil de rugosidad requerido para depositar recubrimientos por rociado térmico. En las micrografías se presentó que a diferentes espesores se reveló que la capa base generalmente presenta granos

no fundidos, poros y óxidos y en la capa de acabado predominaron los granos no fundidos y los poros. Por último, la resistencia al desgaste de la capa base y de la multicapa es mayor que la del acero inoxidable 304, que es el material utilizado en sellos mecánicos de bombas, pero el recubrimiento no es adecuado para su utilización en los sellos, debido a la alta porosidad encontrada y baja resistencia a la corrosión y por lo tanto un elevado porcentaje de permeabilidad al vapor de agua.

Andrés Gonzales [29] en su trabajo de grado de Maestría hizo recubrimientos, sobre sustratos AISI O1 con recubrimientos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{Ni}$ y NC-Ni/Ni con dos antorchas. Se midieron las propiedades tribológicas de coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste, las cuales fueron determinadas mediante la técnica de pin (recubrimiento) sobre disco (polietileno), tratando de simular en lo posible las condiciones dinámicas de corte y procesamiento de polietileno. En la figura 1.5, se muestra el montaje usado.

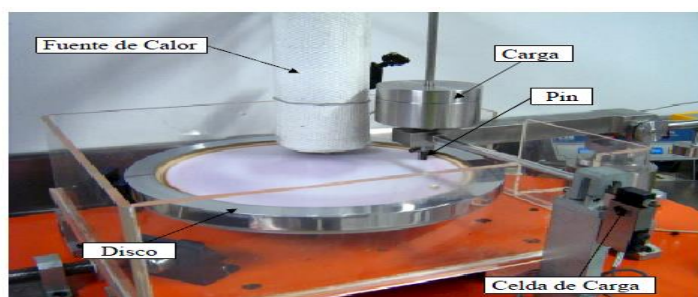


Figura 1.5. Máquina de pin para evaluar el desgaste de los recubrimientos [29]

Las conclusiones más relevantes fueron que el recubrimiento cerámico ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) fue el que mejor se comportó en el ensayo de desgaste y presentó baja porosidad y fue recubierto con la antorcha Jet Eutalloy. La alúmina de óxido de titanio es un recubrimiento duro usado para aplicaciones tribológicas en partes mecánicas sometidas a desgaste.

En otro estudio hecho también por Andrés Gonzales y colaboradores [30], se usó un sustrato de acero AISI SAE O1, y los recubrimientos fueron de varias formas. Para mayor claridad, en la Tabla 1.4 se muestra la composición química de las muestras y en la Tabla 1.5 las condiciones a las que fueron depositados cada uno de los recubrimientos. La prueba de desgaste fue hecha bajo la norma G77 [31,32], la cual consiste en poner en contacto la superficie de la muestra a evaluar (en este caso los recubrimientos), con un anillo rotatorio en acero 1043 templado. El ensayo se realizó aplicando una carga de 3kg. En la Figura 1.6 se muestra un esquema del ensayo según la norma G77.



Figura 1.6. Esquema del ensayo según la norma G77 [29]

Tabla 1.4. Composición química de las muestras [28]

Muestra	Recubrimiento Base	Recubrimiento Superior
O-1		Ni
O-2	Ni	Ni - WC
O-3	Ni	50% Ni – 50% SiC*
O-4	Ni	SiC

* % en volumen

Tabla 1.5 Condiciones a las que fueron depositados cada uno de los recubrimientos [28]

Muestra	Presión (psi)		Caudal (Ft ³ /hr)		Distancia (cm)*
	Oxígeno	Acetileno	Oxígeno	Acetileno	
O-1	50	12	46.2	13.60	7
O-2			63	25.84	7
O-3			63	25.84	7
O-4			63	25.84	7

* Distancia entre la antorcha y el sustrato

Las conclusiones a las que se llegaron fueron que la bicapa de Ni-WC favoreció al aumento de la dureza transversal, mejorando la resistencia al desgaste, de modo que a igual rugosidad la dureza es el factor más importante en la resistencia al desgaste del recubrimiento. Al mirar la bicapa de 50%Ni- 50%SiC muestra O-3, que da con una cantidad apreciable de partículas de Ni sin fundir las cuales aumenta considerablemente la rugosidad superficial y conlleva un mayor desgaste. Esto se debe a que el SiC, al ser mejor conductor del calor, adsorbe la mayor cantidad de calor aportado dejando sin calor a las partículas de Ni, es decir se incrustan sin estar fundidas. Para apreciar este comportamiento en la Figura 1.7, se muestra una micrografía de la superficie donde se puede ver partículas sin fundir.

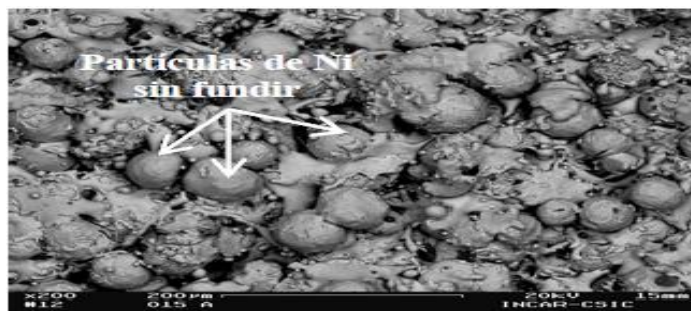


Figura 1.7. Superficie del recubrimiento de Ni 50%- SiC50% muestra O-3 [28]

En su trabajo de grado Jaime A. Pérez [33] realizó el recubrimiento de piezas por la técnica de soldadura por arco. En este trabajo los recubrimientos se fabricaron para soportar desgaste abrasivo. De manera que la caracterización se basó con la norma ASTM G65-04, procedimiento B. En un comentario dice algo que aparece con mucha frecuencia en otros estudios y es la razón de ser que haya tantas investigaciones en este campo y sitio: en la práctica, raramente nos encontramos con un solo tipo de desgaste. Este se producirá como la suma de varios factores, en distintos grados.

La industria azucarera desarrolló una investigación donde estudió el desgaste en masa de los molinos. En este trabajo se enfocaron en simular el proceso de desgaste al que están sometidos los molinos que se encargan de sacar el jugo de la caña de azúcar. Lo que se hizo fue evaluar cinco recubrimientos duros ante el desgaste abrasivo. El estudio se hizo con la norma ASTM G-65, pero no especifican cual procedimiento fue aplicado [34].

En el estudio de V. Higuera [35] se usó como sustratos aceros AISI 304, 310, y 316, y los recubrimientos fueron aleaciones de níquel-cromo y se estudió el desgaste erosivo, comportamiento a la oxidación y adherencia de los recubrimientos. Las conclusiones con respecto al ensayo de desgaste fueron: el comportamiento a la erosión es caracterizado por un ritmo de baja erosión y un mecanismo de erosión dúctil, similar a uno observado bajo las mismas condiciones en aceros inoxidables auténticos, esto para ensayos a 300 °C. Para otro recubrimiento a 800°C el mecanismo de erosión puede clasificarse como desgaste corrosivo.

A. Cellard y colaboradores [36], desarrollaron un estudio para la resistencia al desgaste del óxido de cromo. En este estudio se enfocan en comparar el tamaño del polvo de la aplicación para poder comparar los tamaños de micrómetros con nanómetros. El mecanismo de desgates fue evaluado con un "tribotester" oscilante funcionado de acuerdo con la norma ASTM G 133-95, y la superficie de recubrimiento se sometió a un movimiento de oscilación (8 Hz de frecuencia) en

una contraparte una bola rubí de 6 mm de diámetro. Una carga normal de 20 N es aplicada sobre la superficie del revestimiento con una velocidad media de deslizamiento de 96 mm/s durante 10 h. Por otro lado, se indica que el óxido de cromo Cr_2O_3 tiene un gran rango de aplicaciones, las cuales van desde pigmentación, barreras térmicas y resistencia al desgaste. Paralelamente, declaran que el óxido de cromo exhibe excelentes características al desgaste y fricción.

Las conclusiones a las que llegaron fueron, que el óxido de cromo con granulometría entre 20-63 μm es el que presenta menor desgaste. Esto demuestra que debido a su microestructura específica la resistencia al desgaste de los recubrimientos nanoestructurados es más de 20 veces mayor en comparación con los recubrimientos obtenidos utilizando polvo micrométrico. Además, muchos parámetros microestructurales (tamaño de grano, la porosidad y las tasas de grietas interlaminares, espesor de las laminillas, la presencia de partículas no fundidas y parcialmente fundida) interfieren de forma simultánea en los recubrimientos para la resistencia al desgaste y los mecanismos que conducen a una mejora de la resistencia al desgaste siguen siendo complejos. Dando como resultado que se necesitan estudios complementarios sobre la optimización de parámetros de proyección.

Bo Liang y colaboradores [37], estudiaron el comportamiento a la fricción y al desgaste de recubrimientos ZrO_2 -15 vol. % Al_2O_3 denotado como ZA15 y ZrO_2 -30 vol.% Al_2O_3 denotado como ZA30 sobre un sustrato de acero al carbón en forma de disco, depositados por proyección térmica asistida por plasma. En este estudio se realizaron ensayos de adherencia, ensayos de fricción y de desgaste. Para esta prueba se evaluó por el método "ball-on-disc".

La zirconia es un material interesante en los estudios fundamentales, así como en aplicaciones investigativas a causa de sus notables propiedades como: buena resistencia química y estabilidad dimensional, alto punto de fusión, baja conductividad térmica y alta resistencia al desgaste. Sin embargo, la baja conductividad térmica del óxido de zirconio limita mucho su aplicación como tribomaterial. Debido a la baja conductividad térmica, el calentamiento por fricción puede provocar una temperatura de contacto alta y por lo tanto, la tensión inducida térmicamente se produce en la capa de fricción.

Los recubrimientos fueron caracterizados por medio de pruebas mecánicas. Para la adherencia se usó un equipo de celda de carga modelo 11y2612 y de acuerdo a la norma ASTM C 633 -79 se midió la microdureza Vickers con un micro durómetro HX 1000. Los ensayos de deslizamiento

se hicieron con un tribómetro CH-2000 CSEM, usando un balón de acero de 6mm de diámetro y una dureza de 65RC. Antes de la prueba los recubrimientos se pulieron con un papel de lija para homogenizar la superficie. Los ensayos se realizaron en un laboratorio a temperatura ambiente. Los recubrimientos se sometieron a dos diferentes cargas y diferentes velocidades de deslizamiento, para investigar la influencia sobre la fricción y el comportamiento al desgaste

Los ensayos del COF para las probetas ZA30 con 2N de carga son prácticamente constantes para todas las velocidades. Esto indica que los coeficientes de fricción no se ven afectados por la velocidad. Por otro lado, la probeta ZA15 muestra un comportamiento errático a medida que la velocidad se incrementa. Con la carga de 5N el COF exhibe un cambio en el comportamiento, con las velocidades de 0,2m/s y 0,5m/s la probeta ZA30 presento un COF constante, mientras que con las demás velocidades existe un cambio brusco luego de 500m de recorrido, lo que indica que con esta carga las velocidad si influye en los valores medidos de coeficiente de fricción para estas probetas. Luego, para la probeta ZA15 con una velocidad de 0,2m/s, el COF es constante. Con el resto de las velocidades hay cambios bruscos tanto que en la última prueba se paró el ensayo en 1200m.

Se llegó como conclusión que la resistencia al desgaste del recubrimiento ZA30 es superior al recubrimiento ZA15. Además, presentan un comportamiento más estable del coeficiente de fricción con ambas cargas y un porcentaje menor de porosidad, con una mayor adherencia.

Kanchan Kumari y colaboradores [38], efectuaron un estudio de desgaste abrasivo basados en la norma ASTM G65 sobre los efectos de la microestructura en recubrimientos WC-10Co-4Cr. El sustrato usado fue acero 4140 y fueron depositados por diferentes técnicas de proyección térmica. En la Tabla 1.6 se dan los detalles de los recubrimientos usados y la técnica empleada en el estudio y en la Tabla 1.7 se muestran los parametros de la microestructura obtenida para varios recubrimientos. Los recubrimientos estudiados aquí tuvieron dos requerimientos específicos que fueron, ser aplicados en compresores recíprocos, específicamente en los anillos de sellado de los pistones. Además, los recubrimientos se pulieron para simular el acabado. En la Tabla 1.6 se muestran los valores de rugosidad superficial para los diversos revestimientos, medidos por el perfilómetro superficial. La mayoría de los recubrimientos obtenidos tenían un espesor de $\sim 200\mu\text{m}$ y una rugosidad de la superficie en el rango de deseable 0,1-0,2 μm .

El ensayo de abrasión se hizo bajo la norma ASTM G65, para la prueba los parámetros, como la carga y la duración de la prueba en los experimentos iniciales se variaron para conseguir una pérdida de peso medible de los recubrimientos hasta llegar para todas las pruebas a una carga de 210N y una duración de la prueba de 10 minutos. Aunque la norma indica que se debe usar como medio de desgaste arena Ottawa con un tamaño de partícula de 200–300 μ m, para esta investigación usaron alúmina. El uso de la alúmina tiene una razón de ser importante debido a que esta puede estar presente en los gases que maneja el compresor, por esta razón se manejó la alúmina para simular mejor el mecanismo de desgaste que sufrirían los recubrimientos.

La velocidad del flujo de las partículas de alúmina se midió para ser 134 g/min y con el tiempo de prueba establecido se permitió una cantidad de 1,34kg de alúmina para causar el desgaste de cada recubrimiento. Esta es una alta tasa de abrasión, y está destinada a producir desgaste diferencial de los diferentes tipos de recubrimientos estudiados y con una velocidad de 200 rpm del disco, se llegó a una distancia total de deslizamiento de 1,440 m. No se recicló el abrasivo usado y todas las pruebas se llevaron a cabo en seco. Las muestras del ensayo fueron ultrasónicamente limpiadas en acetona antes y después de la realización de las pruebas, y se determinó la pérdida de peso del recubrimiento abrasivo. Un promedio de 3-4 muestras se ensayaron para cada recubrimiento. La pérdida de peso y los datos de desviación estándar para los diversos revestimientos en la prueba de abrasión se presenta en la Figura 1.8.

Tabla 1.6. Detalles de los varios recubrimientos usados en el estudio [38]

Recubrimiento	Procesos de recubrimientos	Espesor (μ m)	Rugosidad (μ m)
W1	HVOF(JP5000)	240	0,157
W2	HVOF(JP5000)	220	0,118
W3	Combustión pulso	200	0,151
W4	Combustión pulso	270	0,093

Tabla 1.7. Parametros de la microestructura para varios recubrimientos [38]

Recubrimiento	Porosidad (%)	Tamaño del grano (μ m)	Volumen de fracción	recorrido libre medio (μ m)
W1	1,1	0,63	0,61	0,27
W2	1,0	0,33	0,73	0,08
W3	1,4	0,75	0,12	3,67
W4	0,2	0,96	0,40	0,96

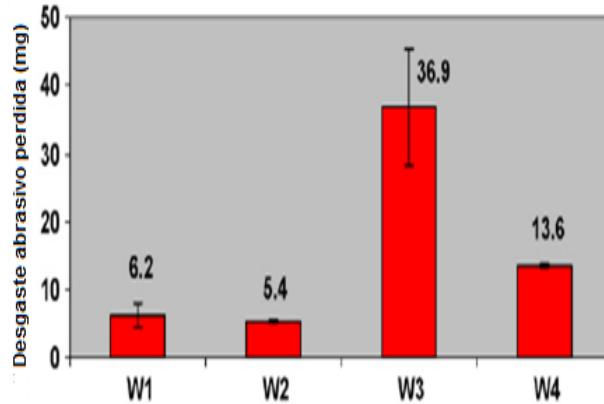


Figura 1.8. Datos de peso perdido por abrasión de varios ensayos de recubrimientos WC-10Co-4Cr ensayados con 1.34 Kg partículas de alúmina [38]

Como conclusión principal, observando la Tabla 1.7 y la Figura 1.8, que la baja porosidad en el recubrimiento es un requerimiento fundamental para lograr una buena resistencia a la abrasión de los recubrimientos. Además, que el principal mecanismo de desgaste abrasivo de estos recubrimientos con 20 a 70mm partículas de alúmina es la eliminación preferencial de la fase ligante seguido del retiro de los granos de WC, ya que se espera que la dureza de la fase aglutinante ha de ser <1.000 Hv, mientras que la dureza del abrasivo de alúmina está en el intervalo de 1900-2000 Hv. Por lo tanto, la clave para mejorar la resistencia al desgaste abrasivo de la familia de los recubrimientos WC-Co es la obtención de una microestructura de recubrimiento con una alta retención fina y uniforme (WC) del tamaño de grano, con descarburación mínima, lo que resulta en un aglutinante más compacto. Esto se puede lograr durante la pulverización mediante el uso de polvos de materia prima optimizados, haciendo una elección adecuada de la pistola de pulverización térmica, y la optimización de los parámetros de pulverización.

L.C. Erickson y colaboradores [39] recubrieron acero al carbón con polvos de diferentes tamaños de 5, 10, 18 y 30 μm y compararon sus propiedades tribológicas. Los polvos con menor tamaño fueron de simple cristal y los demás a partir de 30 μm policristalinos, todos los recubrimientos evaluados en este trabajo se listan en la Tabla 1.8.

Tabla 1.8. Descripción de los especímenes recubiertos por plasma [39]

Notación	Tipo de polvo	Tamaño de partícula μm	Espesor μm
Al5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Monocristal	5	255
Al10	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Monocristal	10	530
Al18	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Monocristal	18	340
Al30	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Policristal	25-40	230
APS	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Monocristal	18	345
AlTi	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3+13\% \text{TiO}_2$	15-45	280
CrO	Cr_2O_3	20-45	315

Los recubrimientos fueron caracterizados con MEB y la porosidad fue estimada con análisis de imágenes de secciones transversales con MEB. Dos tipos de “scratch test” fueron usados; en el primer ensayo el recubrimiento fue rayado en la sección superior usando un equipo CSEM Revetest. El palpador del ensayo fue una aguja de diamante esférica de $200\mu\text{m}$ de radio y con una dureza Rockwell-C. La carga fue incrementada de 0 a 100N o de 0 a 200N a un ritmo de 100N/min y una velocidad de deslizamiento de 10mm/min. La grieta formada se midió por emisión acústica AE. El segundo método fue usando la sección transversal con indentador de diamante de dureza Vickers, con un ángulo de contacto paralelo a la dirección de rayado usando cargas bajas de 1,2 y 3,5N y velocidades de 0,2 mm/min. Por cada carga se hicieron tres rayados, además, durante la prueba se registraron las fuerzas normales y tangenciales, que terminaron cuando el recubrimiento se fracturó cerca de la orilla. Como una medida de la integridad de microstrutura se utiliza la longitud de la fractura en forma de triangulo que resulta del ensayo. Después de que ambos tipos de prueba de rayado terminaran se examinaron las huellas por MEB.

Las propiedades de abrasión fueron medidas con un tribómetro de “pin on-trum”. Un tambor de 200mm de diámetro fue cubierto con papel de lija de carburo de silicio de 80 a 400 malla, la velocidad de deslizamiento fue de 0,26 m/s, con una fuerza de 12,8 N. La porosidad de los

recubrimientos, junto con la microdureza son medidas en ambas secciones la superior y la transversal y los datos son suministrados en la Tabla 1.9.

Tabla 1.9. Dureza y porosidad de los recubrimientos y especímenes sinterizados en alúmina (AS) [39]

Espécimen	HV300(superior)	HV300(transversal)	Porosidad (%)
Al5	640	670	3,5
Al10	1050	1000	1,9
Al18	1070	950	2,9
Al30	1005	930	4,9
APS	930	890	5,2
AlTi	1290	1430	2,6
CrO	1930	1960	1,3
SA	2350	2350	<1.0

Para el ensayo de adherencia la probeta se rayó en una sección transversal pulida a baja carga. Luego del ensayo la huella que se genera tiene forma de triángulo, y se procedió a medir la huella. Estos datos fueron los parámetros medidos para la comparación de la resistencia cohesiva de los revestimientos. Cuando el indentador llega a la superficie del recubrimiento las grietas generadas por el campo de esfuerzo dan origen a la formación del triángulo. Los resultados de las longitudes medidas de los diferentes recubrimientos con diferentes cargas se muestran en la Figura 1.9(±5) y en la Figura 1.9 (b) se presentan las anchuras de las huellas de rayado con la carga de 3,5N.

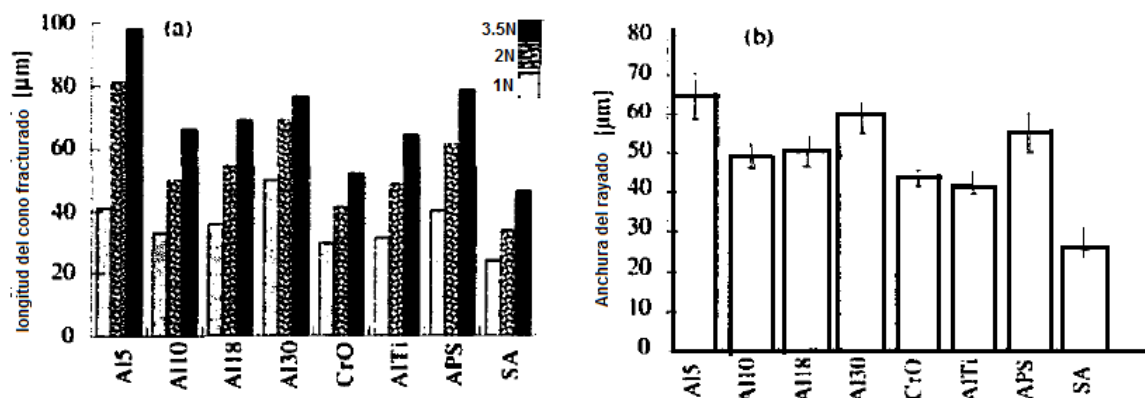


Figura 1.9. Comparación entre a) la longitud del triángulo y (b) ancho del rayado con 3.5N para las probetas investigadas

[39]

En el estudio se presentaron las siguientes conclusiones: las técnicas más prometedoras para la evaluación de cohesión en capas rociadas por plasma de sección superior, fueron el “scratch test” de un solo punto con partículas largas y duras. La prueba de rayado en el revestimiento de las secciones transversales fue un éxito en detección de la resistencia cohesiva. Los ensayos mostraron que los revestimientos investigados tendían a la fractura a lo largo de las grietas. Los peores resultados siempre fueron de los recubrimientos con las microestructuras más pobres y con alta porosidad. Esto indica que todos los ensayos son afectados en gran medida por las características de los recubrimientos incluida su integridad o la fuerza de cohesión.

Aleksandar Venci y colaboradores [40], evaluaron la fuerza de adhesión en recubrimientos gruesos hechos por proyección térmica por plasma a través de la prueba de rayado transversal. En esta investigación se afirma que la calidad del recubrimiento determina la fuerza de enlace de la adherencia, es decir, en la interface recubrimiento-sustrato, mientras la fuerza de enlace de cohesión indica el comportamiento al desgaste del recubrimiento.

En esta investigación se analizó la fuerza de enlace de la adhesión/cohesión para recubrimientos gruesos proyectados por proyección de plasma atmosférico, usando la prueba de rayado transversal, acorde con la norma ISO/WD 27307 y se comparó con la norma más común de ensayos de adherencia aplicada para proyecciones térmicas la, cual es la ASMT C 633. Ambos métodos pertenecen a las pruebas mecánicas en la cual la adhesión es determinada por la aplicación de fuerzas en el sistema recubrimiento/sustrato. Los materiales proyectados fueron: dos tipos de polvos en base de hierro (sulzer Metco 4052 y Metco 92F), polvos en base molibdeno (Metco 505) y carburos de tungsteno (Metco 34F). Los materiales usados como sustratos fueron dos aleaciones ferrosas Al-Si EN AISi10Mgy para los recubrimientos de molibdeno y carburos de tungsteno los sustratos fueron acero inoxidable (EN X15Cr13).

La prueba de adherencia transversal se hizo con el equipó CSM que tiene una aguja en diamante tipo Rockwell, el radio de la aguja es de $50\mu\text{m}$ y se usó una carga constante de 4N, mientras que la longitud fue de 0,7mm y la velocidad de la aguja fue de 1,4mm/min. Las probetas fueron embebidas en resina y fueron pulidas como probetas metalografías. Luego del ensayo, la geometría del triángulo formado es medida y se calcula el área proyectada, como muestra la Figura 1.11, que también lo reporta E. López y colaboradores en su investigación [41]. Se escogió la proyección de esta área como el factor más característico para la comparación. En la Tabla 1.10 se muestran los resultados obtenidos por esta prueba.

Tabla 1.10. Datos de los ensayos de la prueba de adherencia transversal [40]

Recubrimiento	Longitud del triángulo L_x (μm)	Ancho del triángulo $2L_y$ (μm)	Área proyectada $A_{cn} \times 10^{-3}$ (mm^2)	Tipo de falla
4052	71,00	177,46	6,32	Cohesiva
92F	51,03	117,48	3,00	Cohesiva
505	30,45	89,83	1,37	Cohesiva
34F	17,17	72,52	0,63	Cohesiva

Luego de caracterizar cuatro tipos diferentes de espesores y examinar los ensayos de adherencia se llegó a concluir que la dureza no es una buena propiedad para predecir las fuerzas de enlace de adhesión cohesión, usando los dos métodos para evaluar las mismas propiedades y las fuerzas de enlace de adhesión cohesión, donde se llega a diferentes tipos de falla para los mismos recubrimientos. Por último, la prueba de rayado es relativamente fácil y rápida y puede ser usada para indicar cual tipo de falla que está presente en la interface recubrimiento-sustrato.

Andreas Wank y colaboradores [42], realizaron una comparación entre la técnicas de galvanizado y recubrimientos de cromo por proyección térmica bajo diferentes condiciones tribológicas. En este estudio se aclara que existen pocas publicaciones sobre la comparación de resistencia al desgaste entre metales duros y recubrimientos duros de cromo, y se señala que los resultados y las condiciones tribológicas especiales de las pruebas realizadas están restringidos.

La investigación se enfoca sobre recubrimientos duros basados en HVOF y también por APS sobre sustratos de acero. Los recubrimientos por espray fueron producidos con pistola catódica Northwest Mettech Axial III y los polvos fueron alimentados de forma axial.

La resistencia contra el desgaste con abrasivo seco se estudió con un equipo de desgaste Taber de acuerdo con la norma ASTM F1978-00e1, para este ensayo las ruedas de abrasión usadas fueron de calibre H-22, con aglutinante a base de alúmina SiC ($d_{50, \text{SiC}}=165\mu\text{m}$, $R_a=40\mu\text{m}$,

Rz=200 μ m), la máxima carga fue de 10N y el espécimen gira a 60 rpm bajo las ruedas abrasivas. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente y a una humedad de entre 30% y 70%. El desgaste se caracteriza por gravimetría pesando las muestras después de 100, 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000 y 5.000 ciclos sucesivos. La prueba se para sí el recubrimiento es desprendido en su totalidad, y/o si la rueda de abrasión llega el mínimo diámetro permitido y en último caso en un máximo de 50,000 ciclos.

Para la prueba por desgaste oscilatorio fue usado un tribómetro SVT40, siendo la esferas usadas bolas de 100Cr6 endurecidas con 10 mm de diámetro y con una microdureza de 820 HV0.3, y bolas de alúmina con 9 mm de diámetro y una microdureza 1.310 HV0.3. Los recubiertos oscilaron con una frecuencia de 20 Hz, con 1 mm de amplitud el test duro, una hora y 7200 ciclos. El desgaste se caracteriza por mediciones perfilométricas de las huellas del desgaste con un perfilometro Hommeltester T400. Además, de determinar el desgaste de los recubrimientos, se determinó simultáneamente el desgaste de las esferas. El mecanismo de desgaste en este ensayo puede ser adhesivo y fatiga.

En el ensayo abrasivo “Taber” el mecanismo de desgaste es abrasión a dos cuerpos y muestra dos diferentes características de pérdida de masa. Para algunos recubrimientos hay una tasa constante de desgaste durante el procedimiento de ensayo, por lo tanto, el ritmo de desgaste es relativamente alto. En contraste para recubrimientos metálicos más duros aumentó la tasa de desgaste al principio seguido por la pérdida de peso lineal, pero incluso al comienzo de las pruebas la tasa de desgaste es menor en comparación con los recubrimientos que muestran la tasa de desgaste constante durante toda la prueba. Para algunos recubrimientos la pérdida de peso durante la prueba prolongada es extremadamente baja.

Para terminar, al comparar los recubrimientos de electro plata con los recubrimientos proyectados de cromo endurecido el comportamiento al desgaste da fuertes diferencias en los resultados, dependiendo de las condiciones tribológicas de los ensayos Taber y oscilatorio. En conclusión los recubrimientos de metal duro producidos con polvos ultra finos muestran un alto potencial para la sustitución económica de recubrimientos electrolíticos de cromo duro en caso de aplicaciones donde se presenten desgastes oscilantes. Sin embargo, para el desgaste abrasivo seco estos recubrimientos mostraron bajo rendimiento.

S.F. Wayne y S. Sarnpath [43], investigaron las propiedades tribológicas de los recubrimientos de “cermet” WC-Co. Estos “cermet” combinan las fases duras y quebradizas WC y la ductilidad

del Co en diversas proporciones y tamaños de grano para producir materiales con una amplia gama de propiedades físicas. La microestructura de los recubrimientos WC-Co es extraña y depende de la característica de los polvos y condiciones del proceso. A su vez, las condiciones medioambientales afectaron el grado de descarburación, el grado de fusión, y por lo tanto las características microestructurales del recubrimiento y su rendimiento. Muchas investigaciones atribuyen la variación de las propiedades físicas de las proyecciones térmicas de WC-Co a la descarburación de WC a través de los procesos de oxidación.

Tomando un fragmento de esta investigación ubican, un estudio hecho por Rangaswam y Herman [44], donde estudiaron las propiedades de estos recubrimientos con ensayos erosión con 45° y 90° de ángulo de implementación. Se descubrió la importancia de la microestructura para determinar las propiedades de desgaste de las proyecciones térmicas de recubrimientos de WC-Co. Estos autores identificaron que el tamaño del grano del WC, la distancia media recorrida del cobalto, la porosidad y el contenido del carbón, como importantes parámetros microestructurales que influyen en las propiedades físicas y en el desempeño de los recubrimientos de WC-Co. Además, demostraron que en el caso de recubrimientos proyectados mediante proyección térmica por plasma, tienen un mayor contenido de carbono, baja la distancia media recorrida, y los recubrimientos densos ofrecen una resistencia superior a la abrasión y partículas erosivas.

Siguiendo con la investigación de S.F. Wayne y S. Sarnpath [43], varios estudios examinan la relación entre las características de la materia prima de los polvos, condiciones de los procesos, y resistencia al desgaste. Paralelamente, el ensayo de desgaste abrasivo fue llevado a cabo utilizando una máquina con un disco que se cubrió con una placa de diamante con un resina de 30 μm . Las condiciones del ensayo fueron usar la superficie de un bloque cuadrado de 1,25 por 1,25, con una carga de 1 kg por un total de 5 minutos.

Los resultados del ensayo abrasivo mostraron que los materiales sinterizados presentan la mayor resistencia a la abrasión, algo más bajos en comparación con recubrimientos HVOF. El mecanismo de desgaste evidenciado fue la eliminación de material por fractura y/o flujo plástico asociado con penetración superficial y la acción de partículas duras. Los recubrimientos de spray de plasma (APS y VPS) muestran una resistencia significativamente menor a la abrasión. Llama la atención la similitud en el rendimiento de desgaste de WC-Co 12WT% y el WC-17% de CO en peso de los revestimientos a la luz de las diferencias microestructurales.

Para terminar, los recubrimientos con una estructura porosa provocan una mala adherencia de los recubrimientos “splat”, que a su vez, disminuye la dureza y la tenacidad a la fractura.

En una investigación similar, H. Liao y colaboradores [45] estudiaron la resistencia al desgaste abrasivo de recubrimientos hechos por proyección térmica de WC-Co “cermet”. Fueron estudiados como función del proceso de proyección y el tamaño de las partículas abrasivas. Las observaciones de las superficies usadas y el análisis XRD permitieron la ilustración de la relación entre la transformación microestructural. Los recubrimientos fueron hechos con varios procesos de proyección: APS, alta velocidad oxígeno combustible o HVOF (por siglas en inglés, High Velocity Oxide Fuel) y VPS. La prueba al desgaste abrasivo fue llevada a cabo bajo la norma ASTM B 611-85[46].

Para la resistencia al desgaste es claro que la dureza y la cohesión de los materiales son muy importantes, especialmente para el “cermet” como WC/Co. En estos materiales duros las partículas de WC aumentan la dureza medida y la matriz de cobalto actúa como un aglutinante que une las partículas de carburo e incrementa la tenacidad. En este orden de ideas, para incrementar la resistencia a la abrasión de los materiales es muy importante incrementar la cohesión entre las partículas de carburo y la matriz de cobalto; esta cohesión interna está relacionada con la amorficidad o con la interacción de fases nanocristalinas, en la interface de los recubrimientos entre la matriz y los carburos.

En los resultados obtenidos para los ensayos abrasivos aparece que las partículas abrasivas pequeñas son mejores recubrimientos, resistente al desgaste abrasivo sea cual sea su microestructura, pero cuando el tamaño de grano de los abrasivos es mayor que las partículas de carburo de tungsteno, la función del proceso de recubrimiento con las condiciones de la estructura recubierta se enfatiza y el proceso HVOF da las mejores resistencias a la abrasión. Los esfuerzos residuales también tienen una influencia en la resistencia al desgaste abrasivo porque ellos interactúan con las solicitudes mecánicas del recubrimiento, los esfuerzos a tensión son desfavorables para la resistencia a la abrasión. Controles específicos de las condiciones de proyección mostraron reducciones significantes de los esfuerzos residuales y así un incremento en la resistencia al desgaste.

En otro estudio, realizado en la Universidad de Barcelona por J.M. Guilemany y colaboradores [47], se llevó a cabo una investigación donde se proyectaron tres mezclas mecánicas de proporciones 80/20, 60/40, 40/60 en volumen de WC-12Co (Metco 72-FNS) y NiCrBSi (Amdry

4724), respectivamente. La nomenclatura es la siguiente: W2(20% NiCrBSi), W4 (40% NiCrBSi) y W6 (60% NiCrBSi). Los ensayos de desgaste abrasivo se han llevado a cabo utilizando un equipo de abrasión a tres cuerpo con rueda de caucho y usando arena como medio abrasivo bajo la norma ASTM G65-91 con una carga de 50N, utilizando corindón de grado 32 a un flujo de $32 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. La figura 1.10 muestra los valores de velocidad de desgaste abrasivo obtenidos mediante el ensayo. La velocidad del desgaste se expresa en $\text{mm}^3\cdot(\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{min})^{-1}$ de recubrimiento perdido por carga aplicada, metro recorrido y minuto de ensayo. En los sistemas WX, un aumento en la proporción de WC-12Co significa una disminución de la velocidad de desgaste. La resistencia al desgaste abrasivo de los sistemas WX es siempre menor que la resistencia de los recubrimientos de WC-12Co, aunque para el sistema W2 es similar. La resistencia al desgaste abrasivo del NiCrBSi es tan pequeña que se alcanza el acero del sustrato antes de que se finalice el ensayo.

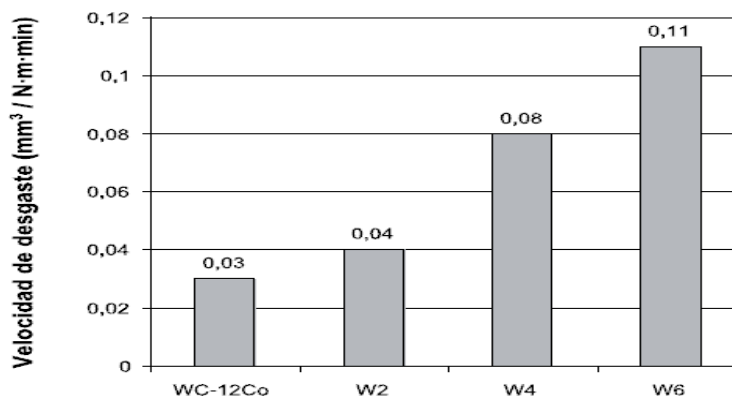


Figura 1.10. Velocidad de desgaste abrasivo mediante ensayo abrasión de rueda seca. [47]

Como conclusiones se llegó a: la adherencia entre sustrato y recubrimiento es excelente. El anclaje es puramente mecánico ya que no se observa por MEB o por EDS difusión entre las fases presentes o entre el recubrimiento y el sustrato. En todos los casos la microestructura es compacta con un nivel de porosidad inferior al 2 %. La fase W₂C se crea durante el proceso de proyección. El NiCrBSi no sufre ninguna alteración composicional durante la proyección. La fase CrB se ha detectado en el material de inicio. En todos los sistemas WX, se produce un aumento de la microdureza entre el 15 y el 37 % respecto a los materiales de inicio debido a procesos de endurecimiento de la matriz por impacto. En los sistemas WX, un aumento en la proporción de WC-12Co significa un aumento a la resistencia al desgaste abrasivo. Un mayor contenido en WC-12Co en los sistemas aumenta la resistencia al desgaste por fricción. La profundidad de la

huella aumenta con el volumen de NiCrBSi, así como el coeficiente de fricción, sobre todo al pasar de un 20% de NiCrBSi.

Giovanni Bolelli y colaboradores [48] investigaron el comportamiento al desgaste de recubrimientos cerámicos (Al_2O_3 , Al_2O_3 -12% TiO_2 , Cr_2O_3) proyectados por termal spray. Los ensayos de desgaste fueron llevados a cabo con “pin-on-disc” y los de abrasión por el ensayo de rueda de acero de arena seca. Esta prueba es una versión modificada de ASTM G-65, con las diferencias principales que consisten en el uso de la rueda de acero en lugar de una rueda de goma y de corindón en lugar de arena. La microestructura y características micro-mecánicas (microdureza, fractura y tenacidad) han sido correlacionadas, además de ser comparadas con en chapados bien conocidos (Cr galvanoplastia y Ni electrolítico) y rociados “cermet” por HVOF (WC-17% Co y WC-10% Co-4% de Cr). Las cerámicas de spray de plasma son duras, pero frágiles. La abrasión de las partículas secas se produce a través del despegue de “splats”. El recubrimiento más duro (Al_2O_3) muestra la mayor resistencia al desgaste, que de hecho supera el “cermet” rociado por HVOF y galvanización Cr, cuando un número bajo de revoluciones de la rueda se consideran.

En este estudio, enfatizan en describir que los recubrimientos depositado por HVOF, presentan mejor adherencia y menor desgaste, pero se aclara que la proyección por HVOF es limitada debido a que la preparación de los polvos es complicada y bastante costosa. Además, la proyección de películas de óxido de cerámicas están bajo investigación y no son ampliamente usadas aún. Porque son demasiado costosas y pueden ser depositados solo con pocas pistolas comerciales. Teniendo en mente esto, la proyección térmica por plasma es la técnica más ampliamente usada para la producción de recubrimientos cerámicos como Cr_2O_3 , Al_2O_3 , siendo más porosos y quebradizos que los proyectados por HVOF. Por lo tanto, un estudio a fondo y minucioso de la resistencia al desgaste de los recubrimientos depositados por proyección térmica, debe involucrar proyección por plasma de cerámicas, porque puede representar una alternativa económica de la técnica HVOF, en algunas aplicaciones industriales. Sin embargo, existen pocos trabajos que comparan las características de otros recubrimientos rociados térmicamente, como para los otros recubrimientos resistentes al desgaste industrialmente generalizados, tales como la galvanoplastia de cromo duro y níquel. Todo esto también lo reportan otras investigaciones [31, 32, 33].

Los resultados de la prueba de desgaste por rueda de arena seca, evidenció que para los revestimientos cerámicos la tasa de desgaste permanece bastante constante,

independientemente del número de revoluciones del disco, mientras que para los revestimientos de cromo duro y “cermet” rociados por HVOF hay una clara tendencia decreciente, que es el más destacado. Un análisis de las huellas dejadas por la prueba de desgaste indica que los recubrimientos de cerámica depositados por plasma (en particular, Al_2O_3 y Cr_2O_3), debido a su alta dureza, presentan un mecanismo de desgaste de fractura por fragilidad. Las grietas generadas en su mayoría se propagan a través de las fronteras del “splat”, que se comportan como el eslabón más débil en el material. No se evidenció deformación plástica ni desgaste por microvirutamiento y microarado.

En cuanto a la prueba de “pin-on-disc” al comienzo de la prueba los esfuerzos hercianos y de presión son los que predominan, pero luego de un instante, la deformación del balín aumenta el área de contacto y por ende disminuye la presión. Pero lo más importante es que las máximas tensiones de corte siempre se producen dentro del revestimiento sin ninguna participación significativa de la interface sustrato -recubrimiento. La acumulación de material se presenta en todas las pruebas cuando se usa el balín de 100Cr6. El revestimiento de Cr_2O_3 causa menos desgaste con el balín de acero y presenta coeficientes de fricción menores. Los residuos son una tribopelícula de los recubrimientos erosionados con el material del balín removido por desgaste adhesivo.

Las conclusiones más relevantes fueron que los revestimientos cerámicos de Cr_2O_3 rociados por plasma son los más duros y son anisotrópicos, debido a la baja cohesión inter laminar. Por otro lado el recubrimiento de Al_2O_3 -13% TiO_2 es el más isótropo, pero también el menos duro y de menor duración, debido a la formación de una fase de óxido de alúmina de titanio cristalino que favorece la adhesión inter “splat”, pero resulta ser muy frágil. En tanto los recubrimientos de WC-17%Co y WC-10%Co-4%Cr también son anisotrópicos, pero, gracias a una matriz de metal dúctil y para una microestructura compuesta, son más fuertes que por proyección por plasma.

Los datos actuales son una buena base para la construcción de mapas de desgaste de recubrimientos rociados térmicamente, en particular para el plasma Cr_2O_3 , que es de gran interés práctico debido a su resistencia al desgaste. Estos mapas de desgaste serían muy útiles en vista que cada vez existen más aplicaciones en muchos campos industriales donde las técnicas tradicionales están siendo empleadas. En particular, es de notar que en todos los casos considerados aquí, el revestimiento de óxido de cromo está en el régimen de desgaste suave o ultra-suave. Sin embargo, esto depende del hecho de que este recubrimiento, en todos los casos, ha sido capaz de formar una tribopelícula compacta por deformación plástica. Desde que la

tribopelícula es totalmente de cerámica (por lo tanto, intrínsecamente frágil), una vez que una presión de contacto crítico se ha excedido, un desprendimiento de la tribopelícula comienza y, en consecuencia, la transición de desgaste leve a severo probable se produzca.

Nancy Quaranta y colaboradores [49] en su estudio relata cómo las capas sucesivas se unen entre sí al menos de una forma mecánica. Las reacciones químicas entre partículas, el tamaño de las mismas (que va a influir en la transferencia de calor al sustrato), así como la forma de la pieza, la velocidad relativa de la pistola con relación a la pieza, el ángulo de incidencia de las partículas, la distancia de proyección, etc., son algunos de los factores que influyen en la calidad del recubrimiento. El sustrato usado fue aluminio y los recubrimientos fueron Metco 10102 (95%Al₂O₃, 2,5%TiO₂ y 2.5%SiO₂) y óxido de titanio Metco 1015F. Las condiciones del recubriendo fueron: pistola Metco a temperatura de 3000°C, distancia 30 cm, velocidad de pasada 3,5cm/s y cuatro pasadas. La caracterización por desgaste fue por deslizamiento sin lubricación con una banda abrasiva con grano 100. Las conclusiones más relevantes fueron que la micro dureza superficial mejora la resistencia a la abrasión del sustrato metálico.

Capítulo 2

2. Marco teórico

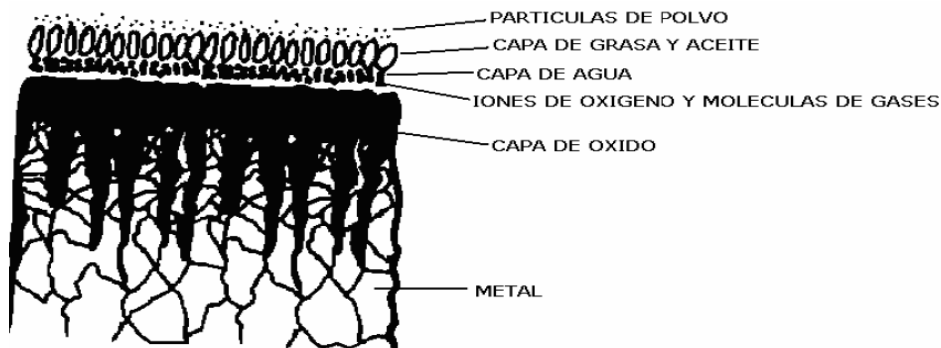
Esta parte del trabajo se dividirá en tres secciones: la primera parte tratará sobre la preparación de los sustratos para el rociado térmico, para la generación de la rugosidad de la superficie, esto se conoce como tratamientos pre-proyección. A continuación se mencionaran las técnicas de proyección térmica, entre las que están: HVOF, proyección por llama, por arco entre otras. Y por último se hablará de las técnicas de caracterización usadas y los ensayos mecánicos hechos en esta investigación.

2.1 Preparación del sustrato para la proyección térmica y generación de la rugosidad

2.1.1 Limpieza

Antes de comenzar de hablar de los diferentes tipos y modos de proyección térmica se habla de la preparación de los sustratos, debido a que sin una adecuada preparación no sería posible que existiera una buena adherencia entre la película y el sustrato.

Lo primero que se debe hacer es una limpieza de la superficie del sustrato (material al cual se le deposita el recubrimiento), esto puede ser hecho con solventes orgánicos, alcohol metílico, o acetonas. Agua caliente bajo presión o vapor desengrasante es otra posibilidad, que se usa para piezas grandes [50], de esta forma se busca que la superficie esté libre de humedad, óxido, grasa, aceites y/o pintura. Las superficies metálicas expuestas al aire atmosférico solo pueden existir por un periodo de tiempo muy corto, fracción de minutos, debido a que inmediatamente después de su limpieza, la superficie metálica expuesta al aire atmosférico adquiere instantáneamente una película de óxido sobre la cual se generan impurezas. Este conjunto de capas constituidas es lo que se denomina —superficie real, con esto en mente se tiene que el grado de limpieza de la superficie sea mantenido hasta la aspersion o la generación de la rugosidad, por lo tanto la superficie debe ser protegida contra contaminaciones durante el transporte, almacenamiento y por el mal manejo que se le pueda dar, para evitar la re-contaminación de la superficie [51]. Una superficie real es mostrada en la Figura 2.1.



.Figura 2.1. Superficie metálica real con capas de contaminación [51]

Los procesos utilizados para la limpieza de la pieza de la superficie pueden ser divididos en tres categorías, pudiendo ser empleados aisladamente o en conjunto:

- Limpieza manual
- Limpieza química
- Limpieza con abrasivos

2.1.1.1 Limpieza química

La limpieza química puede ser subdividida en tres categorías:

- Detergentes (o limpieza alcalina): Es uno de los medios más efectivos para la remoción de grasa, aceites, polvo y partículas de metal sueltas en la superficie. La selección del reactivo químico a ser utilizado depende de la naturaleza de los contaminantes y de las condiciones superficiales. La composición y la naturaleza de los compuestos de limpieza alcalina varían de acuerdo con el material. Estas soluciones alcalinas son formadas por fosfatos, carbonatos, hidróxidos y silicatos.
- Desengrasamiento: La remoción de impurezas, por medio de disolventes en caliente es eficiente cuando son aceites o grasas con un grado de contaminación leve. Aunque este método es relativamente de alto costo, además deja siempre residuos después de la evaporación y muchos de estos disolventes son inflamables.
- Decapado ácido: Es una herramienta poderosa en la remoción de la capa de óxido, hidróxidos y sulfatos, siendo responsable por el espesor final de estas capas. El ideal es que el reactivo remueva la capa de óxido sin atacar la superficie a ser recubierta. El

decapado debe ser preferentemente realizado inmediatamente después del desengrase. La principal objeción a este tipo de tratamiento es la aparición de corrosión después del decapado siendo necesario que la superficie pase por una operación de pasivación para neutralizar el efecto del baño ácido, seguida de un secado con aire caliente.

2.1.1.2 Limpieza manual

La limpieza manual se hace solo cuando el material que cubre el sustrato es fácil de remover con el uso de paños o lijas finas. Luego de la limpieza se procede con la preparación de la rugosidad superficial que puede ser por diversos métodos.

2.1.2 Preparación de la rugosidad superficial de los sustratos

2.1.2.1 Limpieza con abrasivos o mecánica

El proceso de preparación de la rugosidad superficial se basa en el principio de abrasión, donde es posible la remoción de capas orgánicas o inorgánicas de la superficie, y como se hace a través de la acción mecánica de un material de mayor dureza, la superficie del sustrato sufre un cambio en su rugosidad generando las zonas donde se anclaran los recubrimientos. La generación de la rugosidad se puede hacer por diferentes métodos pero los más ampliamente usados son por chorro abrasivo usando arena, alúmina o balines de acero como abrasivo, mecanizado (torneado, fresado), y por discos abrasivos.

2.1.2.1.1 Preparación superficial por chorro abrasivo

El proceso de generación de la rugosidad superficial por chorro abrasivo es basado en el mecanismo de abrasión, donde partículas de material duro, tales como arena mojada o seca, balines de acero, limaduras o granalla de hierro, alúmina e incluso cascaras de nueces son impactadas sobre la superficie, a través de aire comprimido.

Este es el método con mayor uso en la preparación de superficies para proyección térmica como lo relata Robert C [52], y como se mencionó en los antecedentes, debido a que se generan superficies de anclaje para los recubrimientos. Los medios de abrasión más usados son óxidos de alúmina y limaduras de hierro endurecido en forma de balín. Sin embargo, arena seca o húmeda, balines de acero y carburo de silicio también se utilizan en algunas situaciones. La arena se utiliza comúnmente en las grandes estructuras exteriores, tales como puentes, torres y tuberías en los que la recuperación del material abrasivo no es práctica. Los balines de acero

usados comercialmente tienen una dureza de 65 HRC, y se utiliza en la preparación de algunos aceros más blandos. El carburo de silicio se utiliza para algunas aplicaciones especiales (por ejemplo, para sustratos muy duros o para minimizar la contaminación), pero es relativamente caro, se descompone rápidamente, y tiende a incrustarse en los sustratos blandos.

Las desventajas del proceso de granallado es que necesita equipos costosos, principalmente cuando se trata de piezas grandes. No se puede usar el mismo medio abrasivo para todos los sustratos, especialmente cuando son blandos como aluminio, cobre, aleaciones de magnesio o zinc, entre otros, porque pueden generar incrustaciones, para estos sustratos se recomiendan presiones de aire más bajas para minimizar las incrustaciones. Paralelamente, la alúmina, la arena de sílice y el carburo de silicio pueden inhibir la unión de algunos de estos recubrimientos por la compatibilidad química en el sistema recubrimiento-superficie, así que este factor debe ser considerado. Dependiendo del tamaño de la pieza y del material, el chorro abrasivo puede provocar distorsiones o cambios dimensionales, por lo tanto para estos problemas y para evitar la contaminación de la superficie por los abrasivos, estos deben ser seleccionados de acuerdo con el tipo, el tamaño y el material del sustrato.

Los rangos de tamaño de grano son de -10 / +30 malla, -14 / +40 malla, y de -30 / +80 malla. La rugosidad superficial es principalmente el resultado de tamaño de las partículas de granos, por lo que la selección del tamaño de grano se determina, en parte, por la rugosidad requerida para una unión adecuada y puede estar limitado por el espesor de recubrimiento. En la Tabla 2.1, se dan recomendaciones generales para la selección del tamaño de grano. La rugosidad de la superficie también se puede variar ligeramente por la presión de aire. Este factor debe ser considerado de forma individual para cada combinación de tamaño de grano, el tipo y material de sustrato. Las presiones de aire del chorro de arena varían desde 210 hasta 620 kPa con una distancias de entre 50 a 150 mm de trabajo, las aberturas de la boquilla son generalmente de 6 a 10 mm de diámetro, el ángulo del chorro de arena con respecto al sustrato debe ser de unos 90°. El granallado excesivo debe evitarse para reducir al mínimo la inclusión de grano en la superficie.

Tabla 2.1. Recomendaciones de los tamaños de grano para la preparación de superficies para recubrimientos hechos por proyección térmica.

[52]

Rugosidad	Tamaño del grano (malla)	Tamiz de apertura (mm)	Aplicaciones
Gruesa	-10/+30	2,007/0,610	Para recubrimientos superiores a 0,25 mm (0,010 pulgadas) y mejor adherencia
Media	-14/+40	1,422/0,432	Para la adherencia justa y acabados más suaves de los recubrimientos de menos de 0,25 mm (0,010 pulg) de espesor
Fina	-30/+80	0,610/0,175	Para acabados más suaves sobre recubrimientos de menos de 0,25 mm (0,010 pulg) de espesor para ser utilizado

2.1.2.1.2 Roscado basto

Este método generalmente es empleado en superficies cilíndricas, permitiendo de igual modo mejorar la adherencia de la superficie mediante una rápida pasada con una herramienta de corte como se muestra en la Figura 2.2. Normalmente con un avance configurado en 0,7 mm por revolución y hasta una profundidad de corte de 0,35mm, se obtiene una superficie debidamente roscada. Aunque no es recomendable para recubrimientos de menos de 0,5 mm de espesor.

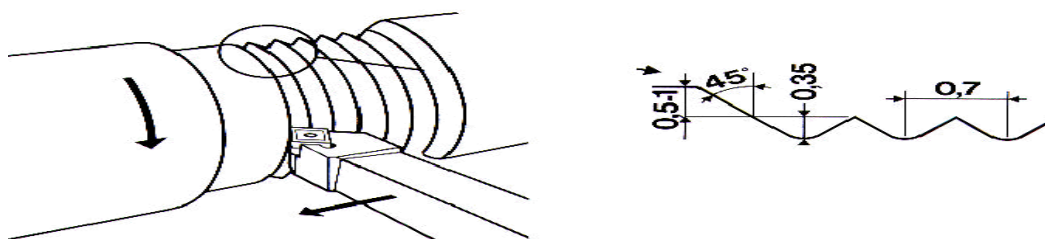


Figura 2.2. Método de roscado para la preparación de superficies cilíndricas [53].

2.1.2.1.3 Preparación superficial por disco abrasivo

La preparación superficial por disco abrasivo se hace mediante una pulidora portátil que funciona con energía eléctrica o presión de aire, en la cual se monta un disco abrasivo recubierto con

Al_2O_3 con un tamaño de grano de 80 a 120. Por este método las probetas pueden generar un sobrecalentamiento por eso es importante que si la pieza es pequeña no demorarse en la pasada de la pulidora, si se requiere de varias pasadas lo mejor es enfriarla sumergiéndola en un baño o con un trapo húmedo. Además, como el operario es el que regula la velocidad de las pasadas, las rugosidades obtenidas por este método tienen una mayor variación que en los demás métodos. Su gran ventaja es que es portátil, no necesita de equipos costosos, ni de operarios calificados y además puede usarse al aire libre porque no genera contaminación y los discos son económicos y fáciles de adquirir.

2.1.3 Formas del sustrato

Por otro lado hay que tener en cuenta donde los recubrimientos van a estar expuestos a baja adherencia, por lo general esto ocurre en las partes donde el sustrato presenta los vórtices o aristas vivas, debido a este cambio de geometría en estas partes del sustrato no se genera una buena adherencia, para evitar este inconveniente se debe hacer vértices ya sea en radio o en ángulo de estas partes. En la figura 2.3 se muestra como deben quedar las formas biseladas.

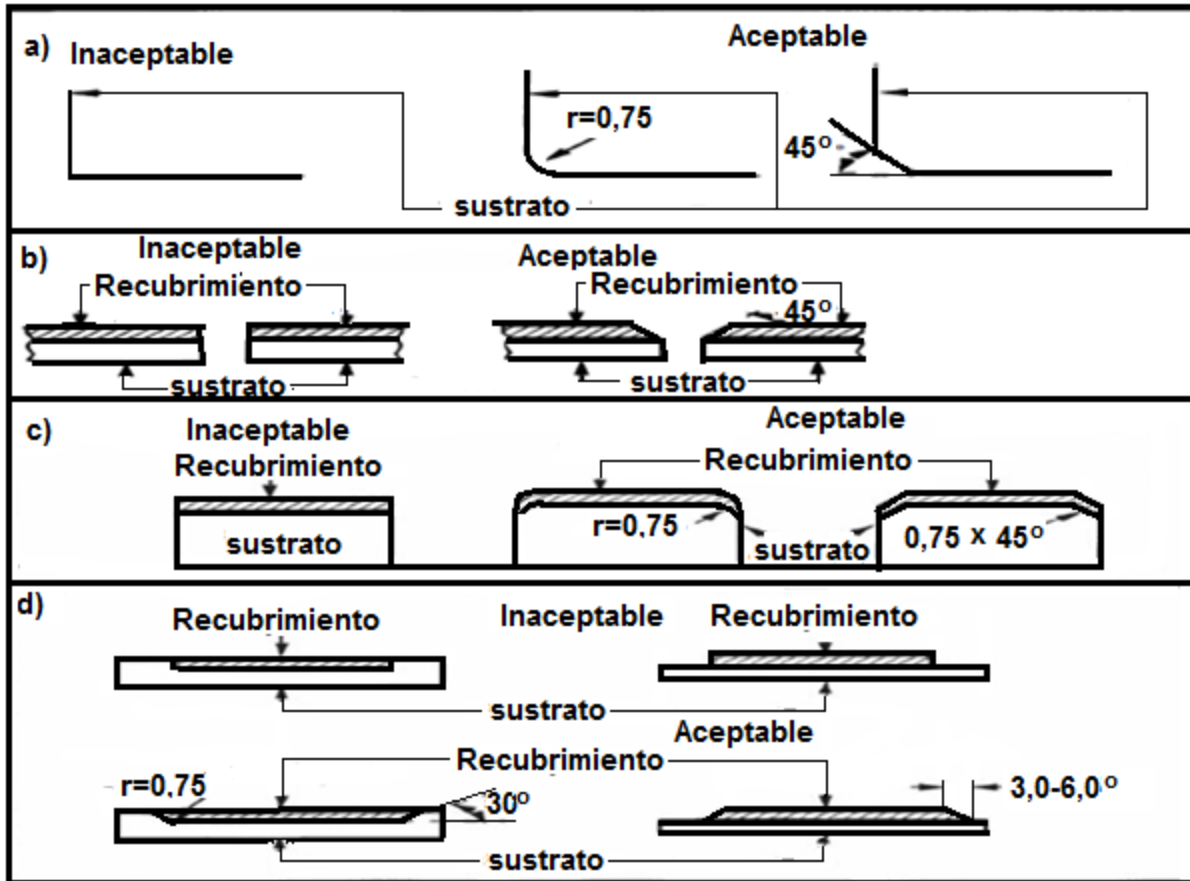


Figura 2.3. Ejemplos de algunas geometrías de sustratos aceptables e inaceptables aplicable a la pulverización térmica [50]

2.2 Técnicas de Proyección Térmica

2.2.1 Evolución a través del tiempo

La invención del primer proceso de pulverización térmica se atribuye generalmente a MU Schoop de Suiza en 1911, y ahora se conoce como proyección a la llama. Otros grandes procesos de proyección térmica incluyen pulverización, deposición de detonación de las pistolas (inventado por Poorman RM, Sargent HB, y H. Lamprea y patentado en 1955), spray de plasma (inventado por Gage RM, Néstor OH, y Yenni DM y patentado en 1962) y oxicorte de alta velocidad (inventado por GH Smith, Pelton JF, y Eschenbach RC y patentado en 1958). Una variante de la pulverización de plasma utiliza un arco transferido para calentar la superficie que está recubierta. Se considera por algunos como un proceso de soldadura similar a revestimientos duros en lugar de un verdadero proceso de proyección térmica, porque la superficie del sustrato se vuelve momentáneamente fundida, inmediatamente debajo de la antorcha [52].

La proyección por arco eléctrico también fue patentada por Schoop alrededor de 1908, lo que posibilitó más metales fuesen proyectados. La metalización por arco de alambre con acero, acero inoxidable, y zinc, avanzó a través de mejoras en los equipos y en el control de los procesos. También por la aplicación de zinc como un recubrimiento protector, principalmente para prevenir corrosión en estructuras. Así nació la industria de la metalización [54]. Una expansión significativa de la tecnología no ocurrió sino hasta después de la Segunda Guerra Mundial, cuando la proyección térmica de polvo y plasma fueron desarrolladas e introducidas en el mercado. Muchas mejoras en estos procesos se han hecho desde entonces, pero los principios básicos operativos permanecen invariables. Los polvos son ahora suministrados más directamente dentro de la llama de artefactos de combustión, los cuales han sido modificados para generar chorros de mayor velocidad. A su vez, los materiales de la materia prima han mejorado significativamente, al punto donde son actualmente diseñados a la medida del proceso [21].

2.2.2 Descripción de los procesos

Se llama proyección térmica al grupo de procesos para aplicar recubrimientos en forma de rocío o gotas fundidas o semifundidas tanto metálicas como no metálicas, finamente divididas, sobre un sustrato que también puede ser metálico o no con el fin de producir un recubrimiento [55]. Los procesos de proyección térmica depositan materiales finamente divididos, ya sean metálicos o no metálicos sobre las superficies de los sustratos, generalmente de naturaleza metálica. Los materiales que se depositan son alimentados en forma de polvos, alambres, alambres tubulares y barras cerámicas además son calentados a un estado plástico o fundido, ya sea por procesos de combustión o por arco eléctrico. Las velocidades de dispersión de las gotas están en el rango de 50 a >1000 m/s. Las altas temperaturas y velocidades de las partículas rociadas hacen que se deformen en el impacto sobre la superficie, produciendo capas delgadas o láminas, que se conocen con el nombre de “splats”, las cuales conforman y se adhieren al sustrato. Por lo general el tamaño de los “splats” es de entre 1 a $20 \mu\text{m}$, y cada gota enfría a un ritmo alto $>10^6$ K/s, para los metales y una formación uniforme. De aquí se desprende, que finos granos forman una capa policristalina depositada [56]. En la Figura 2.4 se muestra un esquema general de un proceso de consolidación de polvos a través de la proyección térmica.

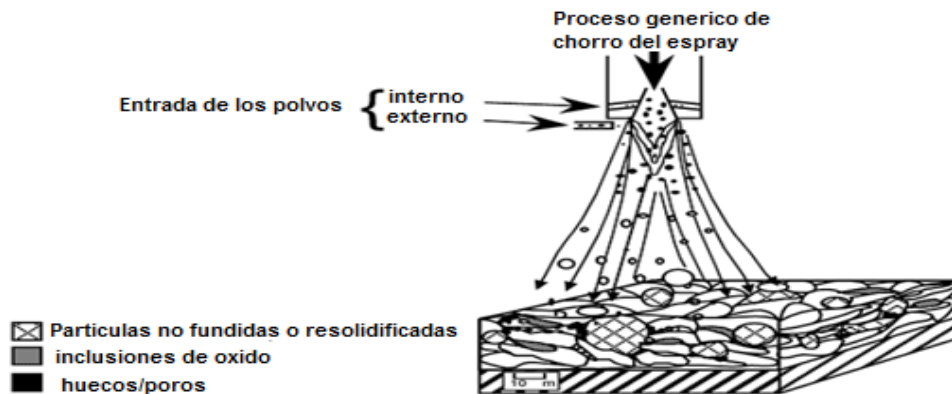


Figura 2.4. Representación esquemática de un proceso típico de consolidación térmica de pulverización de polvo [56]

Los depósitos proyectados usualmente contienen algún grado de porosidad, típicamente entre 0 y ~10%, algunas partículas no fundidas o parcialmente fundidas, — “splat” totalmente fundidos y deformados, fases meta-estables, y oxidación por aire incrustado. Las llamas de los procesos de proyección térmica son caracterizadas por grandes gradientes tanto de temperatura como de velocidad. La materia prima está por lo general en forma de polvo con una distribución de tamaños de partícula. Cuando estos materiales en polvo son alimentados a la antorcha, porciones de la distribución de polvo toman caminos preferenciales de acuerdo a su inercia. Como resultado algunas partículas pueden estar completamente sin fundir y pueden crear porosidades o quedar atrapadas, “como no fundidas”, en el recubrimiento. Debido a la gran variedad de aplicaciones que presenta los procesos de proyección térmica en los que se cuentan: protección contra la corrosión, desgaste, restauración dimensional, barreras térmicas, conductores térmicos, conductores eléctricos para campos electromagnéticos, mejorar o retardarla redición. Esto nos da una idea que son usados virtualmente en toda la industria, incluida la industria aéreo-espacial, implementos de agricultura, automotriz, metales primarios, minería, papelería, producción de gas y aceite, química, y plástico biomédicos [39].

Con esto en mente, se ve que existe una variedad de procesos de proyección térmica que se estudian en el siguiente capítulo.

2.2.3 Procesos y Técnicas de Proyección Térmica

Para hacer una proyección térmica hay que considerar varios factores para seleccionar el método adecuado y estos son [57]:

- Tener en cuenta el material de recubrimiento
- Los requerimientos de recubrimiento
- Economía
- Tamaño de la pieza
- Si es en sitio o se puede trastear la pieza

Debido a estos factores se existen diversos métodos de proyección térmica, pero como común denominador se establece que todos los métodos de proyección térmica usan energía eléctrica o química para calentar materiales de alimentación e inyectados en chorros de gas caliente para crear una corriente de gotas fundidas que se aceleran y posteriormente se dirige hacia los sustratos. En la Figura 2.5 y en la Tabla 2.2, se muestran cómo los diversos procesos térmicos de pulverización se pueden dividir de acuerdo con la fuente de energía (combustión contra eléctrica), la forma de alimentación de material (en polvo o sólido), y condiciones ambientales (aire, de baja presión [vacío], gas inerte, etc.). Los métodos de proyección térmica son típicamente divididos en tres grandes categorías [52-58]:

- Combustión proyección (flama-polvos/alambres/varillas, HVOF)
- Arco de alambre o arco de pulverización (aire o gas inerte)
- Plasma (directo corriente de aire vacío, inerte o spray de plasma atmosférico, inducción RF)

Las propiedades de los recubrimientos son directamente dependientes de la combinación de la energía térmica y cinética.

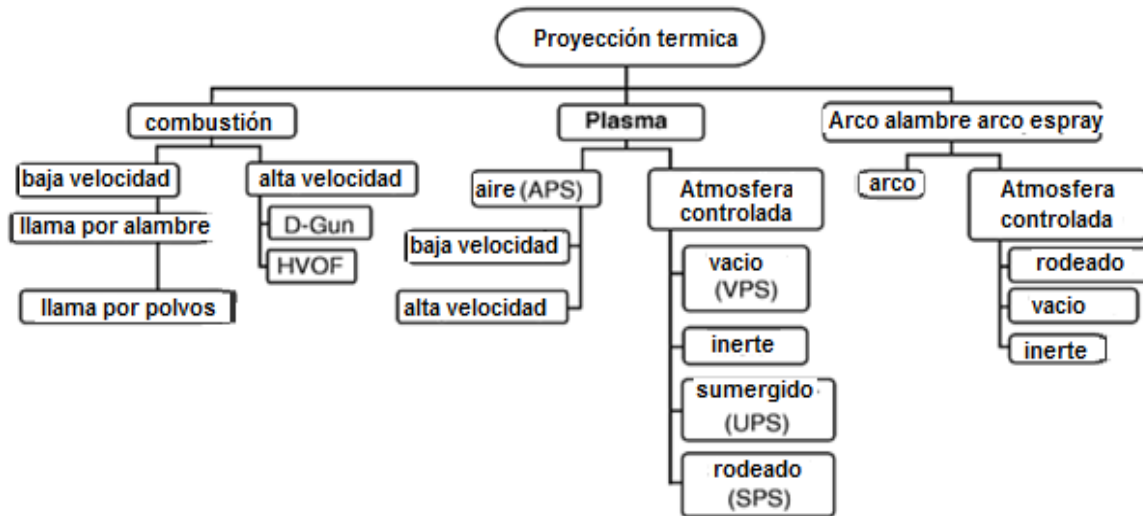


Figura 2.5. Tipos generales de procesos de proyección [56]

Tabla 2.2. Métodos de generación de procesos de proyección [59]

Energía de entrada por gas	Variación	Técnica de proyección
Descarga eléctrica	Arco DC	AS, APS, VPS
	Arco pulsado	
	HF descarga lumínica	RF, Plasma espray
Combustión	Explosión	HVOF, FS
	Continua	D-gun
Descompresión de gas		CGSM

2.2.3.1 Calentamiento por combustión

Este grupo puede ser subdividido en: combustión por llama y detonación. La combustión por llama puede ser subdividida en combustión por llama convencional y oxi-combustible de alta velocidad (HVOF). Se explicará la combustión por llama que fue la empleada en la investigación.

2.2.3.1.1 Combustión por llama

Este método usa la energía química de combustión de un gas combustible con oxígeno como fuente de calentamiento para fundir el material del recubrimiento. Estos materiales pueden ser metálicos y no metálicos, y con puntos de fusión menores a 2000 °C. En la Figura 2.6 se puede observar un esquema que ilustra el uso de alambres, varillas y polvos como material de alimentación. La entrada del gas es axial, el polvo puede ser introducido axialmente o radialmente en la antorcha, los alambres o varillas pueden ser usados en vez de polvos. Las partículas de material son fundidas en la llama y aceleradas en dirección al sustrato. La relación de la mezcla

oxígeno-combustible puede variar resultando en una atmósfera carburante u oxidante. La temperatura de la llama variaría de 2700 a 3100°C y la velocidad entre 80 a 100 m/s. Este proceso produce recubrimientos porosos y con limitaciones de adherencia, a cambio de ello, es el equipo más barato [60].

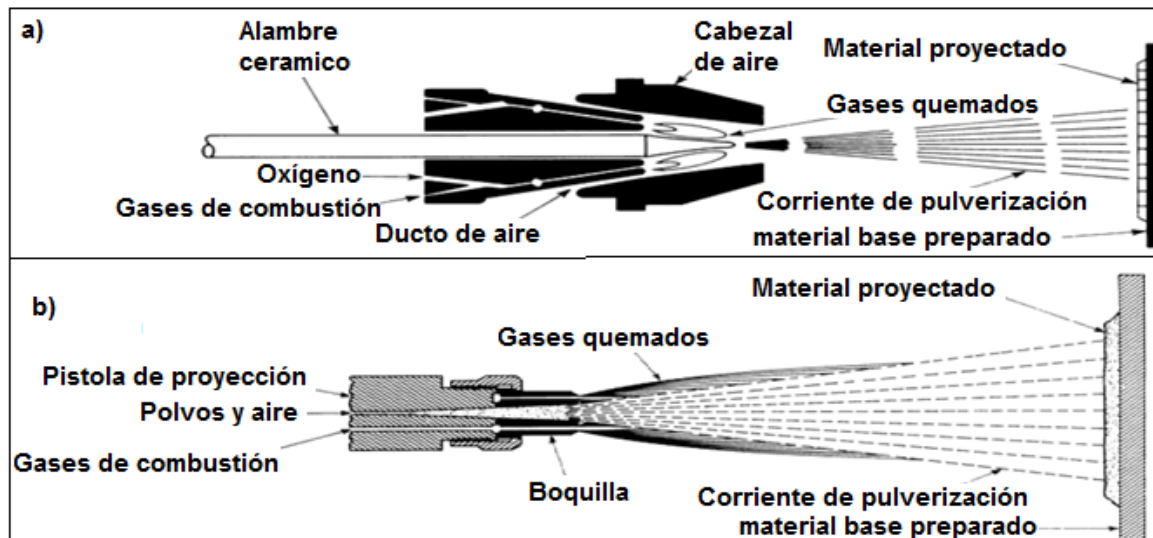


Figura 2.6. Sección transversal de una pistola típica de combustión a) alambre o barras. b) polvos. [52]

El proceso de proyección térmica por medio de polvos como materia prima, Figura 2.6 b, utiliza la mezcla de los polvos metálicos con una corriente de gas, que puede ser aire o un gas combustible. Esta corriente se alimenta en un inyector central, rodeado por un orificio anular. El orificio anular se alimenta con una mezcla combustible gas y oxígeno, que daría normalmente una llama ignición en el soplete y el paso del polvo a través de la llama da lugar a fundir la mayor parte de las partículas. El aire comprimido es alimentado a través de orificios anulares que rodean los puertos del gas, con el objetivo de proyectar las partículas fundidas hacia el sustrato. El inyector que lleva esta multiplicidad de conductos es rodeado por un casco externo que forma un espacio anular a través del cual aire fluye. La desventaja del sistema del polvo es que no es muy conveniente para los metales de alto punto de fusión, y las pérdidas son más altas que con el alambre, porque no se funden todas las partículas [54].

La aleación en polvo se inyecta a temperatura ambiente, en donde la aleación micro-pulverizada y la llama acetilénica tienen la misma trayectoria, lo que da origen a una transferencia de calor de llama a partícula, por lo tanto, la partícula es calentada y eleva sucesivamente su temperatura

hasta plastificarla, en algunos casos, la partícula permanece el tiempo suficiente en la llama, como para ser fundida. Además de elevar el nivel de energía térmica de la partícula, dicha partícula es fuertemente acelerada por la expansión de los gases de combustión, por lo que también experimenta un fuerte incremento en términos de energía cinética. Este haz de partículas plastificadas y/o fundidas que tienen altas velocidades, impactan sobre la superficie de la pieza deformando las partículas y apropiándose de la rugosidad con que previamente se ha preparado la pieza, por lo tanto se entran mecánicamente. En muchos casos poseen suficiente energía y cinética, para producir una difusión metalúrgica con el metal base, produciéndose a lo largo de la inter-fase metal-base-recubrimiento, una red continua de micro soldaduras, los procesos por combustión usan bajas presiones (70 a 140 kPa) y las velocidades de las partículas son bajas del orden de 40 a 100 m/s, lo cual perjudica el recubrimiento generando grandes poros y óxidos [41].

Las antorchas de aspersion por llama, en su mayoría, pueden ser adaptadas para usar diversas combinaciones de gases, permitiendo así la optimización de los costos y la calidad del recubrimiento. Los gases comúnmente usados son acetileno, propano, gas metil-acetileno-propadieno (MAPP) e hidrogeno, combinados conjuntamente con oxígeno. El acetileno es el gas más utilizado en función de obtener temperaturas de llama más altas, además de tener bajo costo. Los materiales de deposición pueden estar bajo la forma de alambres, varillas, tubos plásticos continuos rellenos con polvos especiales o polvos, para adaptar a la antorcha a las diferentes aleaciones, gases o tamaños de alambre. La Tabla 2.3 muestra las temperaturas máximas de las fuentes de calor [52].

Tabla 2.3. Temperaturas máximas de las fuentes de calor usadas en proyección por llama [52]

Fuente de calor	Temperatura aproximada (mezcla estequiometria)	
	°C	°F
Oxígeno-propano	2526	4579
Oxígeno-Gas natural	2538	4600
Oxígeno-Hidrogeno	2660	4820
Oxígeno-propileno	2843	5240
Metilacetileno/Oxígeno-propadieno	2927	5301
Oxígeno-acetileno	3087	5589
Arco por plasma	2200 a 28000	4000 a 50000

Por esta técnica se pueden proyectar una amplia variedad de aleaciones (níquel, cobre y zinc), óxidos metálicos, carburos metálicos y blendas de carburo de tungsteno, cermets, aleación obtenida por la mezcla de carburos, nitruros o siliciuros con un metal más blando, como por ejemplo el cobalto y el boro y epoxi-metálicos, cuyos tamaños están en el rango de 140-325 malla (140 malla = 0.106 mm; 325 malla = 0.045). A mayor punto de fusión de los materiales las partículas son más finas [61]. En la Tabla 2.4, se presentan valores de porosidad y adherencia que se pueden obtener por la técnica de polvos a la llama según la familia de recubrimientos, donde se puede observar que a mayor adherencia, menor porosidad y que los mayores espesores se presentan en las aleaciones no ferrosas y por el contrario los valores más elevados de dureza en los cerámicos. Además se dan las propiedades de los recubrimientos de polvo por combustión.

Tabla 2.4. Propiedades de diferentes polvos aplicados por la técnica proyección térmica por llama [62-63]

PROPIEDAD	RECUBRIMIENTO	MÍNIMO	MÁXIMO	PROMEDIO
ADHERENCIA (MPa)	Aleaciones ferrosas	14	21	17,5
	Aleaciones no ferrosas	7	34	20,5
	Cerámicos	14	34	24
	Carburos	34	48	41
POROSIDAD (%)	Aleaciones ferrosas	3	10	6,5
	Aleaciones no ferrosas	3	10	6,5
	Cerámicos	5	15	10
	Carburos	5	15	10
DUREZA (Rc)	Aleaciones ferrosas	35	35	35
	Aleaciones no ferrosas	20	20	20
	Cerámicos	40	65	52,5
	Carburos	45	55	50
ESPESOR (mm)	Aleaciones ferrosas	0,05	2	1,025
	Aleaciones no ferrosas	0,05	5	2,525
	Cerámicos	0,25	2	1,125
	Carburos	0,15	0,8	0,475

2.2.4 Recubrimientos

2.2.4.1 Recubrimiento de óxido de cromo (Metaceram 25050)

El óxido de cromo es uno de los óxidos más duros y es utilizado comúnmente en componentes que se encuentran sometidos a desgaste por abrasión de partículas duras. El recubrimiento

proporciona buena resistencia al contacto con soluciones ácidas y alcalinas, dureza alrededor de los 65RC y temperatura máxima de servicio de 540°C [64].

Adicionalmente, son químicamente inertes, poseen alta resistencia mecánica y buena dureza [65]. Por sus excelentes propiedades han sido empleados como recubrimientos protectores en aplicaciones tribológicas y microelectrónicas y como materiales adiabáticos en la industria aeronáutica [66]. A pesar de las excelentes propiedades del recubrimiento Cr_2O_3 , cuando éste es depositado por la técnica de proyección térmica generalmente presentan poros y microgrietas [67]. En la Figura 2.7, se observa que el recubrimiento exhibe una microestructura laminar con prelación de poros interlamelares alargados y la presencia de partículas sin fundir es baja [68]. Por último, en la Tabla 2.5 se muestran los datos técnicos.

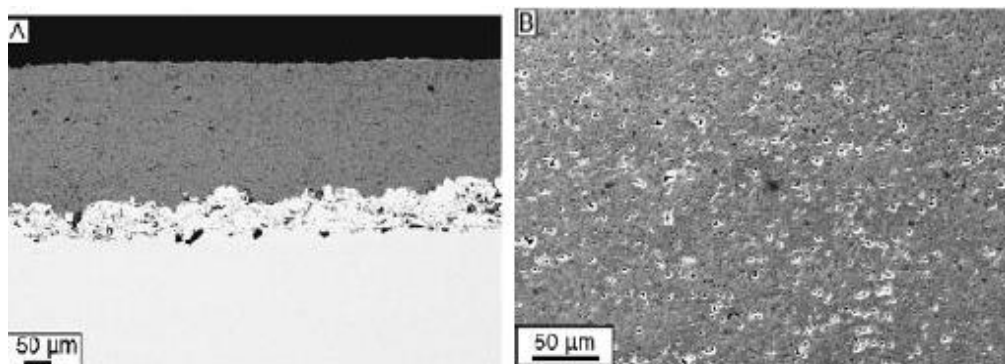


Figura 2.7. Micrografía MEB la superficie de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiCoCrAlY}$ aplicado por la técnica de proyección térmica por plasma (±5) Sección transversal (b) superficial [50]

Tabla 2.5. Datos técnicos Metaceram 25050 [64]

Metaeram® 25050		
Oxido de cromo ofrece mejor resistencia para partículas abrasivas y es resistente a ataques ácidos y soluciones alcalinas Dureza típica : HRC 65 Compuestos nominal Cr_2O_3	Tamaño típico	-325+15 μm
	ASTM Valor	N/A
	Temperatura máxima de servicio	1000°F(540°C)
	Aplicación	
	Abrasión erosión, cavitación	
	Usos	
	Aros de ruedas, pistones bombas marinas, alabes fijos, émbolos.	

2.2.4.2 Recubrimiento Proxon 21071 (Cu-Al)

Las aleaciones de cobre se utilizan principalmente para ductos en oleoductos, gasoductos, intercambiadores de calor, hélices, válvulas, válvulas de compuertas, placas laminadas para cascos de acero de pequeñas embarcaciones. Las aleaciones de cobre pertenecen al grupo de

aleaciones con suficiente resistencia a la corrosión en medio marino. Sin embargo, estas se corroen bajo ciertas condiciones, como altos flujos de agua de mar o cuando están expuestas a algunos contaminantes presentes en el agua, y también cuando los requerimientos de una composición química adecuada de la aleación no son cumplidos. Generalmente, las aleaciones de cobre no son protegidas con recubrimientos de pintura [69].

El material investigado es una aleación auto fundente de cobre al aluminio para uso en aplicaciones suaves. Este recubrimiento es fácilmente maquinado con el fin de ser utilizado en piezas de acero. Tiene una dureza de 60 HRB, su composición química es Cu + 11% (Al, Fe), tiene un tamaño de partículas de -140 + 325 malla, baja adherencia aproximada de 20MPa y una temperatura máxima de servicio de 370°C. Se utiliza generalmente en partes de piezas de cobre, en la Tabla 2.6 se muestran los datos técnicos del Proxon 21071 [70].

Tabla 2.6. Datos técnicos del Proxon 21071 [70]

ProXon®21071		
Aleación Auto fundente de bronce al aluminio para uso de aplicaciones de rodamientos blandos. Los recubrimientos son fáciles de mecanizar para finas aplicaciones con herramientas de carburo dureza típica : HRB 60 Compuestos nominal Cu+11%(Al, Fe)	Tamaño típico	-140+325µm
	ASTM Valor de enlace	3000psi
	Temperatura máxima de servicio	700°F(370°C)
	Aplicación	
	Antidesgaste	
	Usos	
	recubrimientos para aleaciones de base de cobre	

2.2.4.3 Recubrimiento Proxon 21021 (Al, Mo) de capa de liga

Polvo a base de níquel que ha sido desarrollado especialmente para el sistema Castodyn 8000. Actúa como recubrimiento protector para varias aleaciones aceros y materiales industriales. Las características principales de este recubrimiento son:

- No distorsiona la pieza de trabajo ya que no se ve afectado por las tensiones residuales.
- Es un recubrimiento adecuado para aplicar sobre grandes superficies.
- La dureza del depósito es homogénea.
- Buena resistencia a la corrosión.
- Es fácil de mecanizar.
- Provee excelente unión con el metal base [71]

Las aplicaciones de este recubrimiento, debido a la densidad de la estructura laminar y sus excelentes propiedades enlazantes, lo hacen un recubrimiento ideal como recubrimiento protector para superficies deslizantes, álabes de turbina y válvulas. También funciona como recubrimiento protector de barrera térmica, restaurador de piezas de motores y como capa protectora de cilindros de motores de combustión, para la protección de corrosión de los tubos de calderas y en numerosas aplicaciones donde se requiera alta resistencia al desgaste a alta temperatura y superficies resistentes a la corrosión [72].

Adicionalmente, este recubrimiento se puede aplicar con el fin de la reconstrucción de piezas en acero y aleaciones en níquel, tales como: ejes, anillos de desgaste, bancadas de máquinas, recuperación de diámetros y base para recubrimientos óxido de cromo. En la Tabla 2.7 se presentan las principales propiedades del Proxon 21021 [71].

Tabla 2.7. Datos técnicos Proxon 21021 [71]

ProXon®21021		
Polvo de Níquel- aluminio-Molibdeno diseñado para durezas medias, resístete al desgaste de superficies rodantes. Se mecaniza con herramientas de pastillas de carburo dureza típica : HRB 60 Compuestos nominal Cu+11%(Al, Fe)	Tamaño típico	-140+325µm
	ASTM Valor de enlace	5000psi
	Temperatura máxima de servicio	1000°F(540°C)
	Aplicación	
	Antidesgaste	
	Usos	
	ejes de bombas, propulsores, aros de ruedas	

Se ha determinado que el aumento de la capacidad enlazante de los recubrimientos Ni-Al está relacionado a la reacción exotérmica entre el Ni y el Al durante el tiempo de vuelo de la partícula [73]. Aunque también se ha propuesto un mecanismo alternativo que describe que la oxidación del Al es el fenómeno dominante en la reacción exotérmica [61]. Establecidas las características principales de los recubrimientos se continuará con especificar las estructuras y propiedades de estos.

2.2.5 Estructura y Propiedades de los recubrimientos

2.2.5.1 “Splat”

Los recubrimientos se construyen de partículas individuales que golpean el sustrato, las partículas pueden llegar al sustrato completamente fundidas, parcialmente y/o solidificadas en el momento del impacto, el término dado a estas partículas es “Splat”. Luego del impacto, los

sólidos se recuperan o permanecen débilmente conectados con el resto del recubrimiento, estas partículas no son deseables debido a que empeoran la mayoría de las características mecánicas del recubrimiento [74]. Los fenómenos que ocurren en este estado determinan la adhesión de los recubrimientos en el sustrato, por esto la estructura y propiedades en servicio de los recubrimientos dependen de la cinética de interacción de los “Splat” con el sustrato [19,75]. En la Figura 2.8 se muestran esquemas de la estructura típica de los “splats”. El crecimiento de los recubrimientos sucede cuando muchos “splats” se superponen se solidifican y se adhieren uno a otro para formar una capa continua de recubrimiento. Por ende, el “splat” es la base estructural en los recubrimientos de proyección térmica. Las gotas fundidas que llegan son generalmente esféricas, y al impactar con la superficie del sustrato se expanden y llenan los intersticios subyacentes. Las gotas se convierten en estructuras con forma de disco achatadas [74]. La disposición de los “splats” en la superficie depende del tamaño de la partícula proyectada, de la velocidad y del estado de la partícula antes del impacto (fundida o no), de la rugosidad de la superficie y de la temperatura del material del sustrato. Adicionalmente las características del proceso como tipo de velocidad del flujo, temperatura y presión del gas de arrastre también juegan un papel importante en el esparcimiento de los “splats”. Debido al gran número de parámetros los cuales generalmente están interrelacionados, se dificulta el estudio y comprensión de los fenómenos [74].

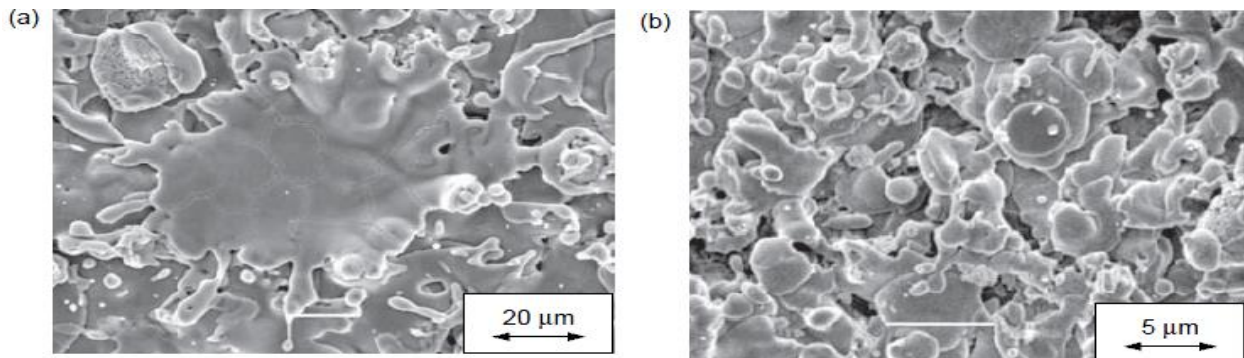


Figura 2.8. MEB por electrones secundarios de la superficie de TiO_2 a) Partículas de cuarzo de tamaño $d_{vs} = 23\mu\text{m}$ y b) finas partículas $d_{vs} = 0.33\mu\text{m}$. [74].

En la Figura 2.9 se presentan las morfologías de los “splats” depositados sobre un sustrato de acero inoxidable, donde se observa que para cada técnica empleada se crean distintas morfologías. En el caso de las técnicas de plasma (APS) y por arco presenta estructuras más fragmentadas que se debe a la baja viscosidad de flujo impactando sobre el sustrato. Mientras que para la técnica de HVOF y proyección en frío se observan partículas en forma de disco,

aunque la forma de la partícula aplicada por proyección en frío es similar a una partícula no fundida, lo que demuestra que la partícula se deformó menos [74].

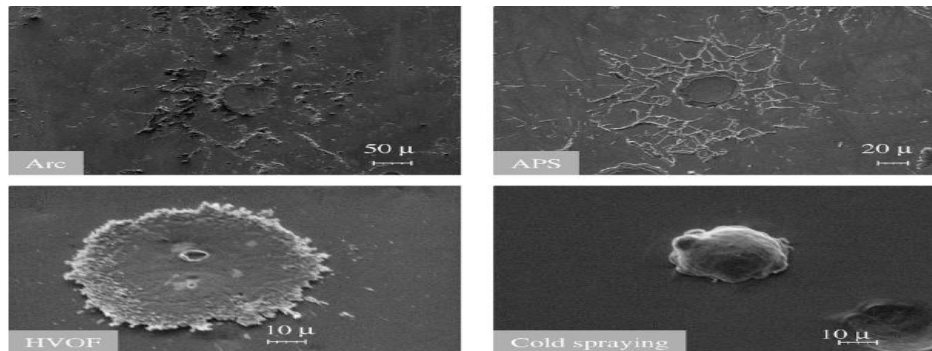


Figura 2.9. Morfologías de los “splats” del recubrimiento Ni-Al por diferentes técnicas [74]

2.2.5.2 Morfología

Los recubrimientos aplicados por proyección térmica, son formados por sucesivas capas de gotas líquidas que se aplastan y solidifican, resultando en una macroestructura conocida como lenticular o laminar. También estas formas se asemejan a las hojuelas de los cereales, por esto se mencionan que tiene forma de hojuelas. La formación de esa microestructura está directamente relacionada con la naturaleza de las interfaces y con la estructura interna de las láminas individuales, producidas durante su rápida solidificación. Las interfaces de las láminas pueden ser tanto con el sustrato, como con la superficie del propio recubrimiento. Sin embargo, cuanto mejor es el contacto, mejores serán las propiedades de adhesión/cohesión del recubrimiento [74]. Un revestimiento que tiene todos los posibles defectos microestructurales se muestra en la Figura 2.10

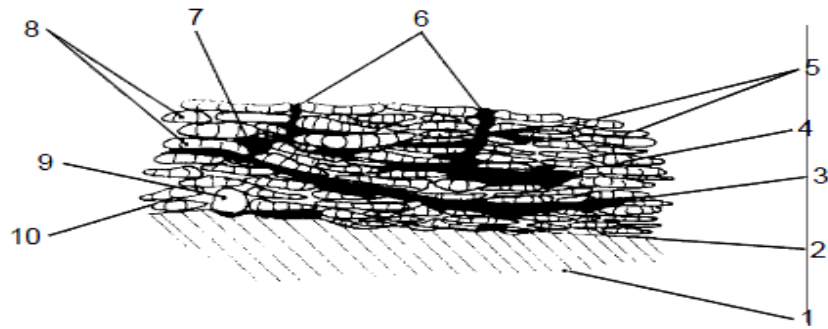


Figura 2.10. Sección transversal de un recubrimiento con una micro estructura defectuosa (1) sustrato; (2) contacto con el sustrato débil; (3) grietas resultantes por esfuerzos residuales por la pasada de la antorcha; (4) grietas resultantes de la relación de esfuerzos verticales; (5) solidificación laticular en cristales columnar; (6) grietas resultantes de la relación de los esfuerzos planares; (7) poros largos (de pocos micrómetros de tamaño); (8) buena deformación laminar; (9) polvo de partículas que se mantuvo sólido en la vaporización (10) pequeños poros (submicrómetros de tamaño)

[74]

2.3 Ensayos de desgaste y mecánicos

2.3.1 Ensayos mecánicos

2.3.1.1 Dureza

Una de las mediciones más simples que se pueden realizar sobre una superficie metálica es la evaluación de la dureza, que es una medida de la capacidad de una superficie para resistir la deformación plástica. La distribución de tensiones por debajo de un indentador depende de su forma, pero la dureza es esencialmente una medida de la tensión de fluencia [76]. Un requisito importante para los ensayos de dureza en recubrimientos hechos por proyección es que el espesor del revestimiento debe ser al menos cuatro veces la profundidad de la indentación. Esto se traduce en el uso de cargas livianas (por lo general menos de 15 g), que hacen que el tamaño de la indentación sea difícil de medir. Por lo tanto, la topografía de la superficie de la muestra también se vuelve importante, a menudo se tiene que pulir metalográficamente el espécimen con una capa fina en un ángulo muy pequeño a la superficie para obtener un área razonable para hacer mediciones de dureza. También se debe tener en cuenta que los revestimientos son generalmente altamente texturizados y los valores de la dureza pueden variar significativamente con la dirección de las mediciones que se realicen. El ensayo de dureza que se adoptará es el Knoop bajo la norma ASTM E384 [77].

Por otro lado, se puede relacionar la dureza de los recubrimientos con el tamaño de grano calculado por la ecuación Scherrer, mediante la relación Hall-Petch. En la Figura 2.11 se muestra

como se relaciona la dureza con el tamaño de grano. J. Schiøtz [78] estudió esta relación para recubrimientos.

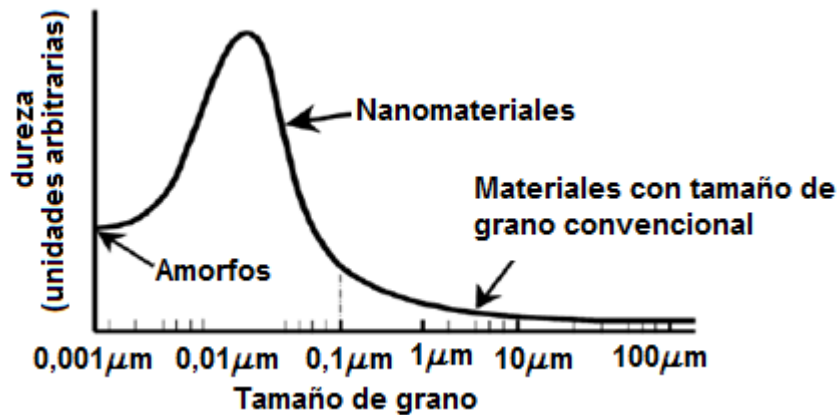


Figura 2.11. Relación del tamaño de grano con la dureza según relación de Hall-Petch [78]

2.3.1.2 Mecanismo de adhesión

La adhesión es uno de los parámetros más importantes que influye en el desarrollo de recubrimientos de pulverización térmica. Por lo tanto, el nivel de adhesión debe ser conocido para una aplicación dada [79]. Técnicamente la adherencia de los recubrimientos por proyección térmica, es atribuible al entramamiento mecánico de las partículas y a la difusión localizada. La eficiencia de la transferencia del calor de la llama a la partícula depende del tamaño y la forma de ésta. Un tiempo demasiado largo implicará excesiva transferencia de calor, oxidando las partículas, las cuales serán depositadas en forma de óxidos. Ahora bien, el tamaño cómo la forma de la partícula son variables que pueden ser controladas mediante el proceso de fabricación adecuado, siendo éstos los parámetros más importantes que determinan la calidad de una aleación micro pulverizada. Pero la partícula debe tener un diámetro nominal preestablecido para que el tipo de sistema que se va a usar. Para un sistema de alto poder calorífico una partícula de diámetro nominal inferior al requerido, implica una excesiva transferencia de calor por unidad real superficial, produciéndose oxidación por alta temperatura. A la inversa, partículas de diámetro nominal mayor al requerido no absorberán suficiente calor y no logran plastificarse, menos fundirse, impidiendo el enlazamiento mecánico.

En la Figura 2.12 se muestra de manera esquemática el anclaje mecánico que se forma entre el sustrato y el recubrimiento, pre-tratado. El anclaje mecánico se presenta debido a la rugosidad

del sustrato, es por esto que se hace una preparación previa del sustrato, para modificar la rugosidad del sustrato. Pero mayor rugosidad no se traduce en mayor adherencia, ya que existen otros factores que afectan la adherencia que se deben a la técnica de proyección, que no se tuvieron en cuenta en esta investigación, ya que se salía de los objetivos planteados, por esto solo se tuvo en cuenta el método de preparación superficial [75]. La adhesión por anclaje mecánico se debe a que al momento de solidificar el "splat", la fuerza de contracción hace que se pegue al sustrato. Técnicamente la partícula en estado fundido o semi-fundido encuentra un resalto sin llenar, llena el espacio disponible y luego fluye sobre la superficie externa superior [74].

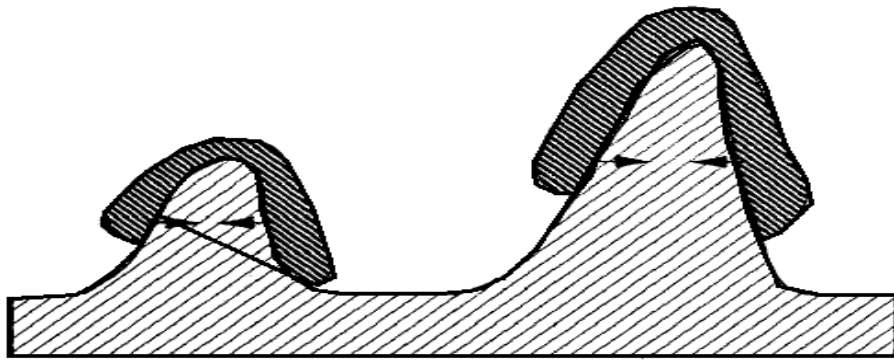


Figura 2.12. Ilustración del mecanismo de anclaje del "splat" por las irregularidades del sustrato.
[74]

Se aprecia en la Figura 2.12, que no todo el "splat" hace contacto con el sustrato, esto se debe a la diferencia de temperaturas entre el "splat" y el sustrato, que puede generar diferentes situaciones que van en decremento de la adherencia, entre las que están: que los "splats" se contraigan en sentido opuesto al sustrato, reboten en el momento del contacto, no se distribuyan uniformemente, entre otras, [74]. Las zonas donde el "splat" hace contacto con el sustrato se llama zonas activas y comprenden una pequeña área de la región proyectada que está entre un 20-30%. Por esta razón la adherencia de esta técnica es reducida, para mejorarla se puede hacer diferentes pos-tratamientos, o reducir al máximo los factores que hacen que se reduzca la adherencia, los cuales pueden ser, óxidos en el metal, aire o gases disueltos en partículas líquidas en el momento de la proyección, aire o poros atrapados en el sustrato.

2.3.1.3 Mecanismos de desgaste

Las superficies de los materiales desempeñan papeles muy importantes en la tecnología, estas funciones pueden ser puramente decorativas como acabados finos o pueden ser para fines industriales como generar capas de protección, ya sea como barreras térmicas, anticorrosivas,

antidesgaste entre otras. Como el objetivo de este trabajo es hacer el estudio del comportamiento al desgaste abrasivo, se dará un esbozo de los tipos de desgaste haciendo énfasis en el desgaste abrasivo.

Para empezar el desgaste se puede clasificar en dos grandes grupos como lo hace Peterson, M. B [80] y Saltzman, G. A. [81,82], que lo hace en dos categorías de alto y bajo esfuerzo.

La abrasión de baja tensión o “low stress”, se caracteriza por una tensión impuesta sobre las partículas abrasivas que no superen su resistencia a la compresión. Es una forma de desgaste que se produce en muchas aplicaciones industriales importantes, incluyendo el movimiento de tierras, el transporte de mineral, y el bombeo de suspensión. La necesidad de ensayos de desgaste fiables para clasificar a las aleaciones de acuerdo a su resistencia a la abrasión de baja tensión, permite lograr un medio para la selección de la aleación. Se ha diseñado una categoría de máquinas para determinar este tipo de abrasión que se divide en tres categorías por Borik [83]. Una categoría incluye las máquinas que tienen especímenes girando o rotando a través de un chorro de arena. Una segunda categoría consta de un mecanismo en el cual la abrasión es producida por partículas sólidas transportadas por aire que golpean las muestras fijas. La tercera categoría incluye a los equipos que constan de una rueda de goma que gira con un chorro de arena seca como abrasivo y frotando contra un espécimen estacionario.

En detalle se define el desgaste como el daño que sufre un cuerpo sólido a un movimiento relativo entre la superficie y los cuerpos sólidos, líquidos o gaseosos con los cuales se encuentra en contacto [84].

Las aplicaciones para recubrimientos por proyección térmica pueden categorizarse como desgaste adhesivo, desgaste abrasivo o fatiga superficial.

A continuación se mencionaran diferentes mecanismos de desgaste, además, de cómo se identifican.

2.3.1.3.1 Desgaste adhesivo

El desgaste adhesivo ocurre cuando dos superficies se deslizan una con la otra con el movimiento previsto produciendo fragmentos de una superficie que se adhiere a la otra. Por lo general ocurre cuando la lubricación no es suficiente y los resultados en la transferencia de metal, generalmente se llama “galling”. En la Figura 2.13 se muestra un ejemplo de desgaste

adhesivo sobre una superficie. Se identifica porque hay deformación plástica de la superficie desgastada, por ende deja una hulla más pronunciada que otro mecanismo de desgaste [85].

Básicamente existen dos formas de desgaste adhesivo: cuando la pieza es más blanda que el elemento abrasivo o cuando la pieza es más dura que el elemento abrasivo. En la Figura 2.13 se muestra un ejemplo de desgaste adhesivo donde la pieza es más blanda que el elemento abrasivo.

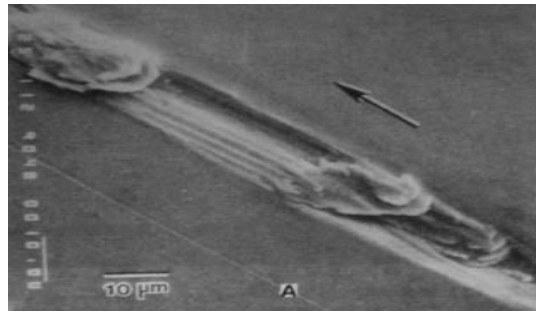


Figura 2.13. Ejemplo de desgaste adhesivo sobre una superficie plana [86]

2.3.1.4 Desgaste abrasivo

Este tipo de desgaste ocurre como resultado del contacto dinámico entre superficies sólidas y fragmentos o partículas abrasivas, por ejemplo: coque, tierra, arena y otros elementos que actúan como abrasivo. Por este motivo el desgaste abrasivo es el mayor problema para la excavación, movimiento de tierra, minería, y procesos mineros industriales y ocurre en una variedad de equipos, tales como: hojas de buldócer, dientes de excavadoras, brocas para rocas, trituradoras, molinos de bolas, molino de barras, canaletas, bombas de lodo, y los ciclones. El cambio o reparación de estas piezas en los tiempos muertos genera un alto costo para la industria [84]. Paralelamente, en el desgaste abrasivo existe la abrasión de baja tensión (“low-stress” abrasión), caracterizada por un estrés impuesto sobre las partículas abrasivas que no excede su resistencia al aplastamiento. Este tipo de desgaste ocurre en muchas aplicaciones industriales. La necesidad de ensayos de desgaste fiables para clasificar los recubrimientos de acuerdo con su resistencia a la abrasión generan varios tipos de ensayos los cuales se pueden dividir en tres categorías:

- Una categoría incluye máquinas que tienen especímenes de hilatura o de rotación a través de una suspensión de arena.
- Una segunda categoría se compone de dispositivos en los que se produce la abrasión por partículas sólidas suspendidas en el aire que golpean muestras fijas.
- La tercera categoría incluye máquinas con una rueda de goma que giran en medio de la rueda y el espécimen puede haber un lodo abrasivo o un chorro abrasivo de arena seca y frota contra una muestra fija [87].

2.3.1.4.1 Categorías del desgaste abrasivo

Técnicamente cuando comienza el contacto entre dos superficies, ambas zonas sufren desgaste, generando mayor daño a la más blanda por lo tanto se considera a la superficie más dura como abrasiva, el desgaste abrasivo de acuerdo al tipo de contacto se puede clasificar en:

- Abrasión de dos cuerpos: Cuando protuberancias de una superficie se presionan contra un cuerpo más suave, en la Figura 2.15 se muestra un ejemplo [88].

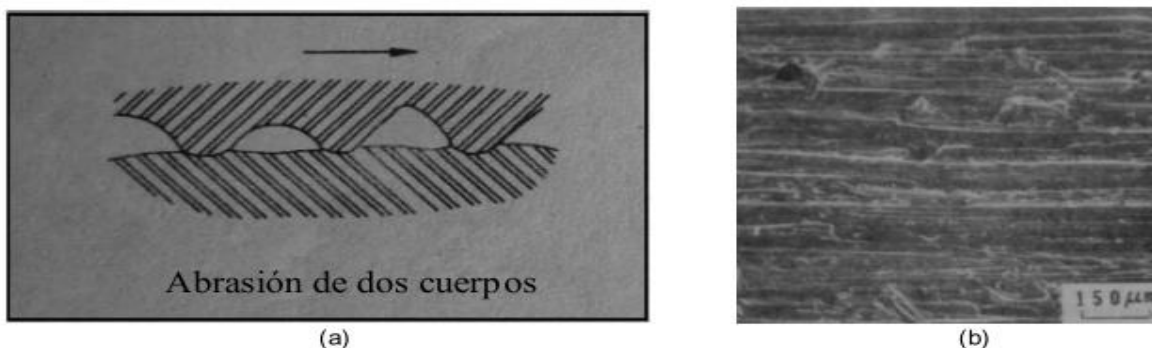


Figura 2.14. Desgaste abrasivo de dos cuerpos (±5) Desgaste abrasivo de dos cuerpos. (b) Superficie desgastada por abrasión de dos cuerpos [86]

- Abrasión de tres cuerpos: cuando partículas duras se encuentran atrapadas entre dos superficies de modo que la fuerza aplicada se transmite a través de las partículas abrasivas. En la Figura 2.26 se muestra un esquema [86].

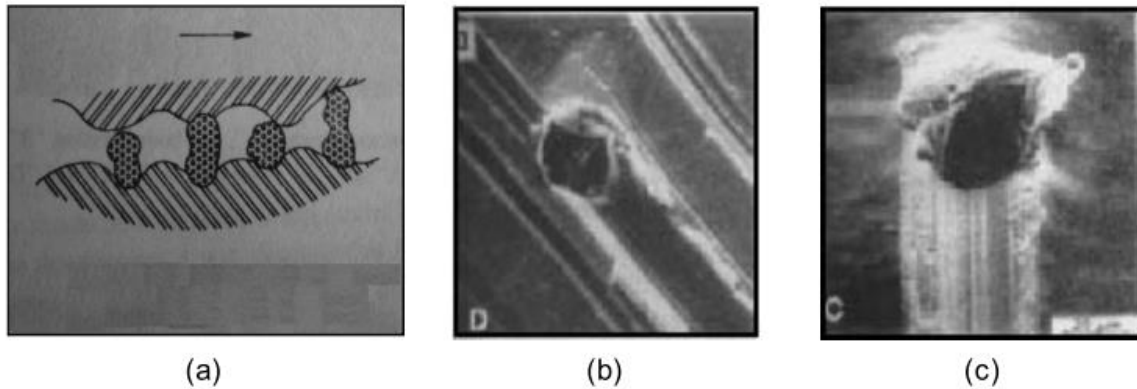


Figura 2.15. Desgaste abrasivo de tres cuerpos. (a) Desgaste abrasivo de tres cuerpos. (b) y (c) partículas abrasivas sobre una superficie plana [86]

De acuerdo al nivel del daño sufrido el desgaste abrasivo se puede clasificar en:

- Abrasión de bajo esfuerzo “Plowing”: se conoce también con el nombre de rayado, es el desgaste que ocurre debido a un frotamiento relativamente suave de partículas abrasivas contra superficies o elementos metálicos, se denomina de bajo esfuerzo ya que las cargas son lo suficientemente bajas de tal modo que las partículas no se desintegre o se rompan. Generalmente el daño se presenta en forma de rayado y la deformación de la superficie es mínima [82,86]. Como las huellas se asemejan a las dejadas por un tractor cuando labra la tierra, también se conoce como desgaste por arado.
- Abrasión de alto esfuerzo: desgaste donde la fuerza aplicada es lo suficientemente alta como para triturar las partículas. El daño se caracteriza por la deformación plástica, rayado y picado del material, debido a las partículas presionadas sobre el cuerpo.
- “Gouging” se refiere a la remoción de material debido a la acción repetitiva de altas cargas compresivas producidas por partículas grandes como rocas, dejando a su paso grandes surcos en la superficie.
- Pulido “Polishing wear”: es un desgaste muy suave donde la abrasión es muy fina, el material se remueve por medio de frotamientos contra otras superficies, el rayado es poco visible y no hay fractura ni deformación plástica.

Las ecuaciones utilizadas para el desgaste abrasivo de dos y tres cuerpos se pueden desarrollar a partir del desgaste producido por un solo grano o partícula abrasiva. Para estas ecuaciones se considera una partícula cónica, la cual es presionada contra una superficie más suave, de tal

manera que al comenzar un movimiento relativo el grano produce un surco en la otra superficie, cuyo volumen es el área seccional de la indentación por la distancia de deslizamiento.

Asumiendo que la carga sobre la partícula es suficiente para que el material experimente deformación plástica, se asume que la carga L' se calcula con la ecuación 1:

$$L' = \frac{p\pi r^2}{2} \quad (1)$$

donde p es la dureza del material y se divide sobre dos ya que solo la mitad del cono está en contacto con el material, por consideraciones geométricas, el área seccionada del surco es,

$$A_s = r^2 \tan \theta \quad (2)$$

por lo tanto, el volumen de desgaste, dv , producido en una distancia de deslizamiento, x se obtiene de la siguiente forma:

$$dv = r^2 \tan \theta dx \quad (3)$$

Integrando

$$V = 2 \tan \theta \left(\frac{L}{\pi p} \right) x \quad (4)$$

Esta ecuación describe el volumen de desgaste abrasivo producido por un solo grano en una distancia de deslizamiento x . En estados actuales de desgaste se encuentra una mayor cantidad de granos en el proceso, por lo tanto, el volumen desgastado estará dado por la suma de cada uno de estos. En situaciones reales, es posible que la carga aplicada no solo este soportada por las partículas abrasivas, sino también por otro tipo de uniones como las protuberancias de las superficies en contacto. La selección del material para el recubrimiento de esta aplicación por lo general se debe basar en la temperatura de funcionamiento y los requisitos de acabado superficial. Los siguientes factores de rendimiento deben ser considerados [82-86]:

- El recubrimiento debe ser duro. En particular, la dureza de la superficie debe superar la dureza de los granos abrasivos presentes
- El abrasivo más común es la sílice (arena), con una dureza de aproximadamente 820 HK. (En comparación, carburo de tungsteno / cobalto compuesto es 1400 a 1800 HK; Al₂O₃ es de aproximadamente 2,100 HK)

- Información sobre el abrasivo - la frecuencia con que se repone, si es fuerte y frágil, cómo se rompe abajo - es importante en la selección de la capa y la estimación de su rendimiento.
- Si el sistema es cerrado, escombros generados por el proceso de desgaste también contribuirá a la tasa de desgaste y por lo tanto también hay que considerar.
- El recubrimiento debe mostrar resistencia a la oxidación a la temperatura de servicio [84].

En la Tabla 2.8 son listados diversos tipos de materiales recubrimientos recomendados para aplicaciones de desgaste abrasivo para baja y alta temperatura.

Tabla 2.8. Aplicaciones de recubrimientos por proyecciones térmicas [84]

Tipo de desgaste	Material recubierto	Proceso de recubrimiento ^(±5)	Aplicaciones
Desgaste abrasivo	Óxido de aluminio	PA	Bombas de pistones de sumersión para lodos, industria petrolera, transportadores de tornillo en mezcladoras de concreto; martillos de molienda (industria del tabaco); núcleo de mandriles (baterías cecas); pulido y esmerilado de accesorios, eje de alimentación de combustible.
	Óxido de cromo	PA	
	Carburos de tungsteno	PA, HVOF	
	Carburo de cromo	PA, HVOF	
	Ni-Cr-B-SiC/WC fusionado	OFP, HVOF	
	Ni-Cr-B-SiC fusionado	OFP, HVOF	
	Ni-Cr-B-SiC sin fusionar	HVOF	

(a) OFW, proyección de alambre por combustión de oxígeno; EAW, proyección térmica por arco de alambre; OFP, proyección de polvos por combustión de oxígeno; PA, proyección por arco de plasma; HVOF, proyección de polvos por alta velocidad combustión de oxígeno.

2.3.3.4.2. Medidas de desgaste abrasivo

La forma más común de daño superficial es la pérdida o desplazamiento de material, por lo tanto el volumen puede ser usado como medida de desgaste [89].

Para propósitos científicos el volumen es frecuentemente la medida para cuantificar este proceso, aunque en algunos casos solo se utiliza la pérdida de masa por su facilidad de medición y más recientemente se usa el índice de desgaste para cuantificar éste. Actualmente la medida del volumen o masa perdida no se puede considerar como medida primaria o directa para el desgaste, debido a varios inconvenientes que se presentan con las propiedades de los materiales y con la geometría de la pieza, como los que se mencionan a continuación:

- ✓ La densidad de los materiales no siempre permanece constante, por este motivo, solo se podría comparar materiales donde sus densidades son aproximadamente iguales, en este caso la parte crítica se encuentra en los recubrimientos de las piezas, en donde las densidades no se conocen con certeza o no se pueden determinar fácilmente.
- ✓ La medida de masa no mide directamente el material desplazado [90].

Puesto que en aplicaciones de ingeniería lo más importante está relacionado con la pérdida de dimensiones o el cambio en la geometría del elemento, la unidad más utilizada para cuantificar el daño a la superficie, es el volumen. Estos cambios y la pérdida de volumen se relacionan a través de la geometría del surco, teniendo en cuenta que no siempre la relación entre volumen y dimensión de desgaste es necesariamente lineal.

Debido a estos criterios existen diversos ensayos para medición del desgaste, algunos no son estandarizados, pero en general para determinar cuál es el mejor tipo de ensayo se debe tener claro, que el que sea seleccionado simule lo más fielmente posible las condiciones reales a las que la pieza será sometida [91], de modo que se hace necesario tomar un ensayo estandarizado. La ASTM cuenta con un sinnúmero de ensayos para la medición de los diferentes tipos de desgaste. Las ventajas de usar un ensayo estandarizado son:

1. Los ensayos han sido rigurosamente evaluados y los procedimientos documentados cuidadosamente.
2. La repetitividad y la reproducibilidad de los resultados tienden a ser mejor documentadas y entendidas. Además, cuenta con máquinas de ensayo de desgaste, para cada tipo.
3. En muchos casos, una gran cantidad de datos anteriores existen y es conveniente para comparar los nuevos resultados con los datos existentes.
4. Se han establecido requisitos de documentación y presentación de informes para que todas las variables principales y los resultados de los trabajos puedan ser presentados en forma completa y organizada [92].

Para esta investigación los ensayos de abrasión se hicieron bajo la norma ASTM G65 y siendo que el comportamiento es por “low-stress” abrasión, [82]. Este método cubre cinco procedimientos recomendados los cuales son apropiados para específicos grados de resistencia al desgaste o espesores del recubrimiento [93].

Procedimiento A. Este es relativo a ensayos rigurosos que colocan a los materiales metálicos en un rango de pérdida de volumen desde baja a extrema resistencia a la abrasión. Este es particularmente usado en el rango de materiales de media a extrema resistencia a la abrasión.

Procedimiento B. Una variación del procedimiento A. Este puede ser usado para materiales altamente resistentes a la abrasión, pero es particularmente usado en materiales en el rango de media a baja resistencia a la abrasión. El procedimiento B debe ser usado cuando los valores de pérdida en volumen desarrollados por el procedimiento A exceden los 100 mm^3 .

Procedimiento C. Una variación de corto alcance del procedimiento A para uso en capas delgadas.

Procedimiento D. Esta es una variación del Procedimiento A para cargas suaves, el cual es particularmente usado en materiales en el rango de baja resistencia a la abrasión.

Procedimiento E. Variación corta del Procedimiento B que es usada en materiales con media o baja resistencia a la abrasión.

El procedimiento que se seleccionará es el B, debido a que la literatura hace referencia a este como el más usado para este tipo de recubrimientos [72].

Para el análisis de datos se tomó como referencia el estudio hecho por I.M Hutchings [94] y las recomendaciones de la ASM [90], en donde se relacionó el tamaño de la huella con la geometría de la huella dejada por el disco abrasivo. En este ensayo se obtienen dos huellas, la del recubrimiento y la del sustrato como se ve en la Figura 2.17.

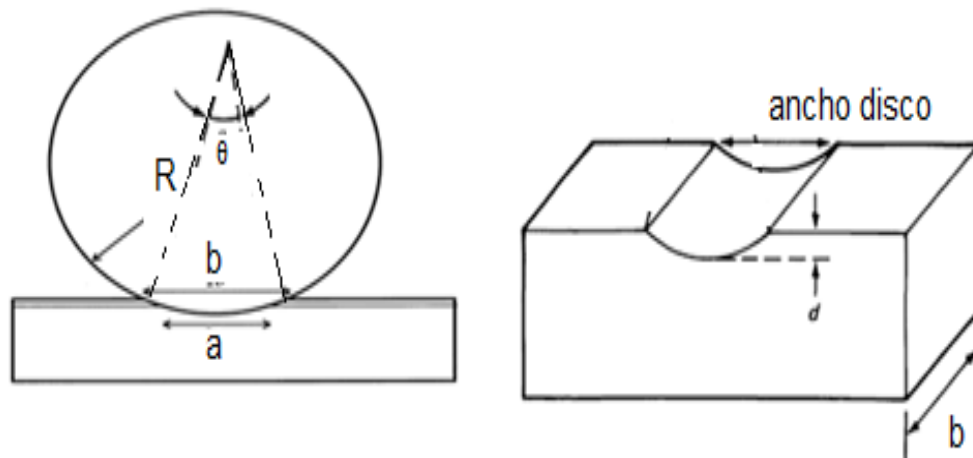


Figura. 2.16. Geometría de la huella dejada para calcular el volumen perdido [91, 92]

donde R es el radio de la rueda, b es el largo de la huella del recubrimiento, a es el largo de la huella del sustrato y θ el ángulo de la huella de la sección removida.

Las ecuaciones usadas para calcular el volumen fueron:

Para calcular el ángulo θ se usó el teorema del coseno llegando a

$$\theta = \cos^{-1}\left(-\frac{a^2}{2R} + 1\right) \quad (5)$$

Luego se calcula el área de la sección con

$$Area_seccion = \frac{\theta}{2}R \quad (6)$$

y se resta el área del triángulo

$$Area_triangulo = \frac{a}{2} * \sqrt{R^2 * \left(\frac{a}{2}\right)^2} \quad (7)$$

que dando el área de la sección removida

$$Aseccion = \frac{\theta}{2}R - \frac{a}{2} * \sqrt{R^2 * \left(\frac{a}{2}\right)^2} \quad (8)$$

Finalmente, el volumen removido se calculó con el área y el espesor del disco que es de 12,7 mm.

$$Volumen = Aseccion * 12,7 \quad (9)$$

Los cálculos se hicieron por Tablas y por software de diseño para corroborar el volumen desplazado.

2.3.3.4.2. Medidas desgaste por deslizamiento en seco “pin-on-disc”

Para medir la huella dejada por el ensayo de desgaste por deslizamiento en seco “pin-on-disc” se usó la metodología realizada por M.G. Gee y colaboradores [95], y F. Suárez y colaboradores [96], las cuales se basaron el modelo de Archard, para calcular el volumen desplazado para los

materiales monolíticos o de pruebas en las que el recubrimiento no se rompe por la carga. Esto se hace usando la ecuación 10,

$$V = \frac{\pi \cdot b^4}{64 \cdot R} \quad (10)$$

donde V es el volumen desplazado, b es el ancho de la huella y R el radio de la esfera.

La anterior relación asume que la forma de la huella es conforme a la forma de la esfera. Esta suposición se ha demostrado que es verdad en muchos casos. Y según la ley de Archard de desgaste, la tasa de desgaste K se obtiene con la ecuación 11,

$$K = \frac{V}{S \cdot N} \quad (11)$$

donde S es la distancia recorrida y N es la carga.

2.4 Relación del desgaste con la dureza

En investigaciones llevadas a cabo por Liang Fang y colaboradores [97], y G.J. Gore y colaboradores [98], indican que en los ensayos de desgaste abrasivo a tres cuerpos los recubrimientos sufren desgaste cortante ("cutting", ó erosionado) y desgaste por deformación plástica. En el primer caso las partículas de arena se embeben en el caucho y aran la superficie ensayada; mientras que en segundo caso, conocido también por rodadura las partículas de arena, simultáneamente ruedan y deslizan entre el caucho y la superficie ensayada, los bordes irregulares y filosos de la arena ejercen elevada presión sobre la muestra causando indentación, deformación plástica y desprendimiento de material. Estos dos fenómenos son principalmente gobernados por la velocidad, fuerza de contacto entre la rueda y la muestra y la dureza relativa de estos dos; con fuerza reducida y/o bajas durezas en la muestra se genera rodadura ("cutting") [99] debido a que el caucho no se deforma lo suficiente como para embeber las partículas de arena estas ruedan y deslizan entre las dos superficies.

La pérdida de material por la abrasión a tres cuerpos puede ser expresada como:

$$W = pW_c + (1-p)W_d \quad (12)$$

donde W es el volumen total perdido del material ensayado, W_c es el volumen perdido causado por el arado ("cutting"), W_d es el volumen perdido causado por la deformación plástica y p es la probabilidad del desgaste por arado. El primer término de la expresión anterior muestra la contribución del desgaste por arado del total del desgaste. En otro estudio [100] se demostró que la probabilidad p se incrementa mientras el desgaste por arado decrece cuando se incrementa la dureza del material. En la Figura 2.18, se muestra la gráfica de este tipo de desgaste.

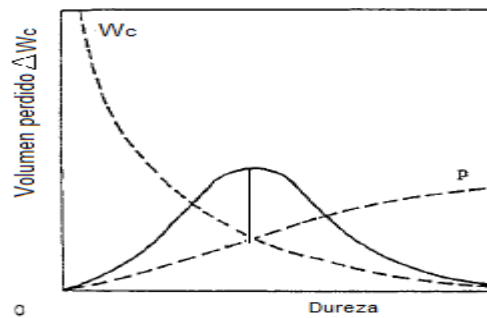


Figura 2.17. Ilustración esquemática del desgaste por arado relacionado con la dureza del material en la abrasión a tres cuerpos [97, 98]

Paralelamente, en investigaciones hechas por Kraghelsky [101], Challen y Oxley [102] y Challen y colaboradores [103], en sus modelos matemáticos encontraron que para desgaste abrasivo por deformación plástica la pérdida de volumen W_d fue inversamente proporcional a la dureza del material. En la Figura 2.19 se muestra como W_d varía con la dureza de l material.

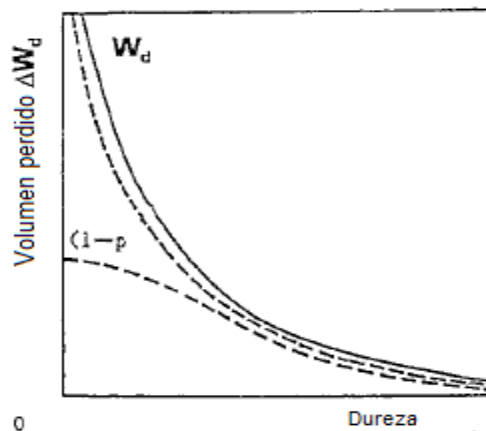


Figura 2.18. Ilustración esquemática del desgaste por deformación plástica relacionado con la dureza del material en la abrasión a tres cuerpos [97, 98]

Si los dos tipos de desgaste W_c y W_d se combinan según la ecuación (12), y relacionando los resultados con las durezas, se pueden obtener dos resultados, uno donde básicamente se tiene una curva decreciente que significa que hubo una baja contribución de desgaste por arado, y

otra donde la curva presenta incrementos en la trayectoria a medida que aumenta la dureza que indica que hubo alta contribución de desgaste por arado. En la Figura 2.20, se muestra una ilustración de estos comportamientos.

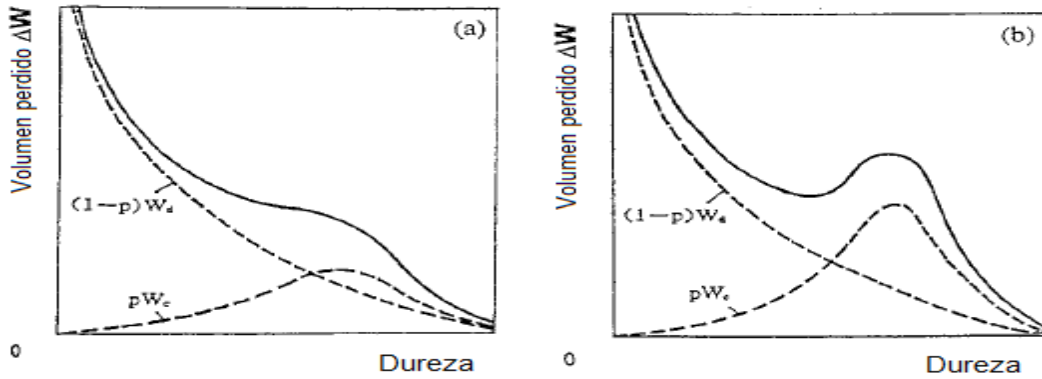


Figura 2.19. Ilustración esquemática del volumen perdido relacionado con la dureza del material (± 5) con baja contribución de desgaste por arado, (b) con alta contribución de desgaste por arado
 [98]

Haciendo la relación de la dureza con el volumen desplazado y con el análisis micrográfico de las huellas dejadas por los diferentes ensayos de desgaste, se puede inferir el mecanismo de desgaste presente.

Capítulo 3

3 Desarrollo experimental

3.1 Procedimiento experimental

En este capítulo se expondrá el desarrollo experimental de toda la investigación, los parámetros utilizados tanto para las pruebas de desgaste abrasivo como para el estudio microestructural, el diseño de experimentos y las hipótesis de investigación.

3.2 Preparación de la superficie

El sustrato utilizado fue una aleación de cobre suministrado por la empresa Coctemar a la cual se le hizo un análisis químico. Este análisis mostro que es un **latón amarillo**. Para poder tener una adecuada preparación de la superficie a proyectar, el sustrato debe ser previamente lijado con un papel lija con tamaño de grano de 80, esto con el objetivo de quitar grasa o mugre. Posteriormente se procede a hacer la preparación de la superficie para generar una rugosidad apropiada para mejorar la adherencia, los métodos utilizados fueron: granallado por alúmina ó metálico Al_2O_3 y preparación por disco abrasivo.

- Granallado con arena

Este es el método con mayor uso en la preparación de superficies para proyección térmica, debido a que se generan superficies de anclaje para los recubrimientos. Se utilizó arena comercial, con un tamaño aproximado de partícula de 200 μm , se realizó en la misma cámara con una presión de 100 psi y tiempo de 10s.

- Granallado con Al_2O_3 :

Se utilizó primero alúmina con un tamaño de partícula de 100 μm , con una presión de 0,69 MPa, durante 10s, después se proyectó un tamaño de partícula aproximadamente de 500 μm bajo las mismas condiciones de presión y tiempo. Se usaron dos tamaños de partícula debido a que el tamaño influye en la rugosidad de los sustratos y como lo que se quiere es tener la mayor rugosidad, primero se hace con una partícula fina de 100 μm , donde se deforma la superficie y

luego con las partículas de 500 μm se refina y aumenta las cavidades donde se anclará el sustrato.

- Disco abrasivo:

Este método es más económico que el granallado pero la desventaja es que la pieza debe tener un área mínima para poder manipularla, además, por efectos de la fricción del disco abrasivo con la pieza, esta se puede calentar de tal modo, que si no es lo suficientemente grande para disipar el calor podría deformarse y perder la forma original, dejando inservible la pieza a proyectar. Por este motivo, generalmente este método se usa con agua, o dejando un tiempo de enfriamiento en las piezas pequeñas. Por esto debe prepararla un operario con experiencia en el manejo para no recalentar la pieza y causar deformaciones que impidan la proyección del recubrimiento, para este ensayo se utilizó un disco abrasivo de una pulidora marca Black Decker durante 10 s.

Para medir la rugosidad de las muestras preparadas por los tres métodos se uso un rugosímetro Hommel Tesler T 500, calibrado en el estándar DIN 4777. En este modo se mide la rugosidad R_a que es la rugosidad media aritmética, la rugosidad R_z que es la rugosidad media tomada entre picos y valles, y por último, mide la rugosidad R_t que es el máximo de un pico o un valle. En la figura 3.1 se muestra una foto del rugosímetro.



Figura 3.1. Foto rugosímetro Hommel Tesler T 500
[104]

3.3 Descripción del proceso de proyección

Para la proyección de los recubrimientos se uso un equipo CastoDyn DS 8000, que es un equipo oxiacetilénico modular. Previo a la proyección se realizó la preparación de la superficie, y se aplicó un desengrasante.

En la Figura 3.2 se muestra una foto de la pistola CastoDyn DS 8000 con todos los componentes. En la Figura 3.3 se muestra una foto donde se muestra como se regula la presión de succión del material en polvo [53].



Figura 3.2. Foto de la pistola CastoDyn DS 8000 usada



Figura 3.3. Calibración presión de succión del material en polvo

Una de las mayores ventajas del equipo CastoDyn DS 8000 es ser modular, además, permite una amplia gama de aplicaciones, es práctico, ligero, robusto y dotado de su propio maletín de transporte. Tiene máxima seguridad de trabajo con el cierre rápido de la llama y es muy fácil utilizarlo ya que tiene una sola válvula de reglaje [53]. Las desventajas son; presenta velocidades

bajas entre 40 a 100 m/s y por tanto los recubrimientos generalmente tienen una fuerza de adherencia más baja, mayor porosidad y baja fuerza de cohesión total entre las partículas, comparado con otros procesos de proyección térmica [52, 54, 59].

El equipo CastoDyn DS 8000 es un equipo oxiacetilénico modular, diseñado para proyectar una amplia gama de aleaciones y otros materiales, tiene diferentes aplicaciones que van desde recubrimientos antiabrasión, hasta de protección térmica. Posee cuatro módulos Standard de Proyección (SSM) el CDS 8000 que permite proyectar una amplia gama de familias de materiales en polvo [53]. Este equipo consta de una fuente de calor que es una llama proveniente de la mezcla de gas combustible y oxígeno, adicionalmente emplea un alimentador de polvos, en donde se pueden incluir materiales no metálicos. El polvo es almacenado en una tolva en la parte superior de la pistola, el cual es proyectado dentro de la llama por una cantidad pequeña de oxígeno, que es separada del suministro de gas [53]. En la Figura 3.4, se presenta el esquema de pistola CastoDyn DS 8000.

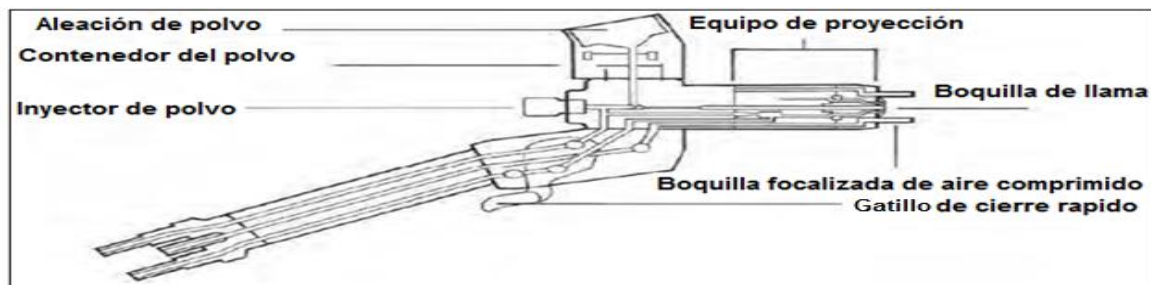


Figura 3.4. Esquema de pistola CastoDyn DS 8000 [105]

La pistola consta de cuatro alimentadores: gas combustible, oxígeno, aire comprimido y material en polvo. En la Figura 3.5, se muestra como se hace la conexión de la pistola con los diferentes gases.

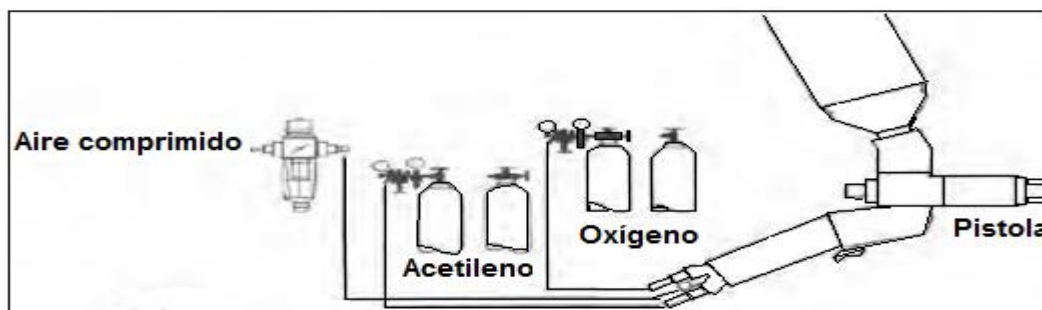


Figura 3.5. Diagrama de disposición de los gases para la pistola Castodyn 8000 [105].

Los pasos para la deposición de los recubrimientos fueron los siguientes:

- Ensamble de la pistola utilizando los módulos de proyección SSM10 para Proxon 21021 (aleación que permite dar una mejor adherencia al recubrimiento) y SSM30 para Metaceram 25050, cada uno con su correspondiente inyector.
- Conexión a los suministros de oxígeno, acetileno y aire comprimido, utilizando los acoples rápidos para cada entrada.
- Instalación del contenedor de polvo en su respectivo soporte con ajuste por medio del obturador en la posición verde.

La deposición se realizó en los siguientes pasos:

- 1) Se realizó primero un calentamiento, primero en la parte posterior de la probeta y después en la cara donde se depositará el recubrimiento, está no excedía los 60 °C.
- 2) Puesta a punto del encendido del equipo: Primero se proyectó el material sin aire, lo cual permitió que se produzca mejor la reacción exotérmica.
- 3) Los recubrimientos se proyectaron con los parámetros mostrados en la Tabla 3.1, que son los recomendados por el fabricante [53].

.Tabla 3.1. Parámetros de deposición de los recubrimientos [53]

PARÁMETRO	Proxon 21021	Metaceram 25050	Proxon 21071
Presión de oxígeno (MPa)	0,4	0,4	0,4
Presión de acetileno (MPa)	0,07	0,07	0,07
Presión de aire comprimido (MPa)	0,06	0,06	0,06
Distancia de proyección [mm]	150	85	150

3.4 Ensayos mecánicos

3.4.1 Dureza Knoop

El durómetro usado fue un LECO de referencia M-400-G2 que se encuentra en el laboratorio de la Universidad el cual cuenta con las condiciones de humedad y temperatura controlados, debido a que es un requisito para este tipo de pruebas, además se puede intercambiar los indentadores para medir la dureza Knoop o Vickers. Este equipo cuenta con diferentes configuraciones para

programar la carga en dos rangos, para cargas bajas y cargas altas; siendo la mayor carga posible de 500g. Además con diversos niveles de tiempo de penetración.

En esta investigación las probetas usadas se pulieron con un papel lija para dejar homogénea la superficie y fuera visible la huella del indentador, el cual fue un indentador de microdureza Knoop. La toma de datos se hizo con una carga de 4,9N. Todas las medidas se hicieron con el mismo tiempo de indentación de 5s, cada muestra se midió 10 veces con cada carga y se calculó el promedio de cada una. En la Figura 3.6 se muestra la foto del equipo de dureza usado.



Figura 3.6. Equipo de dureza usado

3.4.2 Desgaste abrasivo a tres cuerpos

Los ensayos de desgaste DSRW se hicieron siguiendo la norma G-65 parágrafo B. Para esta prueba se realizaron los siguientes pasos:

Primero se limpiaron las probetas con alcohol para quitar cualquier mugre o grasa, luego se secaron con aire caliente con un secador de pelo para quitar el exceso de alcohol, a continuación se prosiguió con medir su masa inicial con una balanza de 4 dígitos de precisión, se tomaron tres medidas por probeta y se calculó el promedio, siendo este el dato inicial.

Luego de medir la masa, se montaba la probeta en la máquina de la Universidad Nacional la cual cuenta con un PLC para calibrar los diferentes tipos de pruebas que se pueden hacer y los tiempos de duración. Para este proyecto se calibró con el procedimiento B y el ensayo duraba en promedio 10 minutos. Por otro lado, la arena utilizada para el ensayo fue de origen nacional, esta se mantuvo en un cuarto con un calentador eléctrico para extraerle la humedad, con el fin de que la humedad no fuera un parámetro que modificara los resultados.

Luego del ensayo se volvieron a pesar las probetas para determinar la masa removida, se tomó el promedio y se midieron con un calibrador pie de rey o regla, las huellas dejadas por el ensayo para poder así calcular el volumen desplazado. Además, se tomaron fotos por MEB para establecer el mecanismo de desgaste predominante en la prueba, con ayuda de la prueba de dureza. En la Figura 3.7 se muestra un bosquejo del equipo de abrasión a tres cuerpos usado. Y en la Figura 3.8 se muestra una foto donde se parecía la forma de la huella dejada por el equipo de abrasión a tres cuerpos y la longitud de la misma.

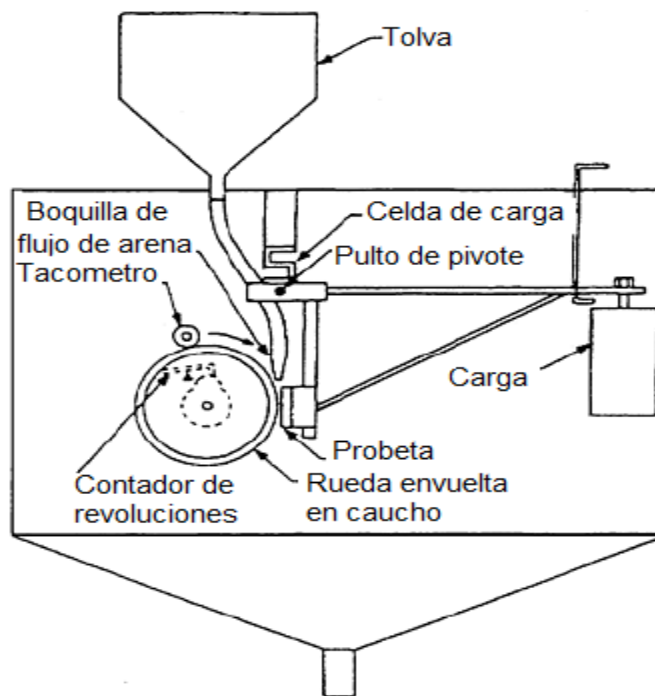


Figura 3.7. Bosquejo del equipo de abrasión a tres cuerpos
[86]



Figura 3.8. Foto de la medición de la huella de desgaste abrasivo a tres cuerpos

3.4.3 Medición del COF por la prueba de deslizamiento en seco “pin-on-disc”

Esta prueba básicamente es un ensayo de abrasión a dos cuerpos, y se desarrolló en el laboratorio de materiales de la Universidad Nacional el cual cuenta con las condiciones de humedad y temperatura controladas. El equipo usado fue un micro tribómetro CETR-UMT-2-110 el cual se puede calibrar para diferentes cargas, además consta de una torreta giratoria donde se monta las probetas, que a su vez se puede programar la velocidad de giro, es decir las rpm del ensayo. El indentador que se usó es una bola de acero con una dureza de 65 Rc.

Las pruebas de “pin-on-disc” se desarrollaron con una duración de tiempo de 10 minutos y con una carga de 400g. Como esta técnica deja recubrimientos irregulares, los COF no se estabilizan en un rango. Por tal motivo, se optó por pulir algunas muestras y así poder emparejar la superficie. En la Figura 3.9 se muestra una foto del tribómetro que se uso en esta investigación el cual es un equipo de rueda en seco “pin-on-disc”. En la Figura 3.9 se observa los componentes del micro-tribómetro y se aprecia donde se manipula y programa el equipo, además como es la toma y muestra de datos del COF.

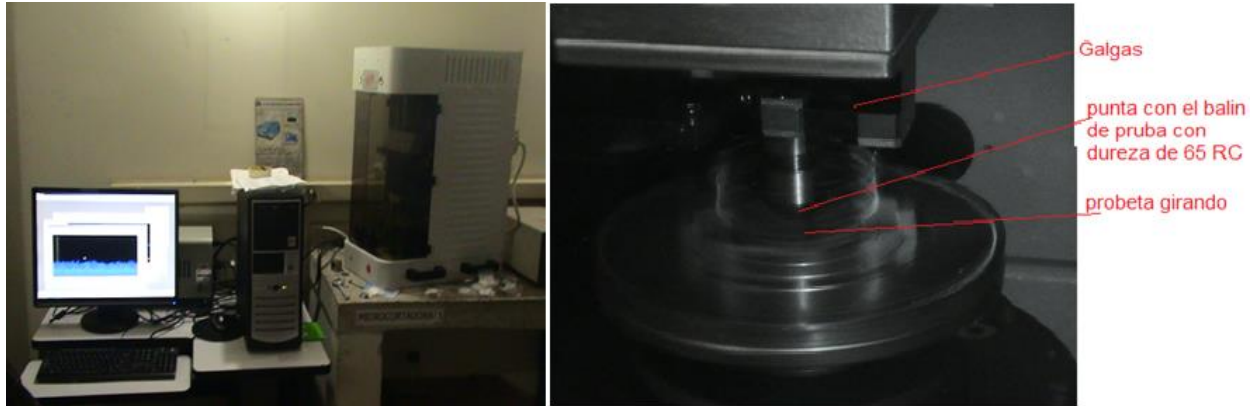


Figura 3.9. Equipo de “pin-on-disc” en funcionamiento

3.4.4 Prueba de adherencia por rayado transversal

La prueba usada, fue la modificación de la norma usada para medir la adherencia por rayado con equipos de Scratch tests C633, debido a que si se montara en forma tradicional la aguja del equipo se dañaría. El equipo usado para esta investigación se encuentra en el Laboratorio de Materiales de la Universidad Nacional, el cual cuenta con las condiciones de humedad y temperatura controladas debido a que es un requisito para esta prueba. El equipo usado fue el CSM Revetest Xpress Scratch Tester el cual es un equipo que se puede programar para mantener la carga y velocidad de desplazamiento constante o variable, dependiendo de la medición deseada. En la Figura 3.10 se muestra el equipo.



Figura 3.10. Equipo de rayado “scratch test”

Para este ensayo las probetas se cortaron transversalmente y se montaron en resina fenólica, posteriormente se lijaron con lijas con varios tamaños de granos hasta llegar a un acabado espejo y se procedió con el ensayo el cual se hizo con dos cargas constantes; la primera con 5N y la segunda con 10N, y con una velocidad de desplazamiento de 10mm/min. Terminado el ensayo se observó en el analizador de imágenes la huella del triángulo proyectado para medir las distancias, y con la ayuda de las imágenes MEB se determinó el tipo de falla presente en la interface del recubrimiento sustrato.

3.4.5 Ensayo de adherencia

La prueba de rayado o “scratch test” ha sido por muchos años el método para medir la adhesión y cohesión entre la interface recubrimiento-sustrato [106-107], para esto se define que es adherencia y cohesión.

Adherencia: Se refiere a la habilidad del recubrimiento o revestimiento para permanecer unido al sustrato en condiciones de servicio y sin degradación en el tiempo. Estrictamente la adherencia es una propiedad asociada a la interface entre el sustrato y el revestimiento y depende de unión a nivel atómico o del anclaje mecánico entre ambos.

Las fallas cohesivas dependen de las propiedades estructurales de los materiales del recubrimiento-sustrato, es decir las fuerzas de cohesión son las que permiten la atracción entre moléculas que mantiene unidas los recubrimientos.

La prueba de rayado comprende de una aguja de diamante la cual se desliza a través de la superficie del recubrimiento bajo una carga que se incrementa hasta que ocurra una falla definida, la carga a la cual se produce la falla se conoce como carga crítica L_c . Diferentes fallas son observadas en los recubrimientos incluyendo desprendimiento del mismo, fisuras a través de los espesores y deformación plástica o agrietamientos en el sustrato o en el recubrimiento [108]. En el momento del ensayo es usual que varios modelos diferentes de fallas ocurran al mismo tiempo y esto puede hacer que los resultados del ensayo sean difíciles de interpretar. En la Figura 3.11 se muestra un esquema de los diferentes modelos de fallas que se presentan en función de la dureza del recubrimiento y el sustrato.

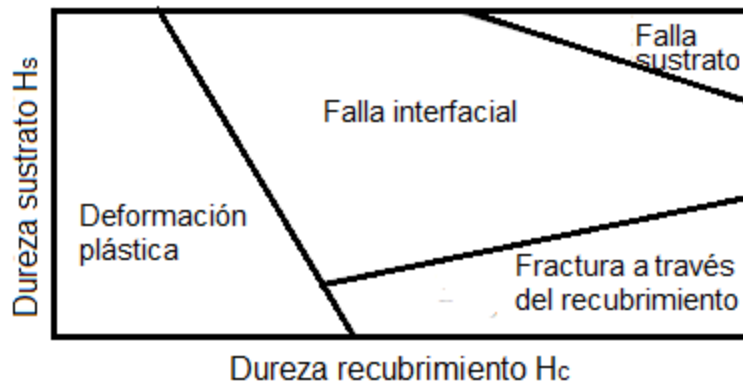


Figura 3.11. Esquema de los varios modelos de fallas de la prueba de rayado en función de la dureza del sustrato y el recubrimiento (H_s y H_c respectivamente) [108]

Como se ve existen cuatro zonas bien definidas, en la que se tiene:

- Para recubrimientos blandos y sustratos blandos la prueba es dominada por deformación plástica y formación de ranuras o grietas.
- Para recubrimientos duros en sustratos blandos la deformación del sustrato es predominantemente plástica, mientras que el recubrimiento puede deformarse plásticamente o fracturarse debido a que se dobla siguiendo la huella creada por la deformación plástica del sustrato.
- Para recubrimientos blandos sobre sustratos duros se tiende a deformar plásticamente y alguna extrusión entre la aguja y el sustrato puede ocurrir. Considerable adelgazamiento del recubrimiento por deformación plástica se producirá antes de la deformación plástica y fractura del sustrato.
- Para recubrimientos duros en sustratos duros la deformación plástica es mínima y domina la fractura por rayado [108].

La prueba de rayado no es un buen sustituto para medir la adhesión de recubrimientos blandos. Existen varias normas para hacer esta prueba, una de las cuales es la ASTM C1624-05 y la DINEN1071-3 [109-110]. En estas normas se detalla un atlas de las posibles fallas que se puedan presentar siendo más clara en al ASTM C1624-05.

Debido a que la prueba de rayado se aplica a capas delgadas, y los espesores obtenidos por la técnica de proyección térmica son mucho mayores que las capas delgadas, hacer un ensayo según la norma ASTM C 633 no serviría, por esto se usa la ISO/WD 27307. Además, se podría dañar el equipo, por esto se tomó este tipo de montaje que se basó en los ensayos hechos por Aleksandar Vencel y colaboradores [40]. En la Figura 3.12 se observa cómo se mide el triángulo proyectado y los tipos de triángulos que identifican las fallas cohesivas y adhesivas.

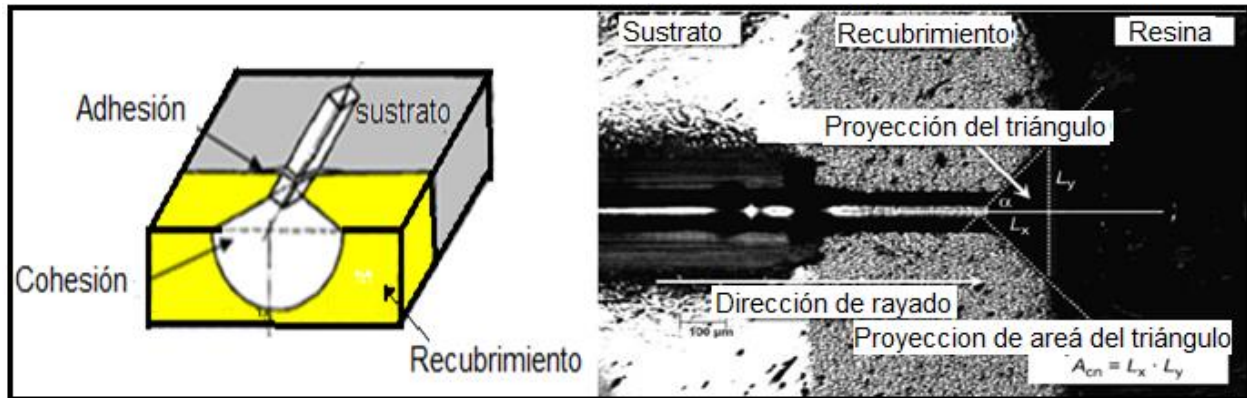


Figura 3.12. Formas de las posibles fallas en la prueba de rayado transversal [40]

Como se ve en la Figura 3.11 existen dos tipos de fallas que pueden ocurrir, adhesiva y cohesiva. De modo que la calidad del recubrimiento se determina principalmente con la resistencia de los enlaces de adherencia. Esta falla sucede en la interface recubrimiento-sustrato, mientras la fuerza de cohesión indica el comportamiento del recubrimiento al desgaste, y sucede en la superficie del recubrimiento y se mide con la proyección del área del triángulo formado con la ecuación 6 [40,41].

$$A = L_x * L_y \quad (13)$$

donde

- A es el área del triángulo
- L_x es la altura del triángulo
- L_y es la base del triángulo

3.5 Técnicas de caracterización
 3.5.1 Técnicas de caracterización microestructural
 3.5.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Para identificar la estructura cristalina presente en cada recubrimiento se usó la técnica de Difracción de Rayos X o DRX por sus siglas. Esta técnica brinda información acerca de las estructuras cristalinas de los materiales, como las fases presentes, tamaño del cristalito, microtensiones y macrotensiones, parámetro de red, y distancia entre planos. Esto es posible ya que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son de la misma longitud de onda que la distancia interplanar de la red cristalina del material estudiado. Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual plantea que los Rayos X incidentes sobre una muestra cristalina producirán difracción de éstos cuando se cumple la Ecuación (1). En la Figura 3.13 se presenta un esquema de cómo difractan los rayos X.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (14)$$

donde, λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (medido con respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de reflexión.

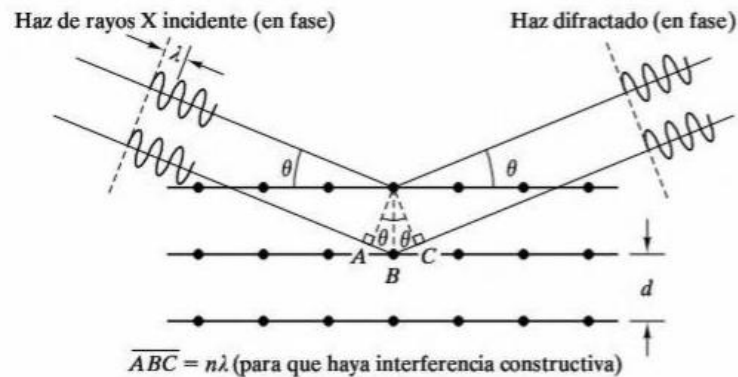


Figura 3.13. Geometría del proceso de difracción de la radiación X [164]

Los rayos X difractados se analizan según las siguientes características:

Su posición angular respecto al haz incidente (identificación de fases y tensiones). La intensidad depende del plano difractante para una estructura cristalina dada. La fracción de volumen de los granos en condición de difractar nos puede indicar la orientación preferencial. La forma, que relaciona la distribución de la intensidad alrededor del ángulo de difracción [111].

Con la técnica de DRX se puede calcular el tamaño del grano, donde este está definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino. Cada dominio tiene diferente orientación. El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer, ecuación 2, en la cual se debe tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X [112, 82].

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (15)$$

donde λ es la línea monocromática $K\alpha$ del cobre, longitud de onda de 1.540998 Å, utilizado durante los ensayos de XRD, θ es el valor del ángulo al cual se observa el pico de interés. Hay que tener en cuenta que generalmente en el eje x de los difractogramas lo que aparece es 2θ , por lo tanto se debe tener cuidado al introducir este valor en la ecuación. Por ejemplo, si el pico de interés se encuentra en 40.2° entonces el valor de θ es 20.1° , β es el valor del ancho del pico a la altura media. También debemos tener cuidado a la hora de ingresar este valor en la ecuación ya que β debe estar en radianes. Como una última precaución, si el valor de β lo obtenemos de un difractograma en el cual nuevamente el eje x está en función de 2θ tendremos que dividir el resultado de β entre 2. El tamaño de grano es t y en este caso se obtendría en angstroms dependiendo de las unidades en las que introduzcamos la longitud de onda del material usado.

Para este análisis se utilizó el equipo disponible en la Universidad Nacional sede Bogotá, el cual es un Panalytical X'Pert PRO MPD con un equipo X-pert Pro Panalytical con la línea monocromática $k\alpha$ del cobre (1,540998Å) trabajando a 45 kV y 40 mA. El rango de barrido fue de 20° a 80° , con tamaño de paso de 0.02° en modo continuo. Se analizó la microestructura de los recubrimientos obtenidos en el modo Bragg-Brentano con el fin de establecer las fases presentes. De igual modo, se encontró el tamaño de grano utilizando la fórmula de Scherrer y el software Origin para ajustar los picos y hallar el ancho medio de cada pico. Las mediciones de XRD se realizaron con línea monocromática $K\alpha$ del cobre, longitud de onda de 1.540998 Å, intensidad de corriente de 40 mA y una diferencia de potencial de 45 kV. El rango de barrido fue de 20° a 90° , con tamaño de paso de 0.02° en modo continuo.

Por último y no menos importante para calcular los esfuerzos residuales para las muestras proyectadas, se hizo usando la ecuación:

$$\varepsilon = \frac{d_n - d_0}{d_0} \times 100\% \quad (16)$$

donde d_0 es la distancia interplanar para el material en polvo y d_n es la distancia interplanar para el material proyectado. Si $d_n > d_0$ el esfuerzo es por tensión y si $d_n < d_0$ el esfuerzo es por compresión. La distancia entre planos se calcula por medio de la ley de Bragg. De acuerdo a a B.D. Cullity [113] si el valor es menor 0,1%, el corrimiento del pico se debe a factores del equipo, entre otros.

3.5.1.2 Fluorescencia de rayos X

La técnica Fluorescencia de rayos X (FRX) es un método no destructivo utilizado para análisis elemental de los materiales. Una fuente de rayos X se utiliza para irradiar la muestra que causa que los elementos de la muestra emitan sus rayos X característicos. Un detector en el sistema se utiliza para medir las posiciones de los picos de fluorescencia de rayos X para cualificar la identificación de los elementos presentes, y para medir las intensidades de los picos para la determinación cuantitativa de la composición. Todos los elementos, con excepción de los elementos livianos H, C, Li, Be, B, N, O y de los elementos transuránicos pueden ser detectados [114]. Desde la década de 1950 la FRX se ha utilizado ampliamente para el análisis de sólidos, polvos, y líquidos. La técnica se extendió a analizar los materiales de película delgada en el década de 1970. El FRX puede utilizarse de forma rutinaria para la determinación simultánea de la composición elemental y el espesor de películas delgadas. La técnica es no destructiva, rápida, precisa, y potencialmente de gran precisión. Los resultados están de acuerdo con otras técnicas de análisis elemental como agente químico húmedo, haz de electrones de excitación, entre otras técnicas [115].

La instrumentación necesaria para llevar a cabo mediciones FRX suele estar compuesta por tres partes principales: la fuente principal de rayos X, el espectrómetro de cristal, y el sistema de detección. Un esquema de un equipo de fluorescencia de rayos X se muestra en la Figura 3.14. Los rayos X emitidos por la muestra son causados por alta energía (o longitud de onda corta) incidente los cuales viajan en una dirección determinada y pasan a través del colimador primario.

El cristal, orienta el reflejo a partir de un conjunto de planos cristalinos, reflejando una longitud de onda de rayos X, a un ángulo determinado [114].

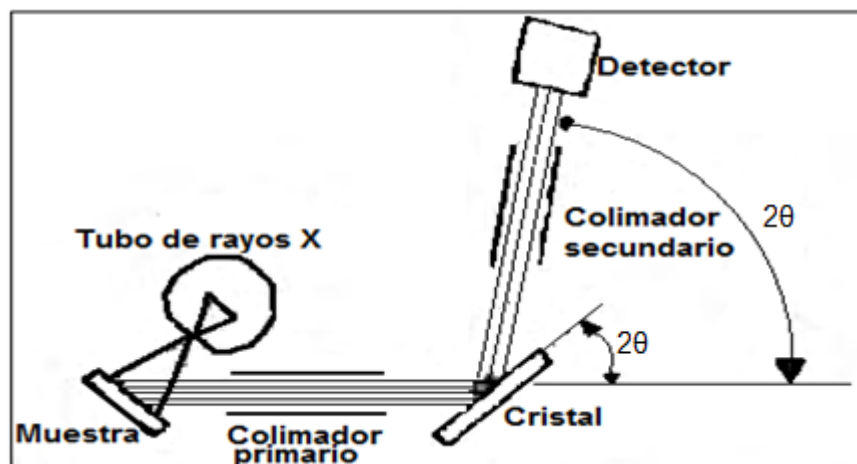


Figura 3.14. Esquema de la instrumentación de un equipo de Fluorescencia de Rayos X [115]

Para la investigación se realizaron análisis de los elementos presentes de los recubrimientos antes y después de la proyección y también del sustrato de bronce. Se realizó una limpieza antes de ser analizados con acetona e isopropanol con un limpiador ultrasónico. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Fluorescencia marca Philips modelo MagiXPro. PW-2440 con un tubo de rodio. Este equipo tiene una sensibilidad de 200ppm (0,02%) en la detección de elementos metálicos pesados.

3.5.1.3 Técnicas de microscopía electrónica

Las técnicas de microscopía electrónica permiten la observación de la microestructura y morfología superficial de los recubrimientos debido a que se puede usar con una resolución que supera a la correspondiente a una observación óptica. Paralelamente, la microscopía es un área de trabajo multidisciplinar y de procesos [116], por tanto, es aplicable a muchos tipos de muestras. Para esta investigación se usó básicamente microscopía electrónica de barrido (MEB), y microscopía electrónica de transmisión (MET). Con estas técnicas es posible identificar los elementos presentes desde el Na hasta el U [117].

Hay que considerar además que cuando se observa una imagen microscópica de una muestra, hay que tener en cuenta como se ha generado, es decir, el tipo de microscopio del que proviene

y por lo tanto la interacción con la que se formó. Por lo tanto, para entender una imagen microscópica debemos tener en cuenta que lo que vemos no es el objeto propiamente dicho, sino como responde el objeto a la interacción de la sonda de electrones. Así para comprender lo que estamos viendo debemos entender cuáles son los procesos que tienen lugar para la formación de la imagen.

3.5.1.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio de barrido electrónico logra obtener una imagen y analizar especímenes en bloque. La emisión de electrones del cátodo se da por efecto Schottky o emisión de campo y emisión termoiónica. Los electrones son acelerados a una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que puede ser tan bajo como 0.1 keV o tan alto como 50 keV. El haz de electrones consiste en un flujo colimado de electrones libres de velocidad elevada [83]. El proceso de funcionamiento es por medio de un haz de electrones acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador. La Figura 3.15 muestra un esquema general de un MEB.

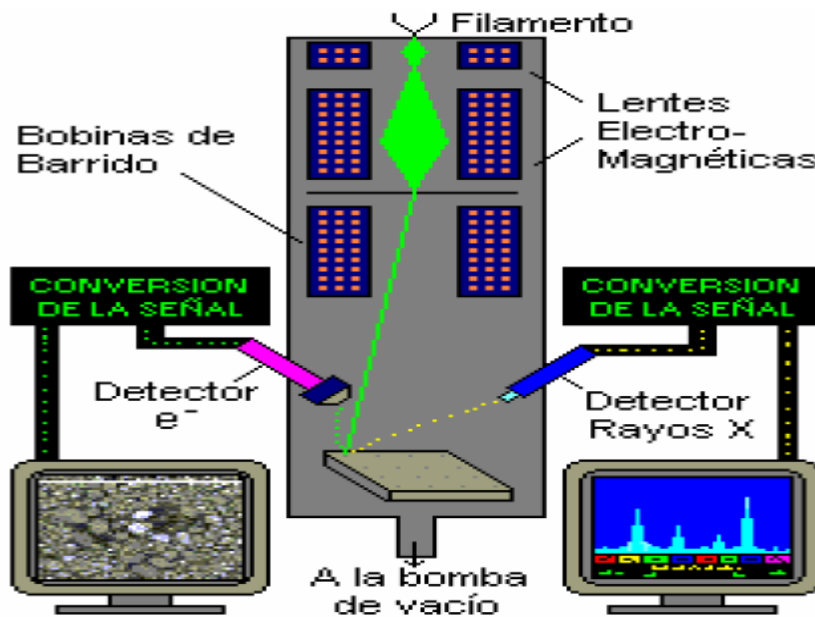


Figura 3.15. Esquema de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido MEB
[116]

Entre los componentes básicos de un MEB están el cañón de electrones, el cual proporciona una fuente estable de electrones usados para formar el haz de electrones de sección transversal, dos o más sistemas de lentes (condensadoras y objetiva) encargadas de focalizar el haz, y tubos de rayos catódicos utilizados para el registro y visualización de la imagen.

Para el estudio de materiales, el MEB es una herramienta práctica que sirve para la caracterización morfológica, la cual tiene sus fundamentos por la amplia variedad de interacciones producidas cuando el haz de luz primario de electrones interactúa con la muestra. En un principio estas interacciones se pueden dividir en dos grandes grupos:

- *Interacciones elásticas*, las cuales sólo afectan las trayectorias del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar de manera significativa la energía de éste. Si el haz primario interactúa con el núcleo de los átomos de la muestra, él puede ser dispersado en cualquier dirección. Algunos de estos electrones dispersados tienen la suficiente energía que les permite escapar fuera de la muestra, ellos son llamados electrones retrodispersados.
- *Interacciones no-elásticas o inelásticas*, resultan de la interacción del haz de electrones primario con la energía del espécimen, produciendo los llamados electrones secundarios, los cuales son electrones removidos de la banda de conducción [83,84].

Para este estudio se realizaron barridos con un equipo FEI QUANTA 200 que consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de vacío, electrónica de detección y registro de imagen. Cuenta con un programa con el cual se toman las micrografías (xT microscope control versión 2.01). La prueba de caracterización de composición química no fue posible realizarla, debido a un daño en el sistema vacío. Se reemplazó ésta medición con la de fluorescencia de rayos X, y fue complementada con las mediciones en el microscopio confocal. Se alcanzaron magnificaciones hasta 1600X, se realizaron medidas sobre la superficie y sobre probetas montadas en baquelitas para observar la sección trasversal de los recubrimientos. Las imágenes se tomaron antes y después de las pruebas de abrasión, cof y adherencia.

3.5.1.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Al comprar un microscopio óptico con un microscopio electrónico de transmisión, resultan similares. Sin embargo, un microscopio de luz, aun con lentes e iluminación perfecta, simplemente no tiene la capacidad para distinguir objetos que sean más pequeños que la mitad de la longitud de onda de la luz, la cual tiene un valor promedio de $0,55 \mu\text{m}$. Por otro lado, el principio de funcionamiento de los microscopios electrónicos se basa en la aceleración de electrones, es decir, este microscopio emplea un haz de electrones en lugar de luz (fotones) para enfocar la muestra. Estos electrones son acelerados en el vacío, mediante diferencias de potencial eléctricos que van desde los kV hasta los MV, asociados con longitudes de onda cien mil veces más cortas que las de la luz. El haz de electrones se mueve a velocidades del orden de $0,5c$, lo que implica hacer uso de expresiones relativistas para calcular su masa y velocidad cuando interactúan con la materia. Esta interacción puede originar, entre muchos otros procesos, el de difracción de electrones, cuando la muestra de estudio es suficientemente delgada para que los electrones incidentes la atraviesen [118].

Como los electrones se pueden considerar como ondas de partículas con una longitud de onda (λ) dada por la relación De Broglie

$$p = h/\lambda \quad (17)$$

donde h es la constante de Planck. Los valores de λ para diferentes voltajes de aceleración, son presentados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Longitudes de onda del electrón en función del voltaje de aceleración [118]

Voltaje de aceleración (kV)	Longitud de onda λ (Å)
20	0,0859
40	0,0602
60	0,0487
80	0,0418
100	0,0370
200	0,0251

En la Figura 3.16 se presenta los componentes principales de un MET, el cual consta del cañón de electrones, lentes electromagnéticas, porta muestra y detector o pantalla.

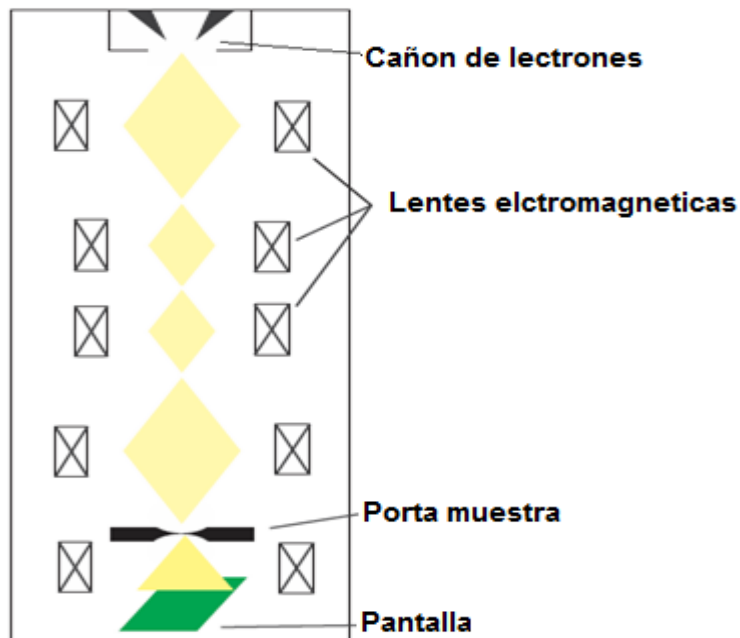


Figura 3. 16. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.
[118]

Según el tipo de interacciones que se detecten, la manipulación de posiciones de la muestra y manipulación de aperturas y diafragmas del microscopio electrónico de transmisión es posible obtener diversos tipos de imágenes, por ejemplo la incidencia directa de los electrones sobre la muestra y la recolección únicamente de los electrones no difractados forma imágenes llamadas de campo claro, en estas imágenes la imagen del objeto es oscura en un fondo brillante, en contraste que cuando se manipula la posición de la muestra, las aperturas del instrumento y se recolectan electrones dispersados se obtienen imágenes llamadas de campo oscuro en las que la imagen aparece brillante con un fondo oscuro. Otro modo de operación es el modo barrido o STEM, en este modo se manipula el as incidente de electrones, haciendo incidir sobre cada punto de un área seleccionada, por cada punto se colectan los electrones transmitidos, por lo que al final del barrido de toda el área un software puede reconstruir una imagen. Por otra parte en el modo de difracción un haz incidente y coherente de electrones es difractado por un cristal delgado colocado en el plano del objeto de la lente objetiva, en este modo pueden producirse dos tipos de patrones de difracción, en un área seleccionada, conocidos como patrones PDA y patrones de difracción de haz convergente, conocidos como patrones PDP. Los patrones PDA son diagramas de puntos muy nítidos que se forman usando un haz de electrones prácticamente paralelo y colocando una apertura en el plano de la imagen para seleccionar un área determinada. Los patrones PDP son un conjunto de discos que se forman enfocando el haz en

un área pequeña de la muestra. Dependiendo de las características de ésta y atendiendo al tamaño de grano se utilizará PDA o PDP. Finalmente el microscopio puede operar en modo de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación ionizante, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan lo que produce la ionización de éstos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de señales de intensidad variable a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (Rayos X continuos).

Si se conoce la constante de difracción del microscopio que se simboliza K' , y se miden los diámetros de los anillos PDA, simbolizados con D' , se pueden determinar las distancias interplanares de la muestra, usando la ecuación 18:

$$d_{hkl} = \frac{K'}{D'} \quad (18)$$

donde d_{hkl} son las distancias interplanares.

Por otra parte, el cálculo del parámetro de red de un material de estudio se puede determinar mediante la relación de Bragg, que se muestra en la ecuación 19:

$$a^2 = \frac{n\lambda^2 L^2}{R^2} \quad (19)$$

donde n es la suma de los cuadrados de los índices de Miller, λ es la longitud de onda asociada, L la longitud de la cámara y R es el radio del anillo difractado [118].

El equipo que se uso para la microscopia electrónica de transmisión fue marca Fei Tecnai 20 Twin operando en el modo de difracción, a una diferencia de potencial de 300 kV y una constante de cámara de 730mm. Se midieron los diámetros de los anillos de un patrón de área selecta y se calculo los parametros de red.

3.5.1.4 Microscopía láser confocal

El microscopio confocal se basa en una técnica óptica de imagen para incrementar el contraste y/o reconstruir imágenes tridimensionales utilizando un “pin-hole” espacial, que es un colimador de orificio de limitante. La generación de imágenes 2D comprende: a) barrido línea a línea de la muestra con un haz láser defletrado en el plano X y Y por medio de dos escáneres galvanométricos, b) detección pixel a pixel de la fluorescencia emitida por la muestra por medio de un tubo fotomultiplicador (PMT) y, c) la digitalización de la información contenida en la señal eléctrica provista por el PMT. Así, la imagen obtenida es afectada por la óptica, la apertura confocal, la digitalización de la información de la muestra (tamaño de pixel) y el ruido. Con el fin de minimizar la influencia de este último se emplean dispositivos optoelectrónicos y electrónicos.

En la Figura 3.17 se presenta el funcionamiento del microscopio láser confocal, en el que el objetivo se emplea para enfocar el láser sobre la muestra, donde hay excitación de la fluorescencia. Esta radiación se recolecta en el objetivo y se direcciona sobre el detector a través del espejo dicrónico. El rango de longitud de onda de interés se selecciona mediante un filtro de emisión, que también actúa como barrera bloqueando la línea de excitación láser. El “pin-hole” se ubica frente al detector, en el plano conjugado al plano del objetivo. Finalmente, la luz proveniente de los planos superior e inferior al plano confocal se encuentra fuera de foco y gran parte no atraviesa el “pin-hole”, por lo que no contribuye a la formación de la imagen [119].

Con esta técnica se observará la superficie de los recubrimientos antes y después de las pruebas de abrasión y “pin-on-disc”, y así poder determinar el mecanismo de desgaste presente. Específicamente se mirará la hulla dejada por cada ensayo.

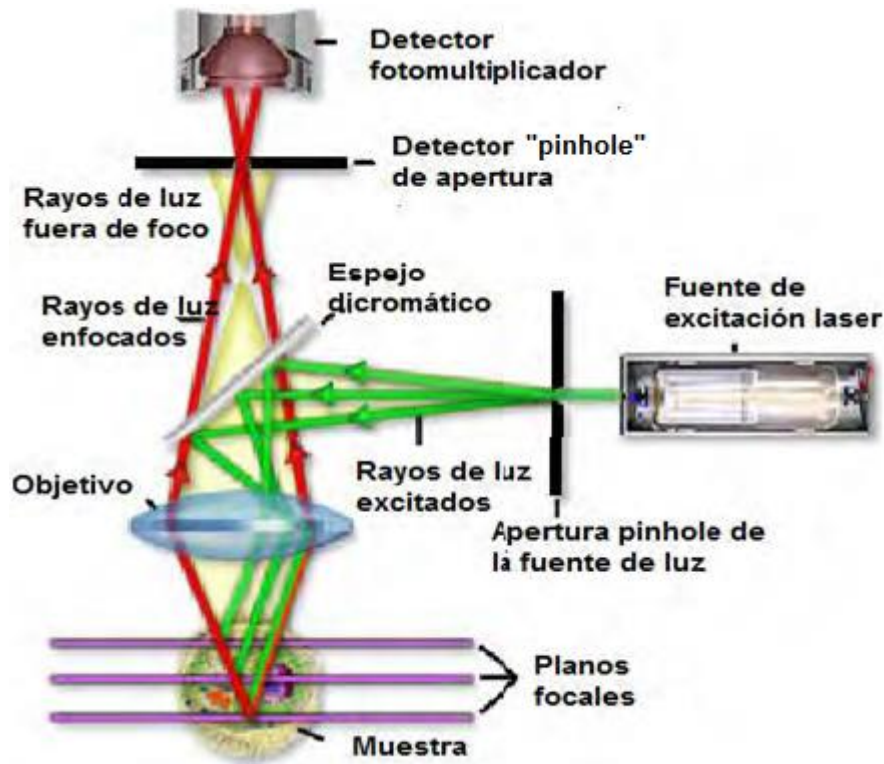


Figura 3.17. Esquema del funcionamiento del microscopio láser confocal [119].

En esta investigación, se realizaron análisis de la superficie de los recubrimientos para hallar el valor de rugosidad R_a y R_{Sa} con un microscopio laser confocal marca Zeiss referencia LSM 700, con poder de resolución máximo de 250 nm, proporcionando imágenes con un aumento máximo de 100X.

3.6 Diseño de experimentos

3.6.1 Tratamientos

Como el objetivo principal de esta investigación es evaluar si el método de preparación de los sustratos y la proyección de la capa liga, tiene algún efecto en el comportamiento al desgaste abrasivo a tres cuerpos, solo se hará el análisis estadístico a este ensayo. El análisis estadístico que se seleccionó para esta prueba fue la distribución de diferencia entre dos medias (two-sample t-test). El cual se utiliza para determinar si dos medias poblacionales son iguales, y con esto descartar algunas de las hipótesis; debido a que se compararán dos medias en cada caso, como primera medida se comparara con el sustrato y luego entre los recubrimientos. En la Tabla 3.3, se presentan los factores que intervienen en este análisis como también las diferentes

formas de los factores. Y en la Tabla 3.4, se presentan todas las combinaciones entre los factores mostrados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Factores y niveles del diseño de experimentos

FACTOR	Formas del factor
Sustratos	Aleación de cobre, Aleación de cobre con capa base
Recubrimiento	Proxon 212071 y Metaceram 25050
Método	Granallado metálico (alúmina) y Pulidora disco abrasivo

Tabla 3.4. Tratamientos para el diseño de experimentos

SUSTRATO	RECUBRIMIENTO	PREPARACIÓN SUPERFICIAL	NOMENCLATURA	TRATAMIENTO	ABREVIATURA
Latón naval	Metaceram 25050	Granallado metálico	(1+ +)	1	BG
		disco abrasivo	(1+-)	2	BP
Latón naval con capa base	Metaceram 25050	Granallado metálico	(1-+)	3	BBG
		disco abrasivo	(1- -)	4	BBP
Latón naval	Proxon 21071	Granallado metálico	(2+ +)	5	CG
		disco abrasivo	(2+-)	6	CP
Latón naval con capa base	Proxon 21071	Granallado metálico	(2-+)	7	CBG
		disco abrasivo	(2- -)	8	CBP

3.6.2 Contraste de hipótesis

Con el fin de determinar si el método de preparación y el uso de capa base tiene un efecto estadísticamente significativo para el comportamiento frente a la resistencia al desgaste, se realizó un análisis con ayuda de la distribución de dos medias, (two-sample t-test). Se escogió este análisis estadístico debido a que al hacer el cálculo de las medias y las desviaciones estándar estas eran razonablemente iguales, además se pueden comparar cada ensayo contra los datos del sustrato, y luego entre ellos. Por esto se hacen tres análisis, uno donde se determina si el recubrimiento ayuda a mejorar las propiedades al desgaste abrasivo, otro para determinar si el método de preparación influye en los resultados, y por último, y no menos importante para determinar si la capa liga influyo en los recubrimientos.

3.6.3 Distribución de diferencia entre dos medias (two-sample t-test).

Como el modelo estadístico se basa en comparar las medias de dos muestras independientes se puede usar este modelo para contrastar las hipótesis de modo que las ecuaciones a usar son:

$$t_0 = \frac{\mu_1 - \mu_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (14)$$

donde t_0 es la t (student) experimental, μ_1 y μ_2 son las medias aritméticas de cada muestra S_p^2 es el estimativo de una varianza común, n_1 y n_2 son los tamaños de las muestras. S_p se calcula de la siguiente manera,

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (15)$$

donde S_1^2 y S_2^2 son las varianzas muestrales de cada muestra. Por último el nivel de confianza empleado fue del 95%, por tal razón el valor de α será de 0.05. Las hipótesis a contrastar se mostraran en el apartado siguiente.

3.6.4 Planteamientos de hipótesis

Las hipótesis estadísticas según el modelo planteado son:

1. *Análisis estadístico para contrastar sí el recubrimiento afecta la prueba de desgaste abrasivo*

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ El recubrimiento no mejora el desempeño al desgaste

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ El recubrimiento mejora el desempeño al desgaste

2. *Análisis estadístico para contrastar sí el método de preparación afecta la prueba de desgaste abrasivo*

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ Los efectos del método de preparación son nulos.

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ El método de preparación y/o la capa liga produce un efecto significativo sobre la respuesta.

3. *Análisis estadístico para contrastar sí la capa base afecta la prueba de desgaste abrasivo*

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ Los efectos de la capa base son nulos

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ La capa base produce efectos sobre la respuesta

En el Anexo 1 se muestra las tablas del contraste de hipótesis para cada caso y si sí o no se acepta la hipótesis nula.

Capítulo 4

4 Resultados y discusión

4.1 Estudio superficial

En los procesos de proyección térmica convencionales la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato depende principalmente del entramamiento mecánico que se hace principalmente con la rugosidad de la superficie del sustrato y la solidificación de las gotas al momento del impacto [13, 15]. En la Figura 4.1 se muestra las micrografías de microscopía electrónica de barrido de las superficies de los sustratos luego de generadas las rugosidades mediante granallado metálico, granallado por arena, y por disco abrasivo, respectivamente. En estas imágenes se observa como los métodos de preparación deforman la superficie modificando la rugosidad del sustrato. Esto se debe a la deformación plástica a la que es sometido la superficie, y dependiendo del mecanismo de preparación existe una respuesta mecánica diferente, en otras palabras, la deformación plástica que sufre la superficie del sustrato se debe a la transferencia del momento entre la arena o alúmina y el sustrato, por esto las superficies finales tiene rugosidades diferentes. De acuerdo a H. Mäkinen el método de preparación afecta la rugosidad y esta a su vez a la adherencia [13]. Por otro lado, el método de preparación mediante disco abrasivo deforma la pieza haciendo arranque de viruta generando los surcos como se observan en la Figura 4.1 (c). Se observa que se logró, con los tres métodos, modificar y generar los surcos en la superficie. Sin embargo, la superficie que se vio más afectada fue la preparada con alúmina, como se puede comprobar con la Tabla 4.1. En la Tabla 4.1, se muestran la rugosidad R_a , que se midió con el rugosímetro Hommel Tesler T 500. Las rugosidades R_t y R_z también fueron medidas pero solo se uso la R_a para hacer la comparación con los demás ensayos, debido a que esta rugosidad es la más usada según las investigaciones consultadas [15-19]. La probeta que tiene mayor rugosidad es la preparada por granallado por alúmina. Esto es debido a que el sustrato es una aleación de cobre y presenta una baja dureza, además es altamente dúctil y blando. El término blando es relativo y no un concepto absoluto, como lo expreso H. Fukanuma [120], y por ende es propenso a sufrir de deformación plástica. Así mismo, la alúmina al ser un material duro, el momento transferido es mayor y por esto hay mayor deformación, por consiguiente generando

surcos más largos [113]. Y de acuerdo con H. Mäkinen [13] y Y.-Y. Wang. [15], quienes investigaron y compararon diferentes métodos de preparación superficial con diferentes sustratos, entre los que están granallado metálico, llegaron a concluir que el método de granallado por alúmina mejoró las propiedades de adherencia debido a que se obtuvo mayor rugosidad. El motivo del aumento de la adherencia se debe a que se generan mayores zonas donde puede existir anclaje mecánico [50], que es la principal forma de adherencia para este tipo de técnica.

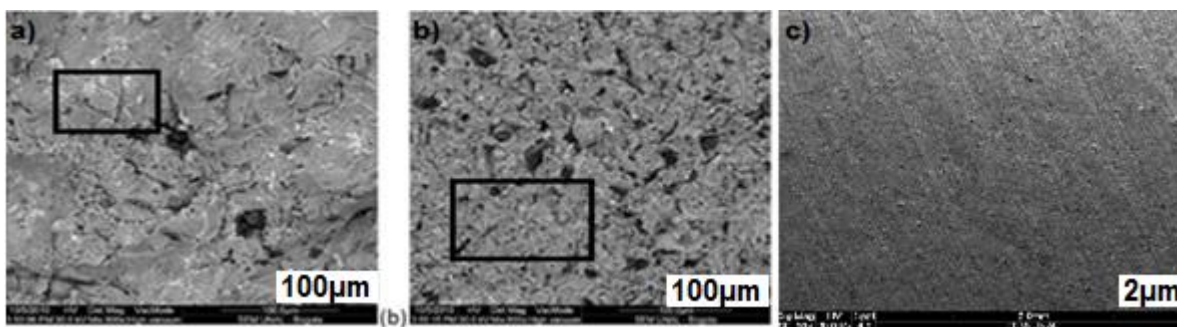


Figura 4.1. Micrografía del sustrato preparado con las tres técnicas (±5) Granallado con arena (b) Granallado con alúmina (c) disco abrasivo

Tabla 4.1. Valores promedios de las rugosidades

	Disco abrasivo	Granallado con alúmina	Granallado por arena
Ra (µm)	4,16 (±0,18)	7,56 (±0,39)	4,44 (±0,42)

Como se aprecia debido al error experimental la rugosidad obtenida por disco abrasivo y por granallado con arena son técnicamente iguales.

4.2 Análisis de composición química y estructura cristalina

4.2.1 Sustrato

Como el sustrato usado fue donado por la empresa Coctemar el cual no se sabía con exactitud su composición se procedió hacer el análisis por FRX. En la Tabla 4.2 se muestran los resultados del análisis químico del sustrato. De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.2 este material presenta un alto contenido de zinc y según la literatura las aleaciones de cobre que presentan un contenido 30% y 40% de Zn, es un latón amarillo, y según la norma UNS el material del sustrato es un latón naval C46400 [121,122]. En Tabla 4.3 se muestra la composición nominal del material UNS C46400. Los usos navales de este tipo de aleación de cobre son ejes de las hélices, herrajes marítimos, accesorios decorativos, sistema de transmisión, ejes de las hélices, torniquetes.

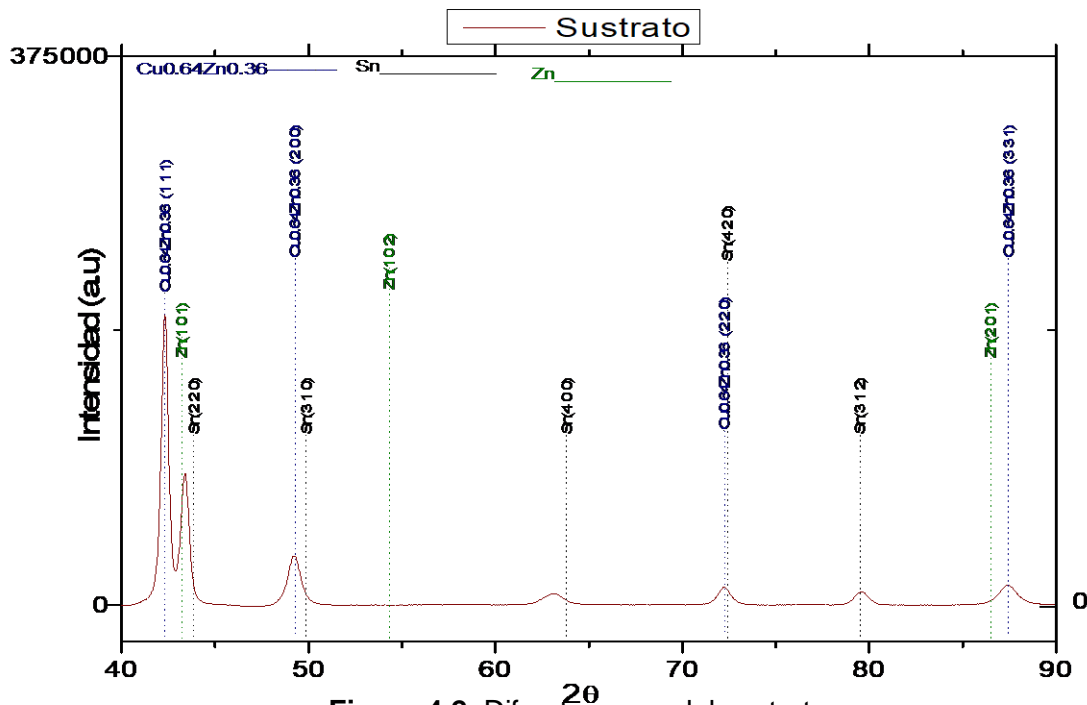
Tabla 4.2. Análisis químico sustrato [123]

Elemento	Cu	Zn	Sn	Cl	P	Ni	Fe
Latón naval %peso	61 (±6)	38 (±5)	0,58(±8)	0,064 (±10)	0,046 (±5)	0,042 (±6)	0,040 (±5)

Tabla 4.3. Composición química material UNS C46400 [121]

	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
Min/max	59,0-62,0	0,10	0,20	0,50-1.0	Rem
Nominal	60,0	-	-	-	39.2

En la Figura 4.2 se muestra el análisis de la estructura cristalina obtenida por DRX. Se observan los picos 2θ del sustrato en 42.325° , 49.275° , 72.245° , 87.455° . De acuerdo a Peter De Vreesea y colaboradores, en este tipo de aleaciones de latón con un contenido superior al 70% en peso de Cu la fase α es la predominante [124], lo cual concuerda bien con los resultados de esta investigación. Además, concuerdan con las investigaciones de A. Afshar y colaboradores [125], Hwang y colaboradores [126] y Balaji y colaboradores [127], quienes también obtuvieron estos picos característicos. Paralelamente, como se dijo, el sustrato es una aleación de cobre con zinc por eso la carta que se usó para indexación fue la 00-050-1333 [128] que es un $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ con estructura FCC. Para identificar los demás elementos las cartas usadas fueron: para el Zn 03-065-5973 [129], y para el Sn la 03-065-5224 [130].

**Figura 4.2.** Difractograma del sustrato

4.2.2 Polvo Proxon 21021

El polvo de níquel de referencia Proxon 21021 tiene una composición de Ni-11%(Al, Mo) y Gonzales Andrés [131] estableció que las partículas de níquel poseen una geometría completamente redonda, con tamaño de partícula que oscila entre $15\mu\text{m}$ y $75\mu\text{m}$. El difractograma de la capa liga se presenta en la Figura 4.3. Se observan los picos 2θ en 44.112° , 51.393° y 75.644° y el compuesto AlNi_3 de solución sólida que tiene una estructura cúbica de cuerpo centrado. La carta que se usó fue la 03-065-0430 [132], donde los picos concuerdan con la investigación de Cunguan Xu y colaboradores [133].

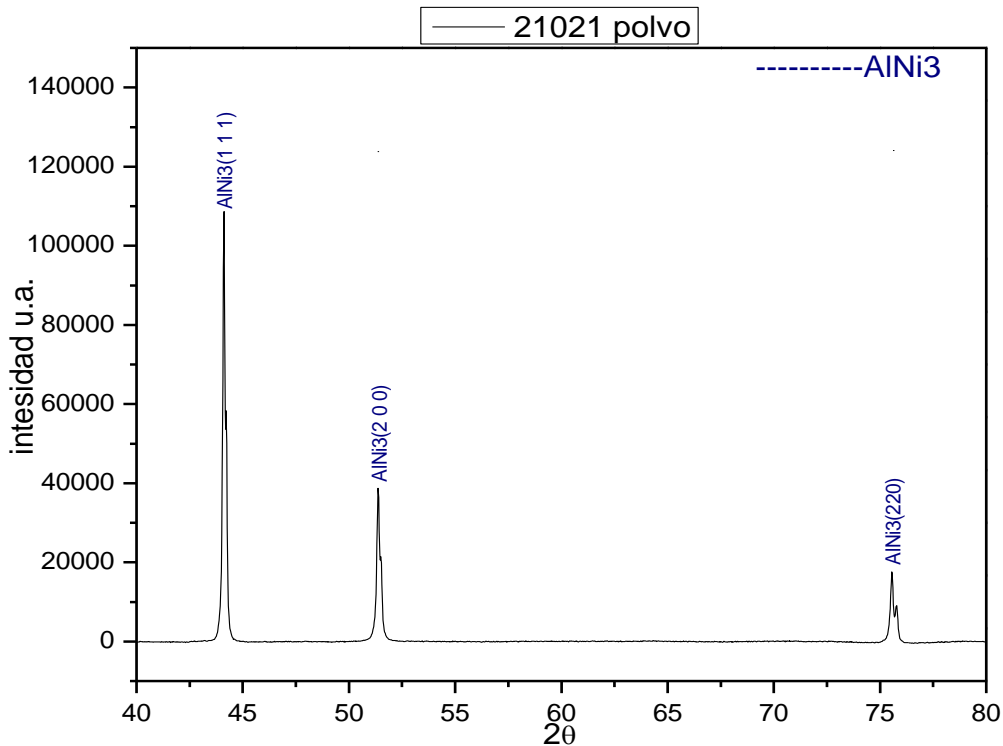


Figura 4.3. Difractograma de la capa liga (Proxon 21021)

4.2.3 Polvo Metaceram 25050

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados de la composición química del sustrato medido con FRX. De acuerdo a estos resultados, este material es el óxido de cromo Cr_2O_3 . Las aplicaciones industriales de mayor relevancia para este material son como pigmento para pinturas, en la industria petroquímica debido a su alto punto de fusión que es de 2435°C . Además se usa como material refractario, y como es un material cerámico posee buenas propiedades a la abrasión y es resistente a los ataques con ácidos. En la Figura 4.4 se muestra el difractograma obtenido

para el óxido de cromo. Se observa para los valores 2θ de $24,494^\circ$, $33,597^\circ$, $36,196^\circ$, $41,48^\circ$, $44,194^\circ$, $50,22^\circ$, $54,852^\circ$, $58,397^\circ$, $63,449^\circ$, $65,106^\circ$, $72,944^\circ$, demostrando la presencia de Cr_2O_3 , que concuerdan con la investigación de Cellard y colaboradores, que tiene una estructura cristalina romboédrica [134-135]. Para la indexación se empleó la carta 00-38-1479 [136].

Tabla 4.4. Composición química del Metaceram 25050 en polvo

Elemento	Cr	Cu	Pb	Sn	Zn	Mg
25050 % en peso	98(\pm 7)	0,73(\pm 5)	0,3(\pm 10)	0,09(\pm 7)	0,05(\pm 8)	0,04(\pm 5)

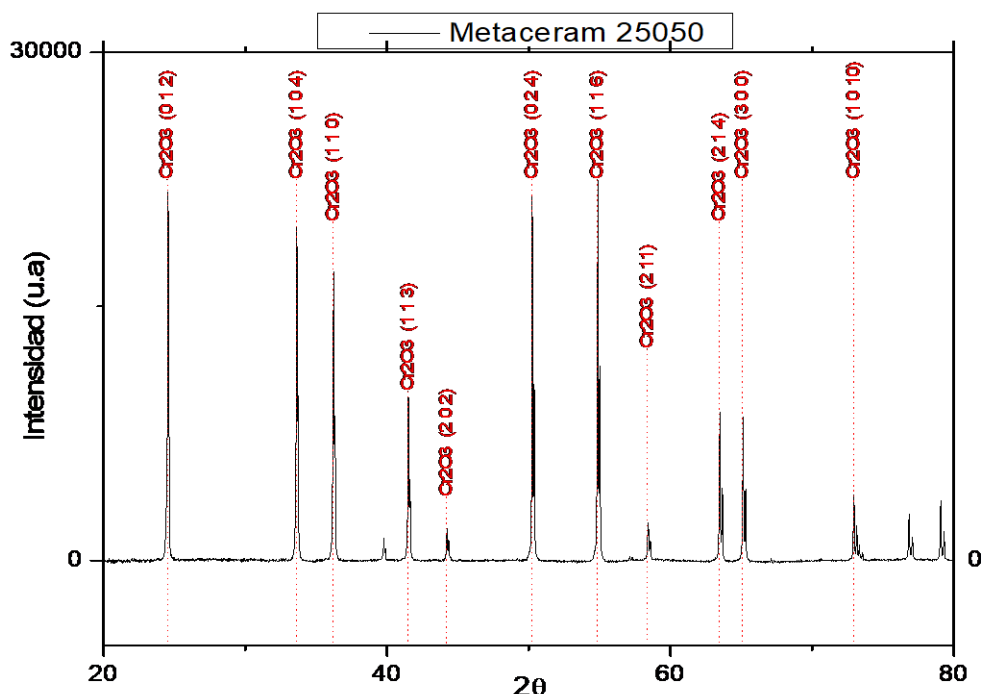


Figura 4.4. Difractograma del Metaceram 25050

4.2.4 Polvo Proxon 21071

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados del análisis de la composición química del polvo Proxon 21071 determinados con FRX. De acuerdo a estos resultados este material es una aleación de bronce al aluminio. Al realizar una comparación con la composición química de bronce al aluminio comerciales [137], no se encontraron composiciones similares, ya que el contenido de aluminio sobrepasa el 5%. Estas aleaciones se utilizan comúnmente en aplicaciones donde la resistencia a la corrosión se hace preferible sobre otros materiales de ingeniería. Estas aplicaciones incluyen bujes y componentes del tren de aterrizaje de aeronaves, componentes de motores para buques de navegación marítima, fijaciones bajo el agua en la arquitectura naval y hélices de los barcos. Los bronce al aluminio también se utilizan en joyería

grano de este material, debido a que el tamaño de grano depende del ancho medio del pico. Donde a mayor anchura menor tamaño de grano, y a menor anchura mayor tamaño de grano.

4.2.5 Recubrimiento Proxon 21021

Para determinar los esfuerzos residuales, en la Figura 4.6 se muestran los difractogramas del material Proxon 21021 en polvo, y una probeta proyectada que se preparó con granallado con alúmina. En esta gráfica se muestra el pico de AlNi_3 en la dirección (1 1 1). Utilizando la ecuación (16) la deformación calculada fue de 0,19% ($\pm 0,015$). Además, como el corrimiento del pico del material proyectado fue hacia la izquierda, el esfuerzo es a tensión.

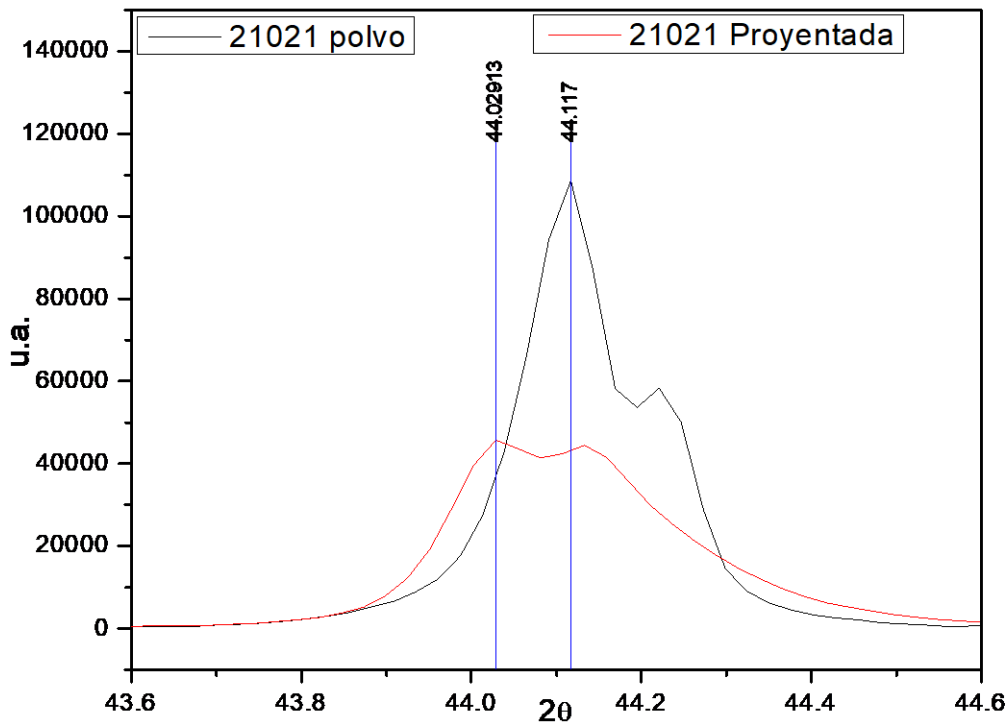


Figura 4.6. Difractograma del Proxon 21021 luego de depositado

El parámetro de red teórico para esta estructura es de $a = 0,35530\text{nm}$ [132]. Por otro lado, la estructura cristalina del AlNi_3 es cúbica centrada en las caras (C C C), con un grupo espacial Pm-3m. La distribución de los átomos dentro de la red es: un átomo de Al en (000) y tres átomos de Ni en $(0 \ 1/2 \ 1/2)$, $(1 \ 2 \ 0 \ 1/2)$ y $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ [144]. Lo cual indica que es una solución sólida donde los átomos de níquel ocupan las posiciones preferenciales en las caras, es decir, es una solución sólida sustitucional. En la Figura 4.7 se muestra la simulación por software de la estructura cristalina CCC del AlNi_3 .

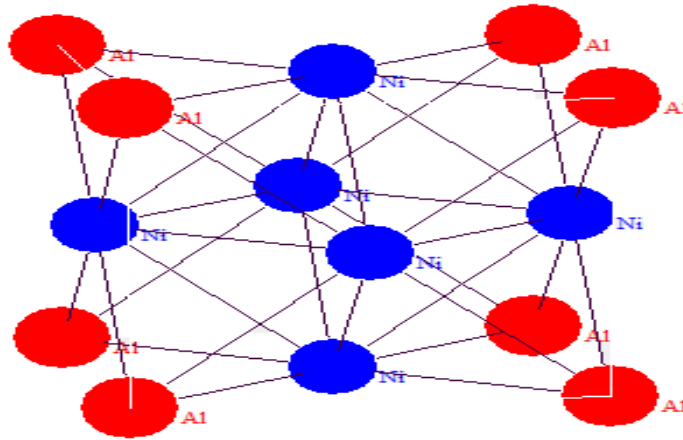


Figura 4.7. Estructura cristalina FCC del AlNi_3

Los tamaños de grano para el Proxon 21021 fueron: 145,97 ($\pm 11,02$) nm, para la muestra en polvo y 120,05 ($\pm 10,71$) nm para la muestra proyectada. El cambio del tamaño del grano se debe a que durante el proceso de proyección los recubrimientos tienen un gradiente alto de temperatura, por lo tanto se enfrían bruscamente generando granos de menor tamaño que la muestra en polvo.

En la Figura 4.8 se aprecian las micrografías MEB a 300 μm tomadas del recubrimiento 21021, proyectadas sobre los sustratos preparados con granallado por arena y por granallado por alúmina. Se puede observar que en ambos recubrimientos hay defectos propios de esta técnica como son la presencia de poros que se señalan en los recuadros azules [74] y partículas sin fundir o parcialmente fundidas resaltadas con los recuadros rojos. Estos defectos van en decremento de la adherencia del recubrimiento con el sustrato. Por otro lado, en los recuadros negros se resaltan partículas que llegaron en estado semifundido y pudieron fluir con libertad y formar los "splat". Se evidencia que en los recubrimientos preparados por granallado alúmina estos tienen una forma más homogénea que los recubrimientos preparados mediante granallado por arena. Esto se debe a que la deformación del sustrato debe ser mayor en la preparación por alúmina y genera mayores áreas de anclaje donde el material puede fluir [145, 5]. Es decir a mayores resaltes mayor probabilidad de fluir.

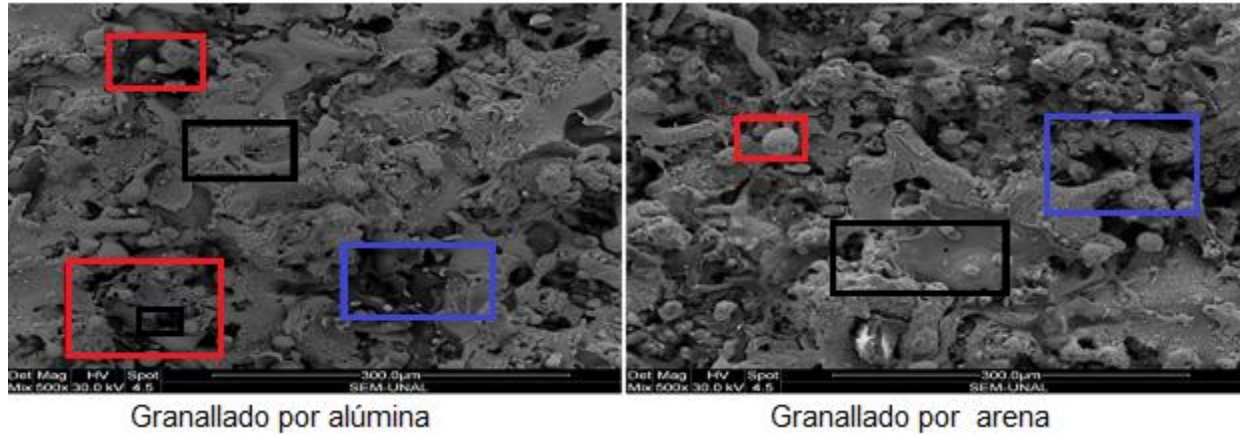


Figura 4.8. Micrografías del recubrimiento 21021

4.2.6 Recubrimiento Metaceram Cr₂O₃

En las Tablas 4.6 y 4.7, se muestran las composiciones químicas obtenidas por FRX para los recubrimientos hechos con el Metaceram 25050, proyectados sin y con capa liga, preparadas por granallado con alúmina respectivamente. Como se observa hay un alto contenido de cromo y se aprecia que los recubrimientos sin capa liga presentan un valor del contenido de cromo menor al de su similar con capa liga. La disminución de la cantidad de cromo, con respecto al material en polvo, se debe a que este recubrimiento presenta una gran cantidad de poros y esto hace que se detecte el sustrato en el caso del recubrimiento BG, y la capa liga en caso del recubrimiento BBG.

Tabla 4.6. Composición BG por elemento

Elemento	Cr	Cu	Sn	Pb	Zn	Al	Sb	Si
BG % peso	80(±7)	15(±7)	1,5(±7)	1,5(±6)	1,4(±5)	0,12(±5)	0,06(±5)	0,05(±7)

Tabla 4.7. Composición BBG por elemento

Elemento	Cr	Ni	Mo	Al	Sn	Na	Fe	Cu
BBG % peso	92,(±5)	5(±5)	1,5(±5)	0,4(±5)	0,2(±5)	0,1(±5)	0,06(±5)	0,05(±5)

Para determinar los esfuerzos residuales en la Figura 4.9, se muestra el DRX del Metaceram 25050 de la muestra en polvo y las probetas proyectas sin y con capa liga preparadas por granallado con alúmina (BG y BBG) respectivamente. En esta gráfica se muestra el pico Cr₂O₃ en la dirección (1 0 4). La carta que se usó para la indexación fue la 00-38-1479 [146], que coincide con la carta usada en la investigación de Carl Christoph y colaboradores [147], quienes

usaron el Cr_2O_3 para estabilizar la Alúmina en procesos de proyección haciendo proyecciones con diferentes porcentajes. También, Tie-Gang y colaboradores [148], investigaron los recubrimientos de Cr_2O_3 , hechos por arco iónico. En esta investigación estudiaron la morfología y la composición de los recubrimientos usando la misma carta de indexación. Las conclusiones más relevantes fueron que este tipo de recubrimientos podrían ser ampliamente usados en aplicaciones tribológicas y que pueden ser hechos por diferentes técnicas. Además, calcularon el tamaño de grano y la distancia interplanar. En otra investigación Jinwen Wang, y colaboradores [149] describen que la estructura cristalina del recubrimiento Cr_2O_3 pertenece al grupo espacial R-3c y tiene la estructura del corindón (Hexagonal compacta). La distancia de las aristas para esta red son: $a = 4,96\text{Å}$, $c = 13,59\text{Å}$, $c/a = 2,74$. Esta estructura cristalina presenta átomos de oxígeno en una celda unitaria hexagonal de empaque cerrado y los átomos de cromo ocupan dos terceras partes de los sitios octaédricos. En este tipo de estructura hay tantas posiciones intersticiales octaédricas como átomos en la celda unidad. No obstante, dado que el cromo tiene una valencia +3 y el oxígeno -2, sólo puede haber dos iones Cr^{3+} por cada tres iones O^{2-} para mantener la neutralidad eléctrica. Por esto los iones de cromo pueden ocupar sólo dos tercios de las posiciones octaédricas de la red HCP, lo que produce una cierta distorsión de esta estructura.

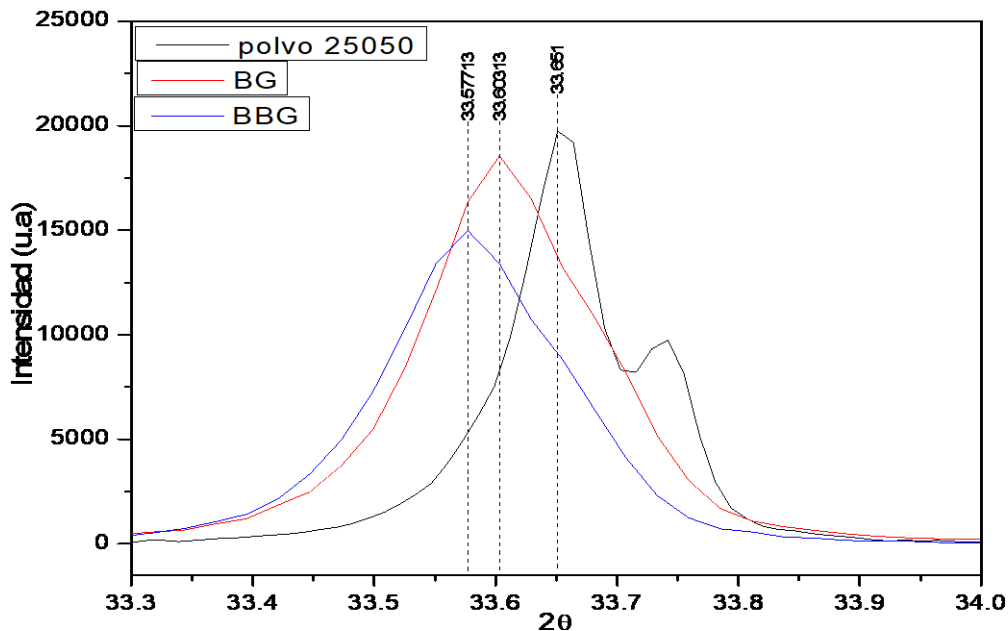


Figura 4.9. XRD de los recubrimientos de 25050 (BG, BBG)

Por último, Kai Yang y colaboradores [150], calcularon la distancia interplanar de los tres picos con mayor intensidad que fueron los que tenían las direcciones (116), (110) y (104). En la investigación hallaron que al comparar los patrones de difracción de rayos X del Cr_2O_3 , en polvo

y proyectado, hubo un desplazamiento del Cr₂O₃ (116), Cr₂O₃ (110) y de Cr₂O₃ (104), donde las correspondientes distancias interplanares disminuyen. Este tipo de fenómeno puede atribuirse a la existencia de tensiones de compresión en los revestimientos proyectados. Además, Kai Yang y colaboradores no tuvieron transformaciones de fase del Cr₂O₃ en el proceso de proyección, solo una disminución en la intensidad de los picos.

En la Tabla 4.8, se muestra la distancia interplanar calculada de los picos con mayor intensidad del Cr₂O₃ (116), (110) y (104), como lo hizo Kai Yang y colaboradores [150]. En la Tabla 4.7, se puede apreciar, que la distancia interplanar aumentó, esto se debe a los esfuerzos residuales. El porcentaje de deformación según la ecuación (16), para el plano (104) que es el pico que se señala en la Figura 4.9, dio 0,1389% (±0,05). Como el material proyectado tiene un corrimiento a la izquierda y como el porcentaje de deformación es mayor a 0,1, el esfuerzo residual es a tensión. El cálculo del tamaño de grano se muestra cuando se relacione con la dureza.

Tabla 4.8. Distancia interplanar del Cr₂O₃ picos con mayor intensidad

Material	Pico	2θ(°)	d(Å)
Cr ₂ O ₃ muestra en Polvo	116	54,88	1,67 (±0,06)
	110	36,251	2,47(±0,18)
	104	33,651	2,66(±0,19)
Cr ₂ O ₃ muestra BG	116	54,84	1,67(±0,003)
	110	36,203	2,47(±0,05)
	104	33,6031	2,66(±0,05)
Cr ₂ O ₃ muestra BBG	116	54,81	1,67(±0,05)
	110	36,151	2,48(±0,08)
	104	33,577	2,66(±0,01)

En la Figura 4.10 se muestran las micrografías tomadas por MEB de los recubrimientos con las diferentes técnicas de preparación. Se aprecia en la muestra preparada sobre la superficie tratada con arena una menor uniformidad en el recubrimiento (probetas BA y BBA). Las probetas preparadas con granallado metálico y disco abrasivo presenta una distribución más uniforme en forma de discos irregulares (hojuelas). En los recubrimientos sin capa liga, respecto a los recubrimientos con capa liga, se aprecia que cambia la textura de la superficie y existe mayor presencia de partículas sin fundir que sus contrapartes sin capa liga. Los recuadros rojos señalan grietas en los recubrimientos debido a la contracción de las gotas al momento de solidificarse. Y los recuadros negros muestran partículas sin fundir. Por último, los recuadros azules muestran los poros de los recubrimientos, estando más presentes en los recubrimientos con capa liga.

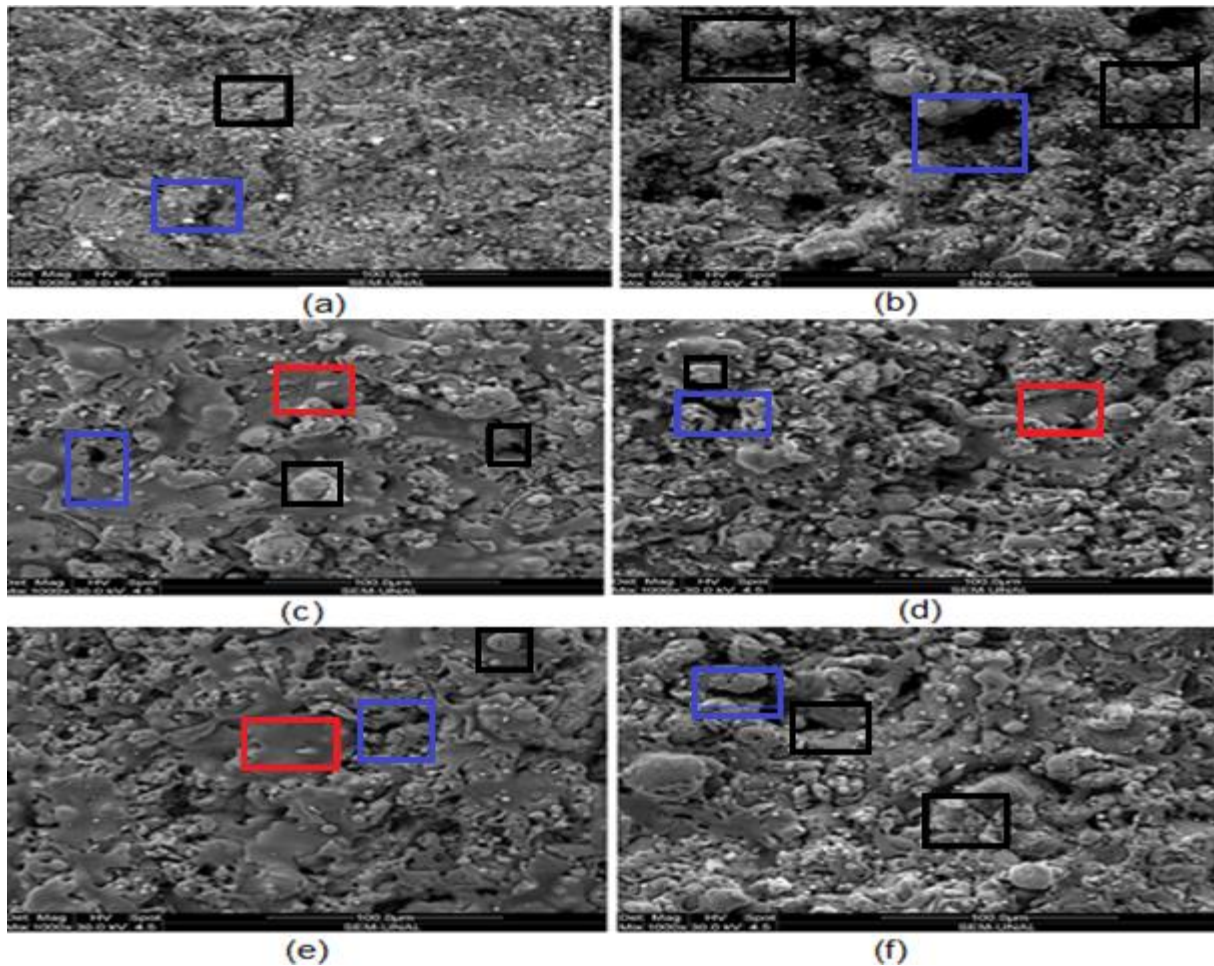


Figura 4.10. Micrografías MEB de las probetas proyectadas con Metaceram 25050 con y sin capa liga preparadas con los diferentes métodos de preparación. Todas las micrografías están a $100\mu\text{m}$ de aumento (± 5) BA (b) BBA (c)BG (d) (BBG) (e) BP (f)BBP

En la Figura 4.11 se muestran las imágenes tomadas por la técnica de microscopía confocal, donde se puede apreciar la rugosidad obtenida de los recubrimientos aplicados con y sin capa liga. En la Tabla 4.9 se muestran los valores calculados de las rugosidades de los recubrimientos preparados con las diferentes técnicas. Se aprecia que los recubrimientos sin capa liga tienen una menor rugosidad que los recubrimientos con capa liga. Esto se debe a que al proyectar la capa liga cambia la rugosidad del sustrato, y el recubrimiento se deposita sobre una superficie modificada por la capa liga, por lo tanto tiene una rugosidad diferente a la del sustrato original.

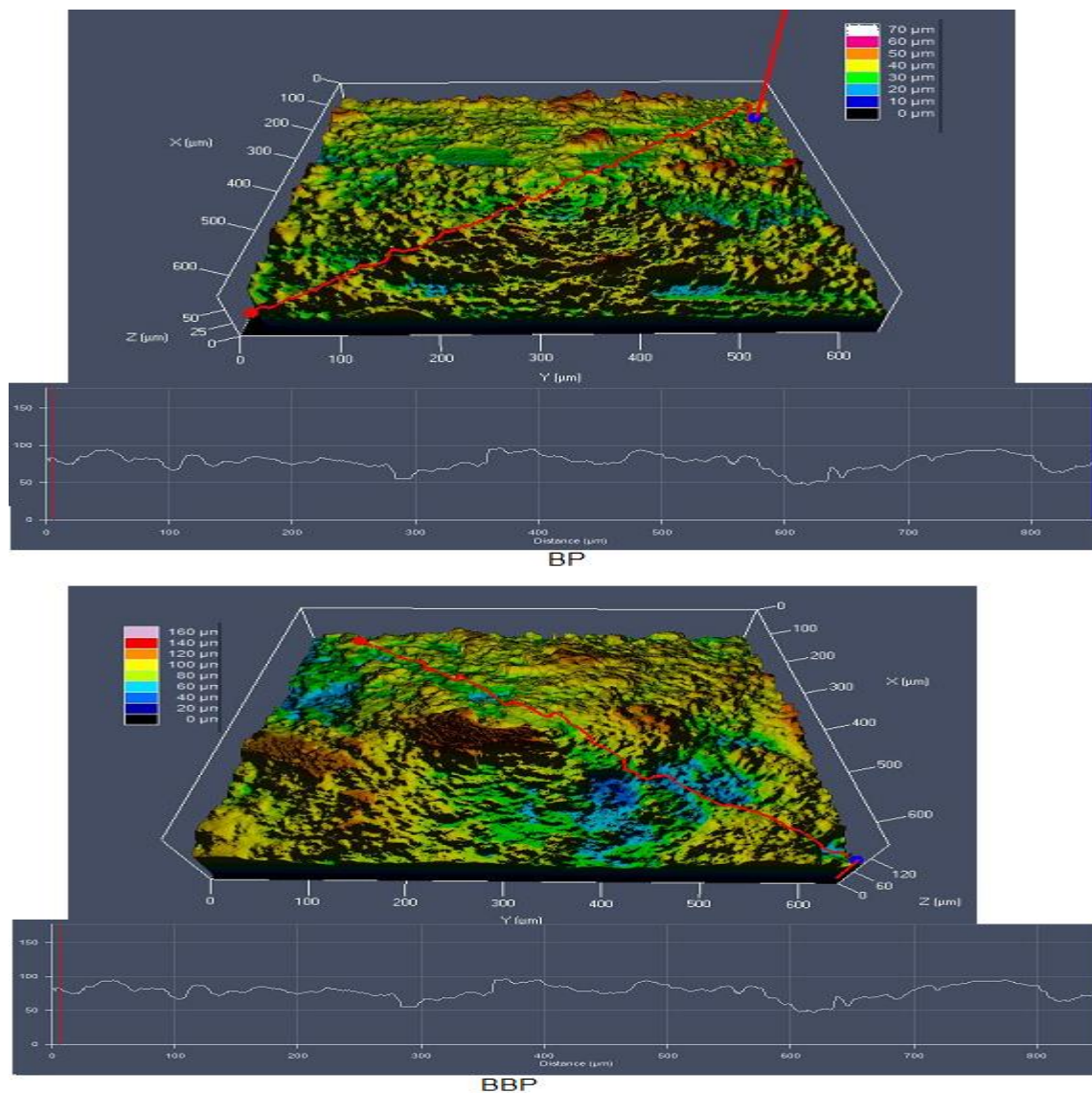


Figura 4.11. Imágenes por microscopía confocal de los recubrimientos BP y BBP

Tabla 4.9. Valores de rugosidades y espesores Metaceram 25050

Muestra	Rugosidad del recubrimiento (μm)	Espesor recubrimiento (μm)
BP	38,94(\pm 1,54)	198,44(\pm 10,15)
BBP	86,59 (\pm 4,22)	296,88(\pm 50,5)
BA	33,59(\pm 1,50)	190,37(\pm 15,15)
BBA	71,00(\pm 4,37)	293,50(\pm 40,50)
BG	36,38(\pm 2,35)	190,30(\pm 10,15)
BBG	80,05(\pm 4,33)	295,35(\pm 30,13)

4.2.7 Recubrimiento Proxon 21071 Cu+11%(Al, Fe)

En las Tablas 4.10 y 4.11, se muestran las composiciones químicas obtenidas por FRX para los recubrimientos hechos con el Proxon 21071, proyectados sin y con capa liga, preparadas por granallado con alúmina respectivamente. Como se aprecia, este recubrimiento es una aleación de cobre al aluminio. Al igual que los recubrimientos de de Metaceram la diferencia de porcentajes entre las muestras en polvo y proyectadas se debe a la porosidad de los recubrimientos, y como el sustrato al ser una aleación de cobre aumenta el porcentaje de este elemento. Paralelamente se observa que hay un contenido elevado de Al y no se detecta la presencia de Mo. Al comparar con la composición química de bronce al aluminio [151]. Como se mencionó no se encontraron composiciones similares. Por lo que se puede pensar que el alto contenido de aluminio le proporcionará mejoras propiedades frente a la corrosión por la capacidad de formar un óxido de aluminio en la superficie del material. Según la investigación de Erdem Arpat y colaboradores [142], quienes produjeron compuestos intermetálicos de Al-Cu por medio de la técnica de arco por plasma, aclara los diferentes compuestos que se forman dependiendo del contenido de Cu usando el diagrama de fases. Y de acuerdo a M. Draissia y colaboradores [143], las aleaciones de bronce al aluminio con un porcentaje de más del 63% de Cu (33% Al), se componen de tres fases mezcladas de Cu, Al y AlCu₃ y su estructura es Cu+Al+Cu₃Al. Este tipo de aleaciones se utilizan comúnmente en aplicaciones es las que la resistencia a la corrosión se hace preferible sobre otros materiales de ingeniería [139].

Tabla 4.10. Composición química del recubrimiento CG.

Elemento	Cu	Al	Si	Fe	Ni	Cr	Mg	Zn
CG % peso	80(±6)	15,(±7)	3(±8)	1,3(±4)	0,2(±7)	0,1(±7)	0,1(±6)	0,08(±5)

a) Según la referencia del equipo el error es del 0,02%

Tabla 4.11. Composición química del recubrimiento CBG.

Elemento	Cu	Al	Si	Fe	Ni	Mg	Cr	Ti	Ca
CBG % peso	71(±4)	20(±6)	7(±8)	1(±7)	0,2(±8)	0,17(±10)	0,16(±9)	0,11(±5)	0,10(±5)

Para observar el corrimiento de los difractogramas en la Figura 4.12, se muestra el espectro XRD de las muestras proyectadas con y sin capa liga, comparada con la muestra en polvo. Se observan los picos más predominantes del AlCu₃, que están entre 42° y 43° la posición 2θ. El porcentaje de deformación según la ecuación (16), del pico 2θ de la probeta CBG y la muestra en polvo es de 0,18% (±0,12). Como el corrimiento de los picos 2θ de las muestras proyectadas

fue hacia la derecha, los esfuerzos residuales son a compresión. Lo cual es buen indicador ya que los esfuerzos a tensión van en contra de la resistencia al desgaste.

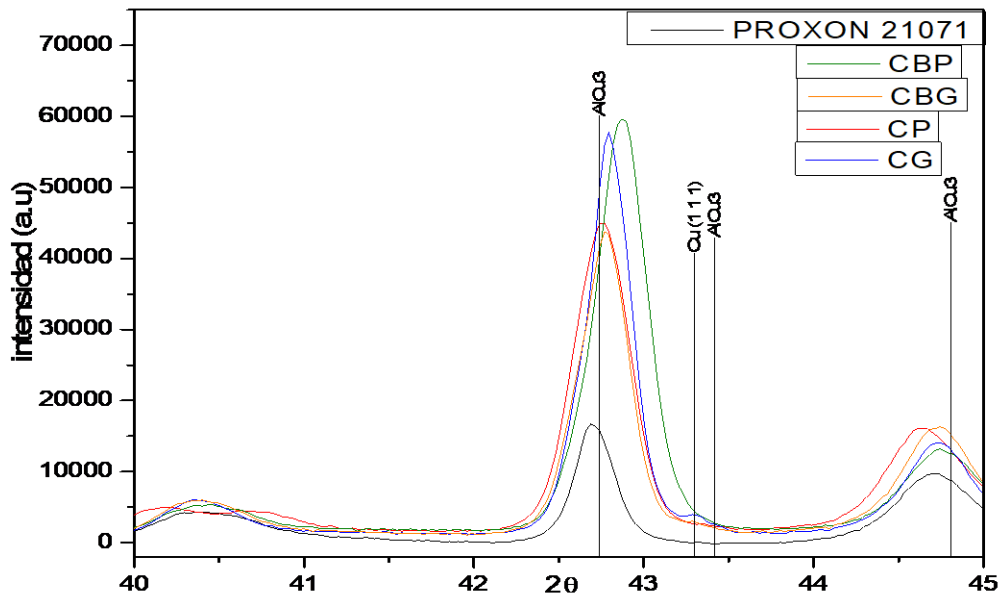


Figura 4.12. Diffractograma del Proxon 21071 sobre los diferentes sustratos

Los esfuerzos residuales encontrados en las muestras de Metaceram 25050 y Proxon 21071, se deben al gradiente de temperatura a los que se ven expuestos los polvos, para uno fueron a tensión y para el otro a compresión respectivamente. La razón del por qué de este comportamiento posiblemente se deba a la anisotropía de la estructura cristalina.

4.2.7.1 Análisis de microscopía electrónica de transmisión del Proxon 21071

Como se ha mencionado, existe una considerable incertidumbre sobre las características microestructurales de las aleaciones de Cu y Al, en particular la distribución de fases cristalográficas dentro de la muestra. De manera, que se procedió a realizar una simulación por Power.Cell 2.4 de la red cristalográfica $AlCu_3$. Esta simulación se basó en la investigación de LI Wen-she y colaboradores [140] quienes describieron que la aleación $AlCu_3$ tiene una estructura cristalina FCC, con un tamaño de arista de $a=3,53 \text{ \AA}$, y pertenece al grupo espacial 221. Para este tipo de grupo espacial los átomos se distribuyen de la siguiente manera: los átomos de Al^+ se ubican en las puntas de la celda y los átomos de Cu^- se ubican en los centros de las caras. En la Figura 4.13 se muestra el modelo hecho.

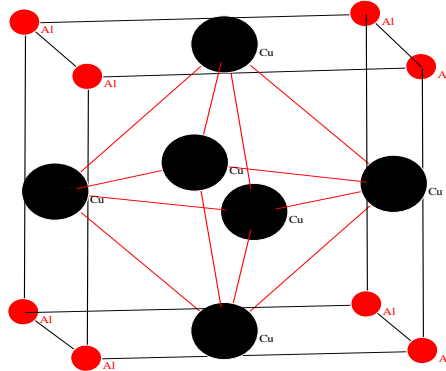


Figura 4.13. Estructura cristalina del FCC del AlCu₃ por el software Power cell

En la Figura 4.14 se muestra la imagen de MET de campo oscuro de una muestra proyectada con capa liga, como es una aleación de CuAl existen varias fases presentes. En la Figura 4.14a se inserto un patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED), por sus siglas en ingles. En la Figura 4.14b se aprecia la existencia de bandas donde existió esfuerzo cortante debido al alto nivel de deformación del recubrimiento. Además, se observa zonas de alta densidad de dislocaciones en la estructura señalados en los círculos. Por último, no se aprecia un crecimiento de grano uniforme, los granos finos probablemente son resultado de la alta deformación plástica. Que concuerda con la investigación de Heli Koivuluoto y colaboradores [152]. El cálculo del tamaño de grano se muestra cuando se relacione con la dureza.

La Tabla 4.12 muestra los valores experimentales y calculados de las distancias interplanares y los planos asociados, la indexación se baso con el trabajo de Alfolso. E. y colaboradores. [118], los cálculos del parámetro de red se hizo usando la ecuación para un sistema cubico y se comparo con la relación de Bragg ecuación (19). Los resultados muestran que el parámetro experimental difiere del teórico para un sistema cubico en un 1,29 % y según la ecuación (19) en un 3,28%.

Tabla 4.12. Valores de los hkl para una muestra policristalina de AlCu₃

h k l	d experimental (Å)	a sistema cubico (Å)	a relación de Braag (Å)	Error
110	2,406	3,403	3,334	0,069
111	2,299	3,981	3,901	0,080
200	1,991	3,982	3,902	0,080
210	1,387	3,101	3,039	0,063
211	1,259	3,085	3,023	0,062
220	1,185	3,353	3,285	0,068
		$\hat{a}=3,484$	$\hat{a}=3,414$	

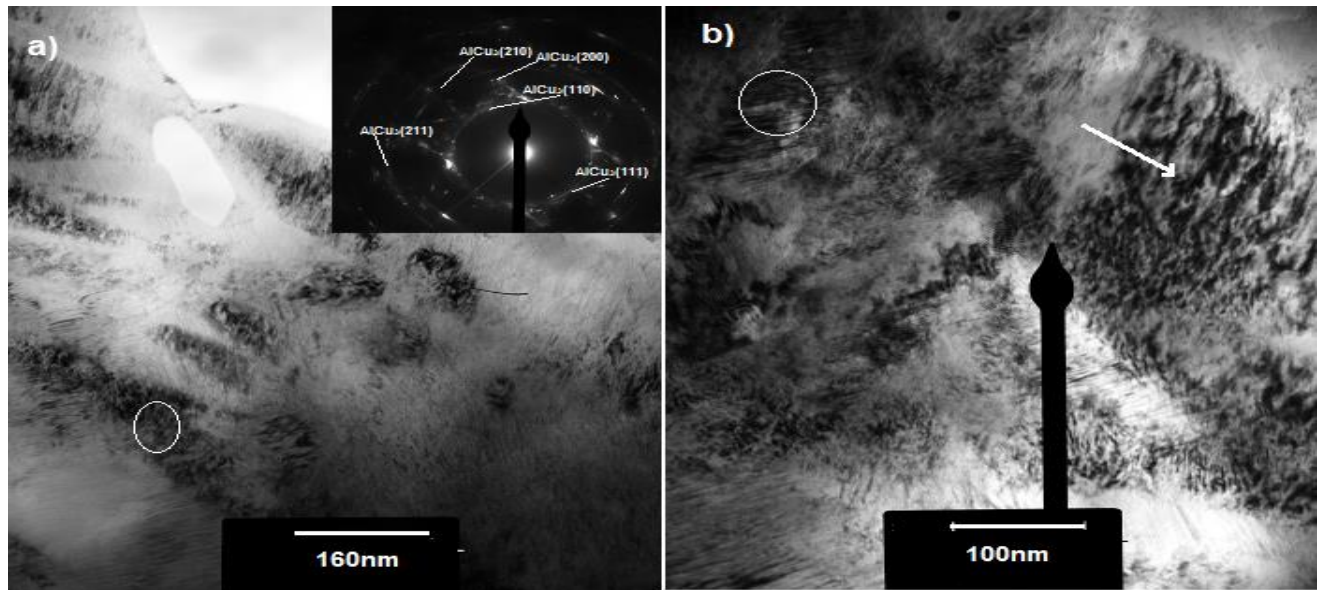


Figura 4.14. Micrografías MET del Proxon 21071
a) Zonas donde hubo esfuerzos residuales. b) Detalles micro estructural de bandas

En la Figura 4.15 se muestran diferentes micrografías tomadas con el MEB para los diferentes métodos de preparación. Según la Figura 4.15, el recubrimiento preparado por granallado por arena con capa liga (muestra CBA) presenta una forma irregular, comparado con los otros métodos con capa liga, en los cuales se observa que las partículas se espaciaron sobre los sustratos y hay menos cantidad de “splat” en forma de hojuelas. También se aprecia que los recubrimientos sin capa liga presentan mayor porosidad. Los recuadros rojos señalan grietas en los recubrimientos debido a la contracción de las gotas al momento de solidificarse y los recuadros negros muestran partículas sin fundir que se presentan en mayor medida en el recubrimiento CBA. Por último, los recuadros azules muestran los poros de los recubrimientos, presentándose más en los recubrimientos con capa liga.

El menor contenido de “splat” en forma de hojuelas en los recubrimientos de Proxon 21071 posiblemente se debe a que el punto de fusión del Proxon 21071 (1050 °C) es menor al del Metaceram (2435 °C) y por lo tanto, tiene más tiempo para esparcirse sobre el sustrato.

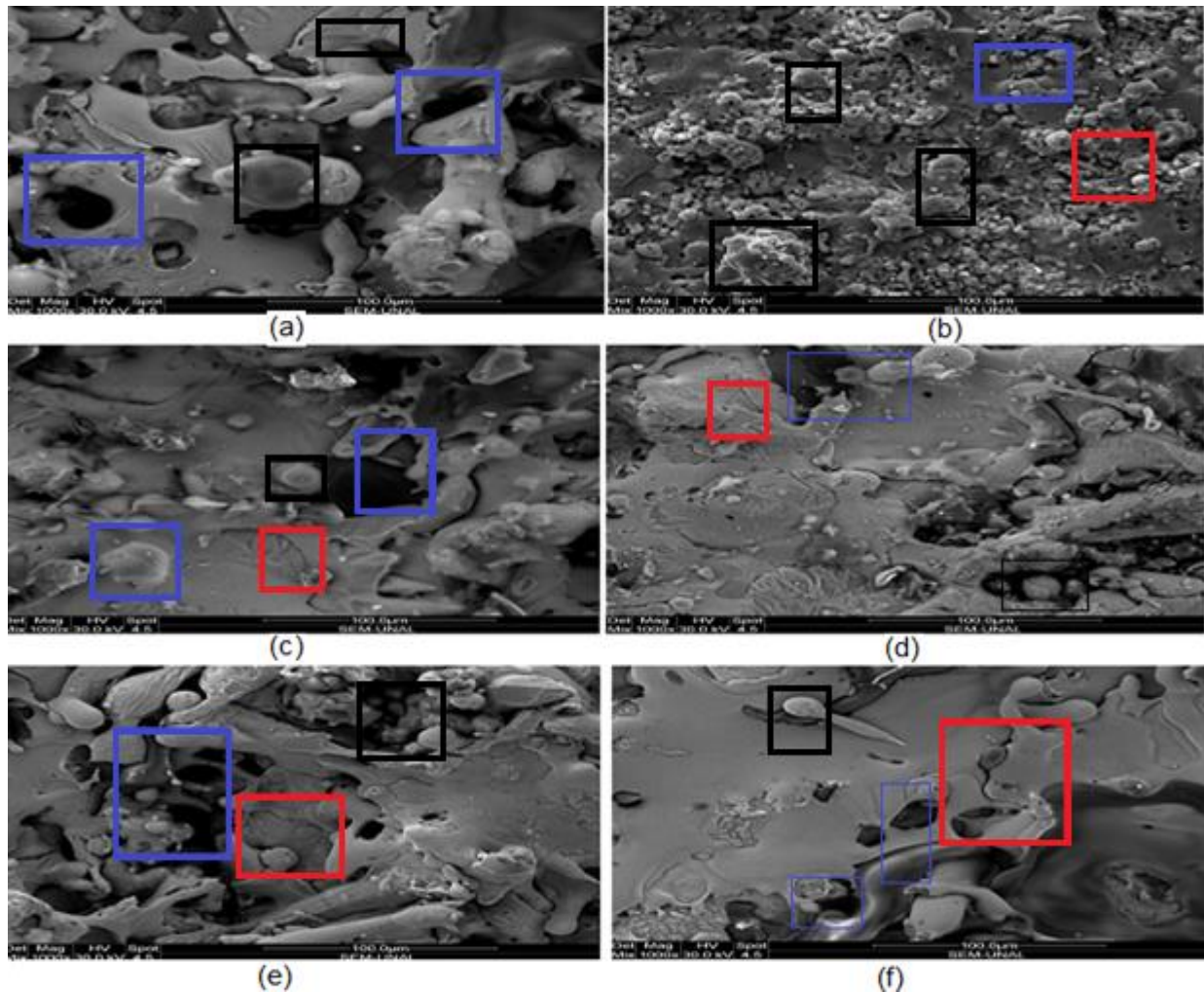


Figura 4.15. Micrografías MEB de las probetas proyectadas con Proxon 21071 con y sin capa liga preparadas con los diferentes métodos de preparación. Todas las micrografías están a $100\mu\text{m}$ de aumento (± 5) (a) CBA (b) CBA (c) CG (d) CBG (e) CP (f) CBP.

En la Figura 4.16 se muestran las imágenes tomadas por la técnica de microscopía confocal, donde se puede apreciar la rugosidad obtenida de los recubrimientos aplicados con y sin capa liga. En la Tabla 4.13 se muestran los valores calculados de las rugosidades de los recubrimientos preparados con las diferentes técnicas. Al igual que los recubrimientos de Metaceram los recubrimientos sin capa liga tienen una menor rugosidad que los recubrimientos con capa liga.

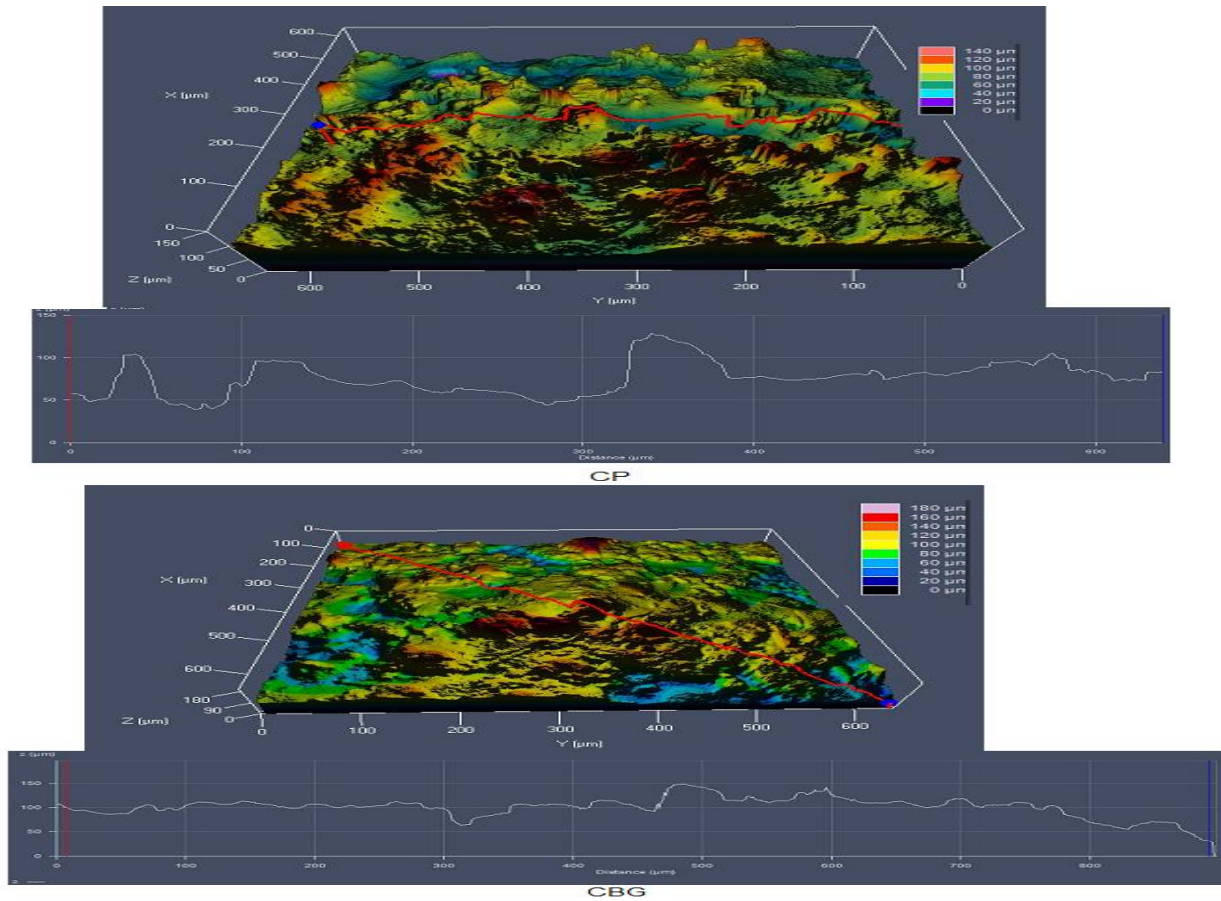


Figura 4.16. Imágenes por Confocal de los recubrimientos CP y CBG

Tabla 4.13. Valores de rugosidades y espesores Proxon 21071

Muestra	Rugosidad del recubrimiento (μm)	Espesor Recubrimiento (μm)
CP	100,67 ($\pm 9,39$)	150,15 ($\pm 20,34$)
CBP	120,115 ($\pm 11,43$)	290,40 ($\pm 33,43$)
CA	70,87 ($\pm 18,44$)	190,30 ($\pm 20,34$)
CBA	117,45 ($\pm 14,56$)	289,43 ($\pm 39,90$)
CG	69,589 ($\pm 15,54$)	168,65 ($\pm 30,15$)
CBG	119,22 ($\pm 11,84$)	295,78 ($\pm 42,89$)

La diferencia entre las rugosidades de los recubrimientos de Metaceram y los de Proxon, se puede deber a que el Metaceram al ser uno un óxido de cromo posee un punto de fusión mayor al de Proxon el cual es una aleación de cobre al aluminio. Estos puntos de función hace que el recubrimiento de Proxon en su mayoría se funde y llegue en estado semi fundido al sustrato y al tener una diferencia de temperatura menor con éste se puede esparcir en mayor medida y generar mas splats, en cambio el recubrimiento de Metaceram al tener una mayor diferencia de temperatura con el sustrato no llega semifundido por lo tanto no puede esparcirse en la misma manera que el recubrimiento de Proxon, llegando a tener menos rugosidad.

4.3. Propiedades mecánicas

4.3.1. Dureza y tamaño de grano Metaceram 25050

En la Tabla 4.14 se muestran los valores de dureza y tamaño de grano, que se calcularon con la fórmula de Debye-Scherrer [153,154]. La dureza del sustrato fue de 1608(\pm 41) MPa. Los únicos recubrimientos que tuvieron un valor de dureza superior a la del sustrato fueron las muestras BP y BA. Lo cual indica que la capa liga no aporta en la dureza a los recubrimientos. Los recubrimientos preparados por disco abrasivo y capa liga se desprendieron luego de la proyección por lo tanto los recubrimientos BBP, no son buenos candidatos para hacer aplicaciones industriales. No se aprecia que estos recubrimientos cumplan con la relación Hall-Pech, es decir que exista una relación entre el tamaño de grano y la dureza. Por otro lado, según la Tabla 4.9 los recubrimientos que presentaron menores valores de rugosidad fueron los BA y BBA, que a propósito estos recubrimientos presentaron los valores de dureza más altos que sus similares con y sin capa liga. Esto está de acuerdo con la investigación de Ozkan Sarikaya y colaboradores [155], quienes proyectaron alúmina sobre un acero 304 L por esta técnica, midieron la dureza, la porosidad y el espesor de los recubrimientos. Al medir la dureza y contrastarla con la rugosidad del sustrato llegaron a la conclusión que a mayor rugosidad menor dureza. Por último, ningún recubrimiento supero el valor de dureza teórico del material en polvo, estuvieron en más de un 60% por debajo. Esto se debe a que al momento de proyectar el recubrimiento tuvo un esfuerzo residual a tensión, lo cual hace que disminuya la dureza del mismo, además este recubrimiento presento una alta porosidad al no poder ser fundido completamente, no se pudo formar los "Splat", que llenaran los huecos dejando espacios vacios.

Tabla 4.14. Relación entre tamaño de grano y dureza Metaceram 25050

Muestra	Tamaño de grano (nm)	Dureza (MPa)
Polvo	268,60(\pm 9,69)	8179*
BP	106,15 (\pm 12,73)	2638 (\pm 216,89)
BBP	135,90(\pm 15,34)	1510(\pm 121,09)
BA	138,26(\pm 13,57)	3432 (\pm 304,11)
BBA	124,38(\pm 11,85)	1510(\pm 103,39)
BG	143,02(\pm 10,60)	745,51(\pm 16,09)
BBG	141,93(\pm 9,68)	1216(\pm 38,25)

* es el valor teórico

4.3.2. Dureza y tamaño de grano Proxon 21071

En la Tabla 4.15 se muestran los valores de dureza y del tamaño de grano, que se calcularon como se hizo con el Metaceram 25050. Se aprecia que según el error experimental las muestras CP, CBP, CA, y CBA, tienen la misma dureza. Además, las muestras preparadas con pulidora y con granallado por alúmina tiene un comportamiento según la relación Hall Pech, es decir, que entre menor tamaño de grano mayor dureza. Un comportamiento contrario se produce en las probetas preparadas por granallado por arena. Se puede observar que ningún recubrimiento supero el valor de dureza del sustrato $1608(\pm 41)$ MPa. Mas sin embargo la gran mayoría tuvo una dureza un poco mayor a la teórica, esto se debe posiblemente a los esfuerzos residuales que se generaron en el momento de la proyección que fueron a compresión. Un ejemplo práctico es una superficie que fue granallada para generar esfuerzos a compresión, si se compara la dureza antes del granallado y después del mismo está última será mayor, ya que la superficie al ser modificada supero el límite de fluencia y por lo tanto se genero un endurecimiento en frio, lo mismo sucede con el recubrimiento de Proxon al tener una un esfuerzo residual a compresión aumento su dureza teórica, en otras palabras se presento acritud en el recubrimiento.

Comparando los resultados con los del Metaceram 25050, se aprecia que estos recubrimientos presentaron tamaños de grano mucho menores, se debe al ancho medio del pico, y como se vio en la Figura 4.5 este recubrimiento tiene picos más anchos que los del Metaceram. Por esto cambia el tamaño de grano, es decir, entre mayor sea el ancho medio del pico menor tamaño de grano se tendrá. La diferencia entre los tamaños de grano de las probetas preparadas con granallado metálico, y las probetas preparadas con disco abrasivo y granallado con arena, se debe al método de preparación, ya que las proyecciones se hicieron al tiempo con los mismos parametros, lo cual indica que el método de preparación es un parámetro importante para calcular el tamaño de grano. La influencia del método de preparación en el tamaño de grano se debe posiblemente, a que al preparar la superficie por granallado por alúmina se generan más surcos por donde puede fluir el material proyectado y así puede crecer más el grano, Por otro lado, al prepararlas por disco abrasivo no tiene la misma posibilidad de fluir, por lo tanto se restringe el crecimiento.

Tabla 4.15. Relación entre tamaño de grano y dureza Proxon 21071

Muestra	Tamaño de grano (nm)	Dureza (MPa)
Polvo	56,10(±9,05)	1059*
CP	48,85(±2,34)	1295(±68,05)
CBP	48,27(±8,45)	1599(±11,16)
CA	40,97(±6,34)	1020(±39,23)
CBA	42,27(±4,47)	1108(±49,04)
CG	63,48(±9,22)	1126(±29,90)
CBG	62,56(±10,82)	1432(±49,04)

* es el valor teórico

4.4. Ensayo de adhesión cohesión

Los ensayos se realizaron a una velocidad constante de 10mm/min y con el método de rayado con carga constante (CLST por sus siglas en inglés) las cargas usadas fueron 5N y 15N. En la Figura 4.17 se aprecia un triángulo obtenido para la probeta CBA con una carga de 15N. Se aprecia que el triángulo se encuentra dentro del recubrimiento, por tanto el área se calcula con la ecuación (13). En la literatura estos triángulos solo se presentan dentro de los recubrimientos, y en nuestro caso algunos triángulos se generaron desde el sustrato, de manera que se procedió a restar el área del triángulo que estuviera sobre el sustrato. Con respecto a los recubrimientos de Metaceram, desafortunadamente no se pudo desarrollar los ensayos de adherencia, debido a que al hacer la preparación de las muestras específicamente en el corte se observó un fenómeno de desprendimiento de los recubrimientos, esto sucedió con todas las muestras, lo cual deja claro que este recubrimiento tiene una baja adherencia. Para darle una solución a este problema se procedió hacer un tratamiento térmico a las muestras, pero no se pudo mejorar la adherencia de estos recubrimientos.

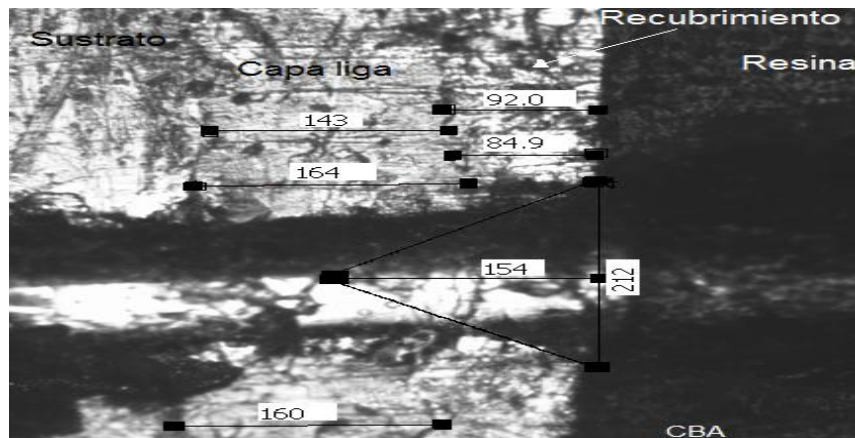


Figura 4.17. Triángulo proyectado probeta CBA con 15 N medidas en μm

En la Tabla 4.16 se muestra los datos del área de los triángulos, se aprecia que el recubrimiento CG presento valores similares con las dos cargas, es decir, no tuvo un cambio significativo, además con la carga de 15 N, fue el que presento menor área proyectada. Se parecía en la Tabla 4.16, que todos los recubrimientos fallaron por cohesión debido a que los triángulos se produjeron en la superficie de los mismos, de manera que según este ensayo el recubrimiento CG fue el que presentó menor falla por cohesión al sustrato. En cuanto a los sustratos tratados con pulidora se desprendían sin hacer esfuerzo mecánico, por eso solo se pudo hacer una toma de datos a los recubrimientos CBP. Estos resultados están de acuerdo con las investigaciones de Y.Y. Wang y de M. Mellali [15-16], quienes investigaron como la adherencia se ve afectada con la rugosidad del sustrato llegando a deducir que con una mayor rugosidad mejoraba la adherencia, y esto se debe a que se produce mayor superficie de anclaje.

Tabla 4.16. Datos del ensayo de la prueba de adherencia transversal

Muestra	Carga (N)	Longitud L_x	Ancho $2L_y$ (μm)	Base triángulo a restar (μm)	Área (μm^2)	Tipo de falla
CA	5	259	131	157	11684,41(± 10578)	Cohesiva
CA	15	212	297	119	39759,1(± 11580)	Cohesiva
CBA	5	95,5	133	0	13600,75(± 3650)	Cohesiva
CBA	15	217	202	0	38241(± 2937)	Cohesiva
CG	5	169	150	13	28047,57(± 3290)	Cohesiva
CG	15	210	203	84	29713,8(± 2435)	Cohesiva
CBG	5	206	122	0	26216(± 9280)	Cohesiva
CBG	15	310	256	95,3	61587,63(± 3980)	Cohesiva
CBP	5	103	148	0	15244*	Cohesiva
CBP	15	159	236	0	37524*	Cohesiva

* A las muestras preparadas con disco abrasivo sólo se les pudo hacer una vez el ensayo con cada carga por eso no se pudo medir el error

4.5. Análisis del mecanismo de desgaste de la prueba de adherencia

Para determinar los mecanismos de falla en el ensayo de adherencia por rayado transversal y/o corroborar la falla cohesiva, hay que observar microscópicamente el tamaño de las grietas. En la Figura 4.18 se muestran las imágenes MEB de las huellas dejadas en dos probetas, una con la carga de 15N y la otra con la carga de 5N. Como se aprecia en la figura, el triángulo se originó en el recubrimiento y por lo tanto la cohesión podría ser caracterizada para los ensayos hechos

con la carga de 5N. Sin embargo, como los recubrimientos fueron de espesores ≤ 350 micras, surgió una grieta en la interfaz sustrato/recubrimiento con la carga de 15N. En tales casos, tanto la adhesión y la cohesión se caracterizaron aunque sólo la cohesión podría ser cuantificada mediante el cálculo del área del triángulo. Las grietas indican que estos recubrimientos se pueden delaminar en condiciones severas de servicio, además se observa que hay un flujo plástico que está de acuerdo con la investigación de L.C. Erickson y colaboradores [39], quienes determinaron que los recubrimientos más blandos exhiben deformaciones plásticas, y los más duros tienen deformación por arado con deformación plástica por esto se fracturan. Para terminar Jiri Nohava [156], en su investigación concluyo, que este tipo de ensayo de carga constante puede ser usado como método rápido y eficiente para caracterizar la cohesión y también se puede usar para estimar la resistencia al desgaste y/o la resistencia a la abrasión de los recubrimientos.

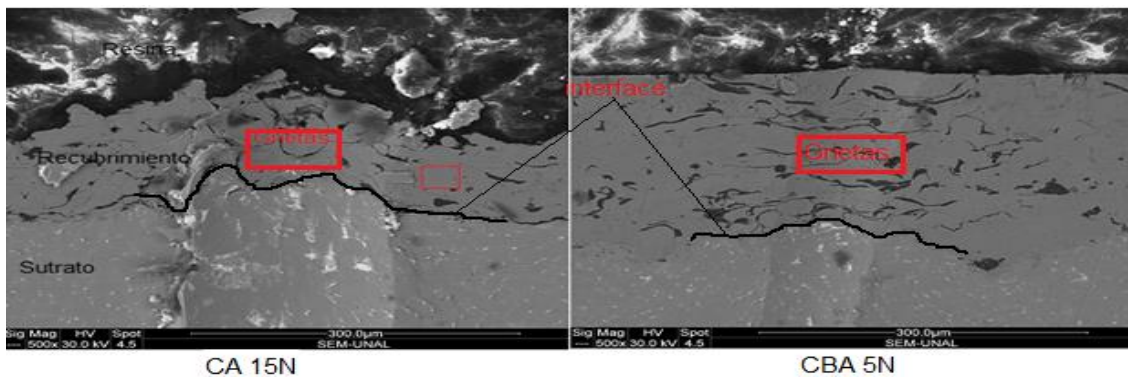


Figura 4.18. Huellas del desgaste por scratch test a $300\mu\text{m}$ de aumento.

4.6. Ensayo de desgaste abrasivo a tres cuerpos

Como el objetivo principal de este trabajo es estudiar las propiedades al desgaste abrasivo de los recubrimientos de Metaceram 25050 y Proxon 21071 sobre un sustrato de aleación de cobre que resulto ser un latón naval. Se procedió a medir la tasa de desgaste del sustrato para tener valores iniciales y poder compararlos con los resultados de los recubrimientos, además de relacionarlos con la rugosidad, dureza y tamaño de grano. En la Tabla 4.17, se muestra el volumen desplazado calculado, y el índice de desgaste para esta prueba, de cada recubrimiento de Metaceram 25050 y Proxon 21071. Este ensayo se hizo con las probetas preparadas con disco abrasivo y por granallado por alúmina, por dos razones; la primera fue que el material suministrado por Coctemar no alcanzaba para hacer las probetas rectangulares necesarias para este ensayo, así que se optó por tomar dos métodos de preparación, la segunda fue ya que los

métodos de preparación por granallado por arena y disco abrasivo técnicamente presentaron la misma rugosidad, se debía escoger alguno de estos dos métodos, por esta razón se tomó la decisión de hacerlo por disco abrasivo y por granallado metálico este ensayo.

Se aprecia que con excepción del recubrimiento BG, todos los recubrimientos tanto con Metaceram y Proxon, proyectados con y sin capa liga el índice de desgaste fue menor que el del sustrato. Por otro lado, el recubrimiento que presentó menor índice de desgaste fue el BBG. Con respecto a los recubrimientos proyectados con Proxon 21071, la probeta CBP fue la que presentó menor índice de desgaste para este recubrimiento. Esto se debe probablemente al mecanismo de desgaste que está presente en cada recubrimiento, el cual se analizará más adelante, cuando se relacione el volumen desplazado con la dureza.

Tabla 4.17. Volumen e índice de desgaste prueba de abrasión a tres cuerpos

Muestra	Volumen desplazado (mm³)	K 10⁻¹³ (mm³N⁻¹mm⁻¹)
Sustrato	186,96(±15,74)	10(±0,009)
BP	142,62(±29,97)	7,6(±0,0005)
BBP	147,01(±21,51)	7,8(±0,00007)
BG	182,05(±20,71)	9,7(±0,00006)
BBG	39,69(±19,60)	2,1(±0,00008)
CP	88,707(±14,16)	4,7(±0,00009)
CBP	53,137(±16,02)	2,8(±0,00008)
CBG	85,770(±6,82)	4,5(±0,00009)
CG	110,480(±23,88)	5,9(±0,00005)

Para determinar sí el método de preparación superficial y la proyección de la capa liga afectan el comportamiento al desgaste abrasivo, en las Figuras 4.19 y 4.20, se muestra la relación entre el método de preparación y el volumen desplazado. Se observa que los recubrimientos de Metaceram proyectados con la capa liga, preparados con granallado por alúmina, son mejores que sus similares preparados por disco abrasivo. Los recubrimientos preparados por disco abrasivo con y sin capa liga presentaron índices de desgaste similares, y según el error experimental que se mostro en la Tabla 4.17, no se puede afirmar cual es mejor entre ellos. Esto indica que la capa liga posiblemente ayude a mejorar las propiedades al desgaste abrasivo para los recubrimientos de Metaceram. Por otro lado, se puede apreciar que los recubrimientos proyectados con Proxon, Figura 4.20, preparados por ambos métodos, la capa liga ayudó a disminuir el volumen desgastado. Sin embargo, dentro de los métodos de preparación los que

presentaron menor índice de desgaste fueron las probetas preparadas por disco abrasivo. De modo que la capa liga ayuda a mejorar la resistencia al desgaste, pero para los recubrimientos de Metaceram es mejor prepararlos por granallado por alúmina y para los proyectados con Proxon es mejor el disco abrasivo. En el Anexo 1 se muestra el análisis estadístico que se hizo a través del análisis de la diferencia de dos medias.

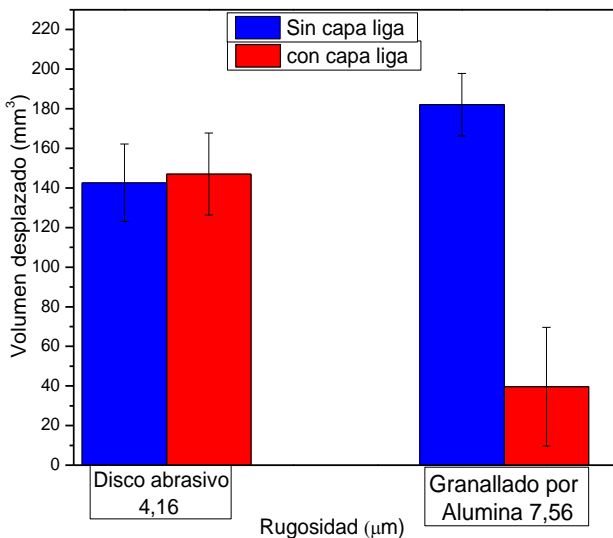


Figura 4.19 Volumen desplazado en función de la rugosidad en el Metaceram 25050

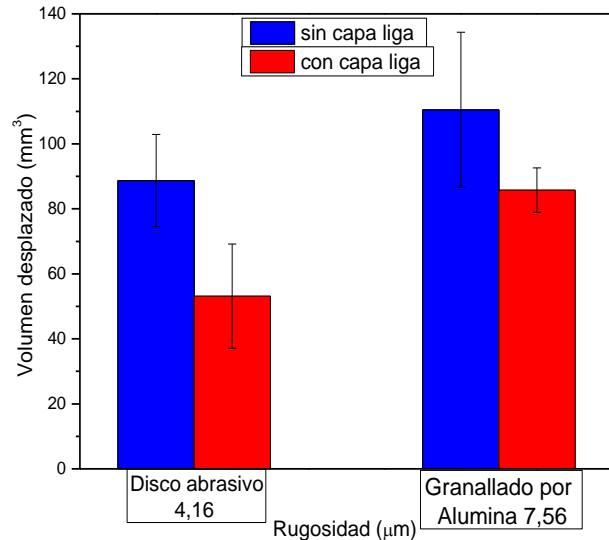


Figura 4.20 Volumen desplazado en función de la rugosidad en el Proxon 21071

Con el fin de determinar el mecanismo de desgaste presente en la prueba de abrasión a tres cuerpos en las Figuras 4.21 y 4.22, se muestran las gráficas de la dureza contra el volumen desplazado. Se siguió la metodología descrita por L. Fang y colaboradores [97] la cual se basó en hacer este tipo de gráfica, además con la ayuda de imágenes MEB se analizaron las zonas donde hay desgaste por cortante y desgaste adhesivo. G.J. Gore y colaboradores [98] aplicaron esta misma metodología en su investigación, la cual fue aplicar diferentes ensayos de desgaste y relacionarlos con las durezas y determinar su relación. En ambas investigaciones concuerdan que: hay dos tipos de contribución por el desgaste por arado, uno donde es bajo y otro donde es alto. Con la alta contribución de desgaste por arado la curva muestra una forma de S acostada variando con la dureza, como se vio en la Figura 2.20b. Según esto, en la Figura 4.21 tiende a presentar esta forma, lo que revela que la contribución por desgaste por arado fue alta, pero este desgaste no fue del recubrimiento ya que como se verá más adelante para las probetas preparadas con pulidora, el recubrimiento se desprendió inmediatamente se comenzó el ensayo así que lo que presentó desgaste por arado fue el sustrato, por esto hay que mirar microscópicamente las huellas, y así poder tener una mejor conclusión de qué fue realmente lo

que sucedió. En la Figura 4.32 se aprecia que no tiene forma de S, así que la contribución del desgaste por arado fue pequeña.

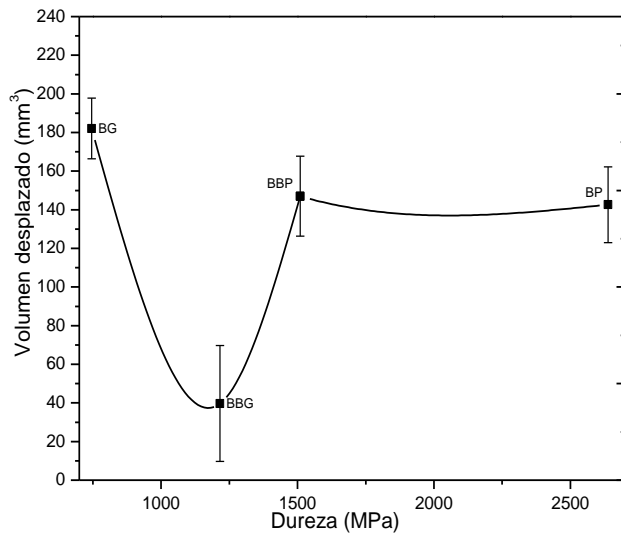


Figura 4.21 Volumen perdido en función de la Dureza para el Metaceram 25050

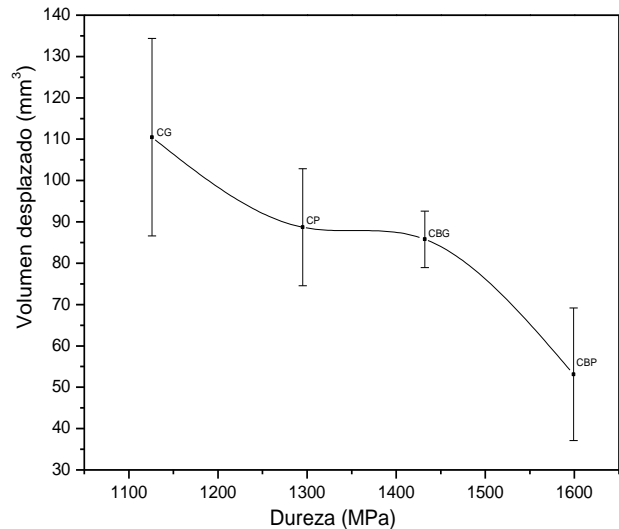


Figura 4.22 Volumen perdido en función de la Dureza para el Proxon 21071

Como la dureza depende del tamaño de grano, en las Tablas 4.18 y 4.19 se muestra la relación del volumen perdido con el tamaño de grano. Se puede observar en la Tablas 4.18 que el tamaño de grano de las muestras BG, BBG y BBP, son técnicamente iguales debido al error experimental, más sin embargo, el volumen desplazado no lo es lo cual indica que no existe una relación del tamaño de grano y el volumen desplazado. Por otro lado, para el Proxon 21071 en la Tabla 4.19 se puede observar que el tamaño de grano, para las probetas preparadas con pulidora, con y sin capa liga son prácticamente iguales. Y para las muestras CG y CBG sucede lo mismo tiene el mismo tamaño de grano, pero en juntos tipos de preparación presentan diferentes volúmenes desplazados, siendo mayores en los recubrimientos sin capa liga.

Tabla 4.18. Relación del volumen desplazado en función del tamaño de grano para el Metaceram 25050

Muestra	Tamaño de grano (nm)	Volumen desplazado (mm³)
BP	106,15 (±12,73)	142,62(±29,97)
BBP	135,90(±15,34)	147,01(±21,51)
BG	143,02(±10,60)	182,05(±20,71)
BBG	141,93(±9,68)	39,69(±19,60)

Tabla 4.19. Relación del volumen desplazado en función del tamaño de grano para el Proxon 21071

Muestra	Tamaño de grano (nm)	Volumen desplazado (mm³)
CP	48,85(±2,34)	88,707(±14,16)
CBP	48,27(±8,45)	53,137(±16,02)
CBG	62,56(±10,82)	85,770(±6,82)
CG	63,48(±9,22)	110,480(±23,88)

4.6.1. Análisis Topográfico de las huellas del desgaste abrasivo

En la Figura 4.23 se muestran las imágenes por MEB de las huellas dejadas por el ensayo de abrasión. De acuerdo a G.J. Gore [98], quienes estudiaron por medio de MEB las huellas dejadas por los diferentes técnicas de desgaste usadas en su investigación y las relacionaron con las gráficas de dureza contra volumen perdido, reportaron que a mayor distancia entre los surcos de la huella de abrasión el material es más blando. Esto se debe a que se puede deformar en mayor medida y así puede fluir más cantidad de arena en estas ranuras y general mayor abrasión plástica. Por otro lado, para los recubrimientos más duros se reflejan los cambios en las distancias de las huellas a menor distancia entre los surcos, haciendo una alta contribución de desgaste por arado. Las huellas son parecidas a las dejadas por los tractores cuando labran la tierra por eso el nombre.

En la Figura 4.23 los recuadros rojos señalan la distancia entre los surcos de las huellas, y los recuadros negros señalan el recubrimiento. Se puede apreciar que el recubrimiento BG tiene una mayor distancia entre los surcos, comparado con el recubrimiento BP, donde claramente se ve que la distancia entre las huellas del recubrimiento BP es mucho menor, que las del recubrimiento BG, y de acuerdo a la Figura 4.21 y la Tabla 4.18, el recubrimiento BG presenta un índice desgaste mayor que el recubrimiento BP. Por lo tanto, el recubrimiento BG presenta desgaste

por deformación plástica y el recubrimiento BP, se dé lamino al comienzo de la prueba por esto presento un desgaste por cortante del recubrimiento. Por otro lado, para los recubrimientos CP y CBP, se aprecia que las distancias entre las huellas no cambian significativamente, y de acuerdo a la Figura 4.21 y la Tabla 4.19, existe un cambio entre el volumen desplazado pero no en la distancia de las huellas del ensayo. De manera que el mecanismo de desgaste que presentaron las probetas de Proxon 21071, para este ensayo fue por deformación plástica.

Para entender por qué se deforman unos recubrimientos plásticamente y otros por arado se debe básicamente a la dureza y a la estructura cristalina de los mismos. La dureza de un material indica que tanta deformación plástica tienen los materiales, entre más duro más frágil, y la estructura cristalina determina el sistema de deslizamiento, el cual es la combinación de planos y direcciones cristalográficas correspondientes al movimiento de dislocaciones, entre mayor sea esta más dúctil es y a menor sea más frágil es el material [157]. De este modo como los recubrimientos de Proxon 21071 presentaron valores de dureza bajos y tienen una estructura fcc. Este tipo de estructura tienen 12 sistemas de deslizamientos, por lo tanto es dúctil y tiene una alta deformación plástica, por esto los recubrimientos de Proxon 21071 fallaron por desgaste plástico. Por otro lado, los recubrimientos de Metaceram 25050 al ser un óxido son duros, es decir frágiles, además al tener una estructura hcp la cual tiene solo tres sistemas de deslizamiento, es decir, tiene pocos planos de deslizamientos, lo cual lo hace aun más frágil. De manera que los recubrimientos de Metaceram 25050 tienden a presentar deformación por arado. Que fue lo que se encontró en esta investigación.

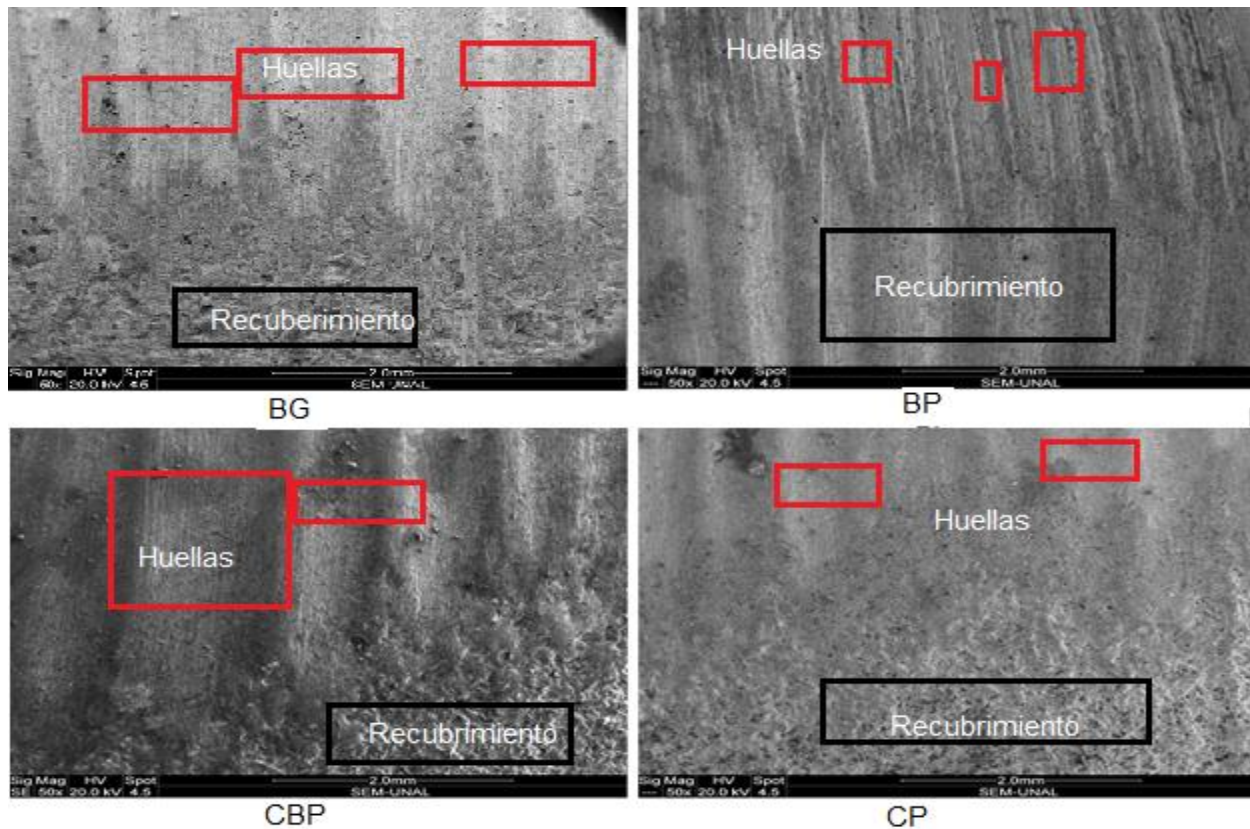


Figura 4.23. Micrografías de las huellas del desgaste abrasivo a tres cuerpos ASTM G 65

Debido a que los metales son termodinámicamente inestables, el desgaste por oxidación es un parámetro importante. En la investigación hecha por L. E. Samuels [158], quien hace un aporte sobre este tipo de desgaste, donde comentó que limitadas investigaciones han indicado con frecuencia que luego de un proceso de desgaste existen partículas de óxido en forma de placas. Las placas de óxidos son muy finas, por lo general son transparentes a los electrones en un análisis MET, y tienen apariencia moteada (machas características en una micrografía). Su naturaleza como un óxido se puede confirmar por difracción de electrones. Paralelamente, en la investigación de D. Rai y colaboradores [159] se estudió los óxidos generados luego de un ensayo de abrasión sobre diferentes aceros aleados a diferentes temperaturas. Se aclara que el origen y significado de estos óxidos no es claro en el presente, y existe poca literatura donde se explica este tipo de desgaste. Por lo tanto, no se pudo hacer el análisis de los óxidos presentes en la superficie ensayada, además no hace parte de los objetivos planteados en esta investigación.

4.7. Prueba de desgaste por deslizamiento en seco

Esta prueba se hizo con una carga de 400g para todas las probetas, con una duración de 10 minutos y una velocidad de deslizamiento de 10 cm/s. Para el desarrollo de la prueba se pulieron las probetas con lijas número 600 para poder tener una superficie más homogénea. Esto se hizo con las probetas que tenían capa liga, las que no tenían no se pulieron. Debido a que un menor COF implica menor gasto de energía en los componentes que estén en contacto [160], con esta prueba se buscó estudiar cual de los recubrimientos de Metaceram 25050 y Proxon 21071 con y sin capa liga, dependiendo del método de preparación presentan menor coeficiente de fricción. Paralelamente, para poder calcular el índice de desgaste K se necesita medir el ancho de la huella dejada por el ensayo (b). En la Figura 4.24 se muestra las imágenes del ancho de la huella de la prueba de “pin on disc”, para el sustrato, y para observar la diferencia entre las muestras, en la Figura 4.25 se muestran los anchos de las huellas para los recubrimientos BP, BBG, CA y CBG.

En las Tablas 4.20 y 4.21, se muestran los resultados de los anchos de huellas, volúmenes desplazados, índices de desgastes y COF, calculados para los recubrimientos de Metaceram 25050 y Proxon 21071 respectivamente. Se puede apreciar que para los recubrimientos de Metaceram el índice de desgaste es mayor en los recubrimientos sin capa liga, en cambio para los recubrimientos de Proxon el índice de desgaste fue mayor en la probeta CBG. Lo que indica que para estas probetas el volumen removido fue mayor. Con respecto, a los COF para las los recubrimientos de Metaceram BBG, BBA y BP son prácticamente iguales, mas sin embargo, para la muestra BBG tuvo el menor valor de índice de desgaste y uno de los COF más bajos, lo cual es lo que se requiere cuando la pieza va a estar sometida a contacto directo con otra pieza. Por otro lado, para las muestras de Proxon 21071 los recubrimientos que presentaron valores prácticamente iguales del COF fueron CBG, CP y CBP, y la muestra que presento menor índice de desgaste fue la probeta CBG. Como en juntos recubrimientos el valor del índice de desgaste fue menor en las muestras preparadas por granallado metálico, este método de preparación ayuda a reducir el índice de desgaste. Aunque la muestra proyectada con Proxon tuvo un valor ligeramente mayor que el sustrato.

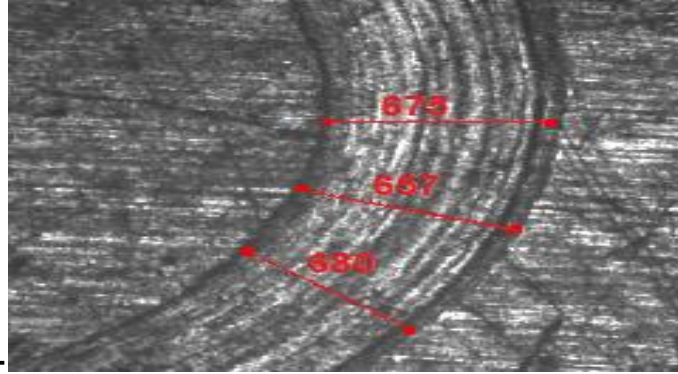


Figura 4.24. Imágenes del ancho de la huella de la prueba de “pin on disc” para el sustrato medida en μm

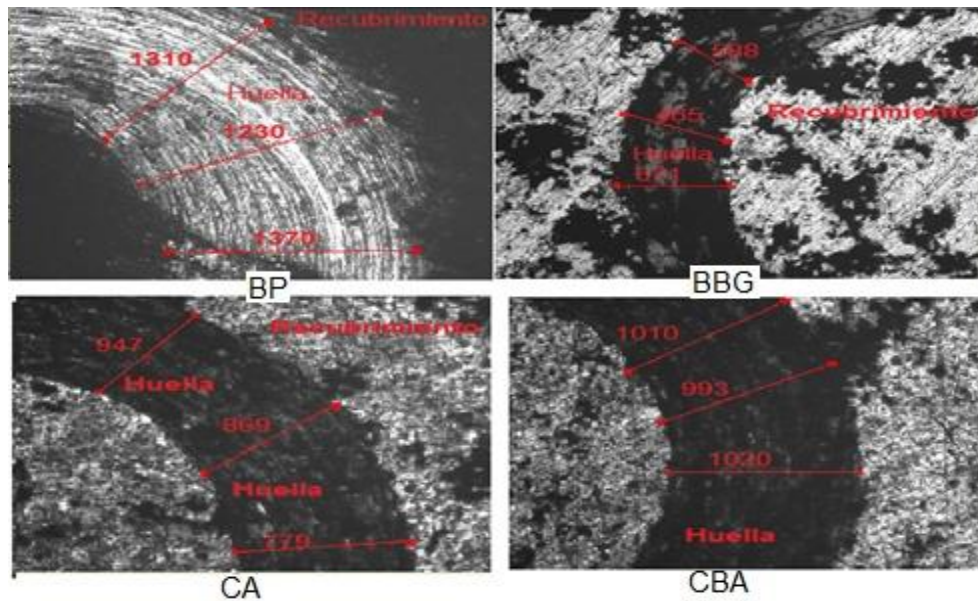


Figura 4.25. Imágenes del ancho de la huella de la prueba de “pin on disc” medidas en μm

Tabla 4.20. Resultado del ancho de huella, volumen desplazado, índice de desgaste y COF para el Metaceram 25050

Muestra	b (μm)	V (mm^3)	K (10^{-6}) ($\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{mm}^{-1}$)	Coefficiente de fricción
Sustrato	670,67 ($\pm 6,98$)	1,57($\pm 0,06$)	6,65($\pm 0,27$)	0,138($\pm 0,006$)
BP	1303,33($\pm 40,55$)	22,56($\pm 2,70$)	95,9($\pm 11,7$)	0,123($\pm 0,027$)
BBP	670,00($\pm 33,29$)	1,61($\pm 0,33$)	6,82($\pm 1,41$)	0,158($\pm 0,040$)
BA	1006,67($\pm 13,33$)	7,96($\pm 0,41$)	33,8($\pm 1,75$)	0,140($\pm 0,025$)
BBA	428,00($\pm 12,29$)	0,26($\pm 0,03$)	1,11($\pm 0,13$)	0,131($\pm 0,045$)
BG	970,00($\pm 23,09$)	6,89($\pm 0,65$)	29,2($\pm 2,78$)	0,151($\pm 0,051$)
BBG	541,33($\pm 38,48$)	0,70($\pm 0,17$)	2,9($\pm 0,33$)	0,123($\pm 0,036$)

Tabla 4.21. Resultado del ancho de huella, volumen desplazado, índice de desgaste y COF para el Proxon 21071

Muestra	b (μm)	V (mm^3)	K 10^{-6} ($\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{mm}^{-1}$)	Coefficiente de fricción
Sustrato	670,67 ($\pm 6,98$)	1,57($\pm 0,06$)	6,65($\pm 0,27$)	0,138($\pm 0,006$)
CP	764,67($\pm 13,64$)	2,29($\pm 0,18$)	11,2($\pm 0,78$)	0,151($\pm 0,016$)
CBP	725,33($\pm 30,94$)	2,18($\pm 0,36$)	9,2($\pm 1,55$)	0,159($\pm 0,039$)
CA	861,67($\pm 48,51$)	2,85($\pm 0,98$)	18,8($\pm 4,10$)	0,176($\pm 0,033$)
CBA	1007,67($\pm 7,88$)	8,37($\pm 0,25$)	33,9($\pm 1,06$)	0,239($\pm 0,116$)
CG	799,00($\pm 15,94$)	2,72($\pm 0,25$)	13,4($\pm 1,06$)	0,168($\pm 0,051$)
CBG	687,67($\pm 22,54$)	1,95($\pm 0,22$)	7,44($\pm 0,93$)	0,157($\pm 0,041$)

Como la rugosidad del recubrimiento se cambio debido a que se pulieron las muestras para hacer el ensayo de “pin on disc”, no se puede relacionar los datos de la rugosidad del recubrimiento con el COF y el índice de desgaste. No existió una relación entre la dureza y el índice de desgaste. Por último, la diferencia entre los resultados se debe a los mecanismos de desgaste que se presentaron en este ensayo, que se analizaran a continuación.

4.7.1. Análisis del mecanismo de desgaste para la prueba de “pin-on-disc”

Para determinar el mecanismo de desgaste presente en la prueba de “pin-on-disc”, se muestran en las Figuras 4.34 y 4.35 las micrografías MEB de los recubrimientos de Metaceram 25050 y Proxon 21071 proyectados con y sin capa liga, respectivamente. Se aprecia que en los dos tipos de recubrimientos existen regiones de color gris oscuro resaltados en recuadros azules. Y de acuerdo a A. Edrisky y colaboradores [161] quienes recubrieron por la técnica de proyección térmica por plasma sobre sustratos de aleaciones de aluminio 319 Al acero en polvo. Ellos determinaron los mecanismos de desgaste para la prueba de “pin-on-disk”, con ayuda de micrografías MEB, e indicaron que encontraron zonas con la misma tonalidad de gris oscuro, donde se presento un mecanismo de por oxidación, para esta prueba. También aclararon que hicieron 3 intentos para obtener los espectros de difracción de rayos X directamente desde las áreas seleccionadas en las huellas de desgaste, pero las capas superficiales eran demasiado finas y la cobertura era incompleta para tener información fiable sobre el estado de oxidación de estas huellas. Para saber si eran óxidos evaluaron las partículas removidas en el ensayo. Para saber por qué existe este tipo de mecanismo de desgaste M. Mohanty y colaboradores [162], describieron que el COF exhibe una fuerte dependencia con la velocidad de deslizamiento, para

recubrimientos hechos con proyección térmica, cayendo el COF cuando la velocidad aumenta. M. Mohanty y colaboradores, aclaran que posiblemente esto es causado por una combinación de calentamiento local que disminuye la resistencia a la cizalladura superficie del recubrimiento y a la formación de películas de óxido, debido a las temperaturas altas de contacto. De modo que, las zonas que presentaron esta tonalidad de gris oscuro en los recubrimientos de Metaceram y Proxon posiblemente se deban a un mecanismo de desgaste por oxidación. Los recubrimientos de Metaceram que muestran en mayor medida estas zonas son BG, BBG y BBP, mientras que los recubrimientos de Proxon solo se aprecia una pequeña zona en la probeta CA.

Paralelamente se aprecia la existencia de regiones con un color gris medio que se señalan con los recuadros rojos. En estas zonas los “splats” se aplanan como resultado de la deformación plástica durante el uso y se extruyen en la dirección de deslizamiento, lo cual también lo reportaron M. Mohanty [162], A. Edrisy y colaboradores [161], quienes también indicaron que la deformación plástica conlleva a un desgaste adhesivo. Las probetas que presentaron este mecanismo de desgaste en mayor medida para los recubrimientos de Metaceram fue la probeta BBA y para los recubrimientos de Proxon las probetas CG, CBA y CBG. El otro mecanismo de desgaste que se presentó en esta prueba fue la abrasión por arado, que se denota con los recuadros negros. Esto se debe a que el recubrimiento desprende partículas las cuales no se remueven y quedan embebidas en el recubrimiento, generando así un desgaste abrasivo a tres cuerpos, por eso las huellas de los recubrimientos que presentaron este mecanismo de desgaste son similares a las micrografías tomadas de los ensayos de abrasión. Se aprecia que las zonas donde existió este tipo de desgaste se generaron huellas en forma de canales, tales como las de un tractor cuando ara la tierra. Esto está de acuerdo con la investigación hecha por Yuanyuan Li y colaboradores [163] quienes estudiaron las propiedades tribológicas de diferentes aleaciones de bronce al aluminio, incluyendo una aleación con nombre código KK, que fue diseñada especialmente para aplicaciones donde se expone a altos componentes de desgaste. Las pruebas hechas fueron la medición del COF por la prueba de “pin-on-disc”. Las huellas se caracterizaron por micrografías MEB, donde se reportó que para el recubrimiento U-A9Fe3Y200, se observó desgaste por arado debido a partículas desprendidas que generaron abrasión a tres cuerpos. Y en virtud de la fuerza de fricción, estas partículas podrían causar arados y cuñas. Cuanto mayor es el tamaño de los granos abrasivos, más grave es el desgaste abrasivo, que fue lo encontrado en esta investigación. Las probetas que presentaron este tipo de mecanismo de desgaste para las probetas proyectadas con Metaceram fueron BP y BA, y para las probetas proyectadas con el Proxon CA, CP, CBP y BG.

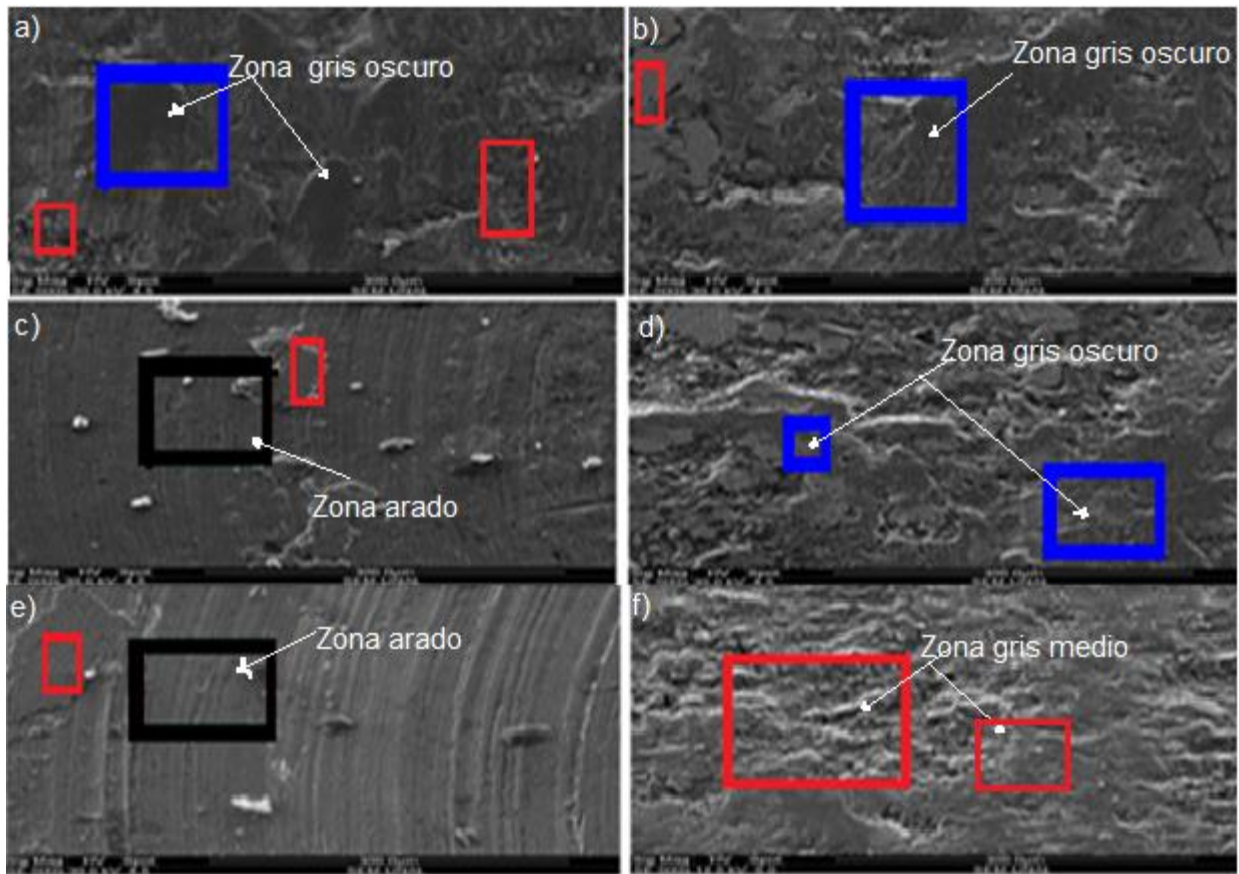


Figura 4.26. Micrográficas MEB de las huellas de la prueba de “pin-on-disc” de las probetas proyectadas con Metaceram 25050 a 300µm (±5) BG (b) BBG (c) BP (d) BBP (e) BA (f) BBA

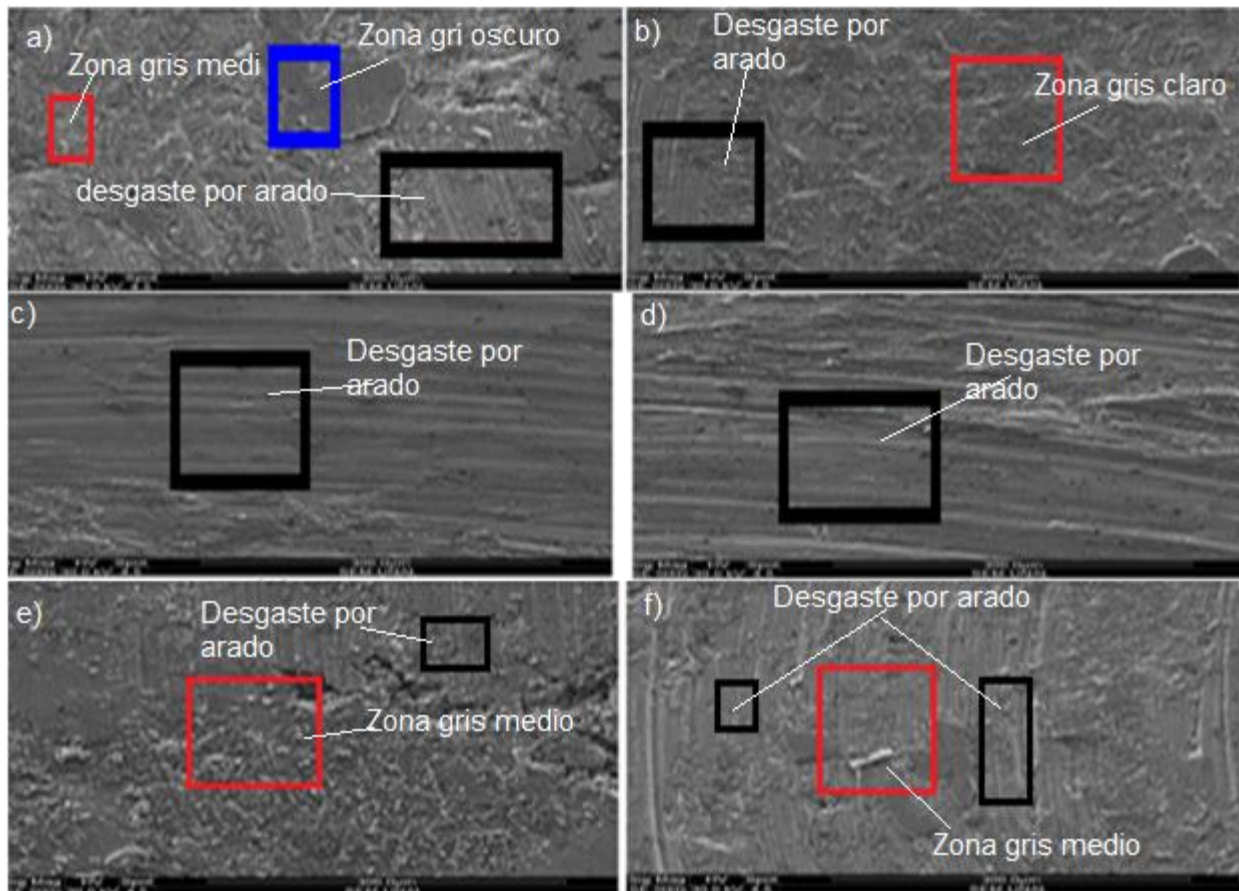


Figura 4.27. Micrográficas MEB de las huellas de la prueba de “pin-on-disc” de las probetas proyectadas con Proxon 21071 a 300 μ m (± 5) CA (b) CBA (c) CP (d) CBP (e) CG (f) CBG.

Por último, en las Figura 4.36 y 4.37 se muestran imágenes tomadas por microscopia confocal de las huellas generadas en este ensayo a los recubrimientos de Metaceram y Proxon respectivamente. En la parte inferior se muestra la rugosidad de las huellas dejadas en diferentes probetas. Se aprecia la clara diferencia entre las imágenes de los recubrimientos de Metaceram (probetas BA y BG), lo cual indica que existió un mecanismo de desgaste diferente para cada probeta. Se aprecia que la probeta BA presenta surcos por donde el recubrimiento se desprendió y generó abrasión a tres cuerpos. La línea de la rugosidad tiene más picos y valles que su similar BG y se encuentra en un rango de 20 a 60 μ m. De este modo se confirma lo expuesto en el párrafo anterior donde se manifestó que la probeta BA, presentó un mecanismo de desgaste por abrasión. Para el recubrimiento BG se observa que la línea de la rugosidad es más regular que la de la BP, encontrándose en un rango de 20 a 30 μ m, lo cual indica que el desgaste fue parejo a lo ancho de la huella. De modo que la probeta BG presentó un mecanismo de desgaste por oxidación junto con deformación plástica. Para los recubrimientos de Proxon no se ve una

diferencia clara entre las probetas CP y CBA. Sin embargo, para la probeta CP se ve el mismo comportamiento que la probeta BA, es decir la existencia de varios picos y valles en la línea que indica la rugosidad de la huella, la cual se encuentra entre 20 y 40 μm . Según esto y las micrografías MEB, es claro que la probeta CP presentó un mecanismo de desgaste por arado. Respecto a la probeta CBA, se aprecia la existencia de dos zonas, una donde la huella tiene una rugosidad más regular y otra donde presenta un comportamiento más irregular similar a la probeta CP. La línea que mide la rugosidad está entre 30 y 10 μm , que es un rango más amplio que la probeta CP. De modo que la probeta CBA presentó dos mecanismos de desgaste combinados, uno por arado y otro por deformación plástica, lo cual se confirma con la micrografía MEB tomada para este recubrimiento.

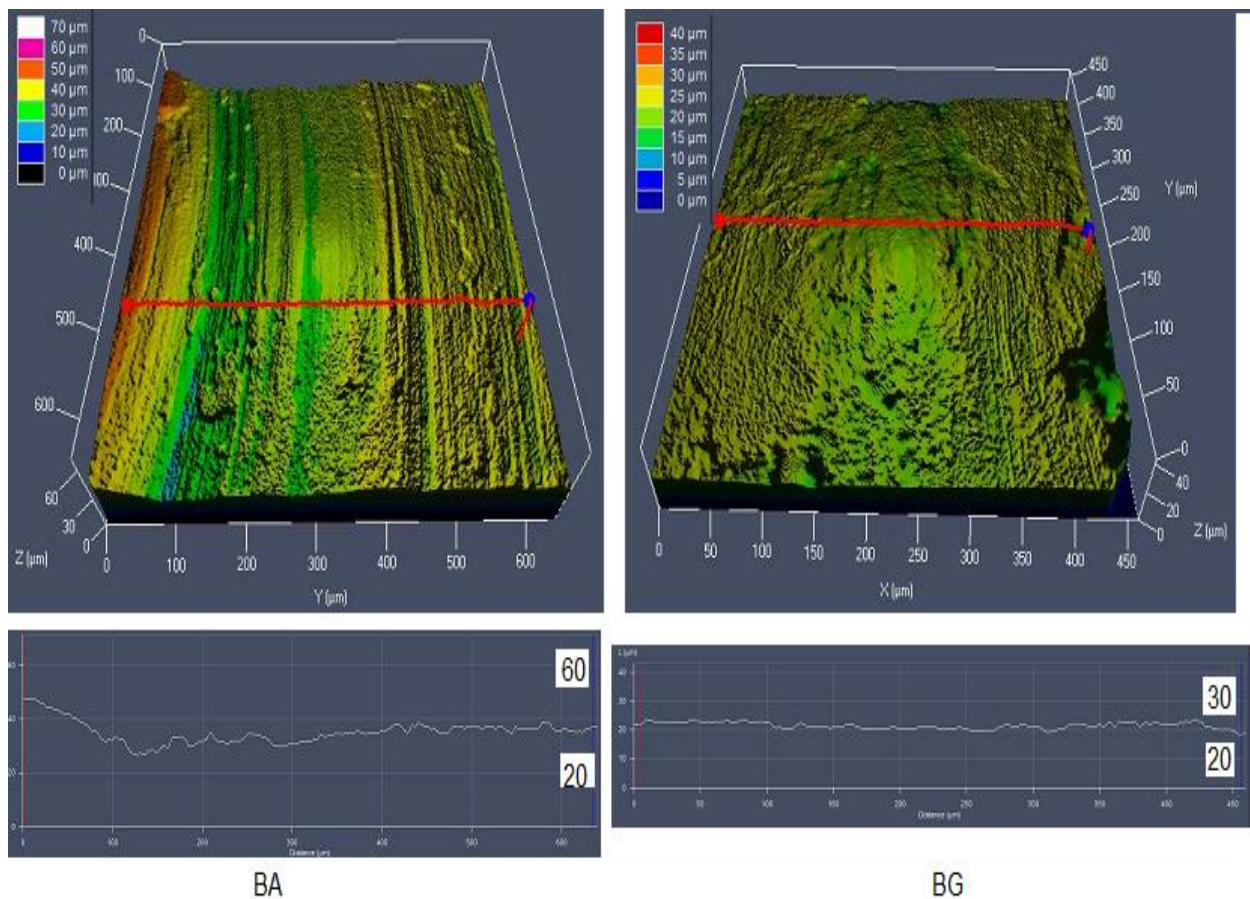


Figura 4.28. Imágenes de microscopia Confocal de la huella del ensayo de “pin-on-disc” en las probetas BA y BG

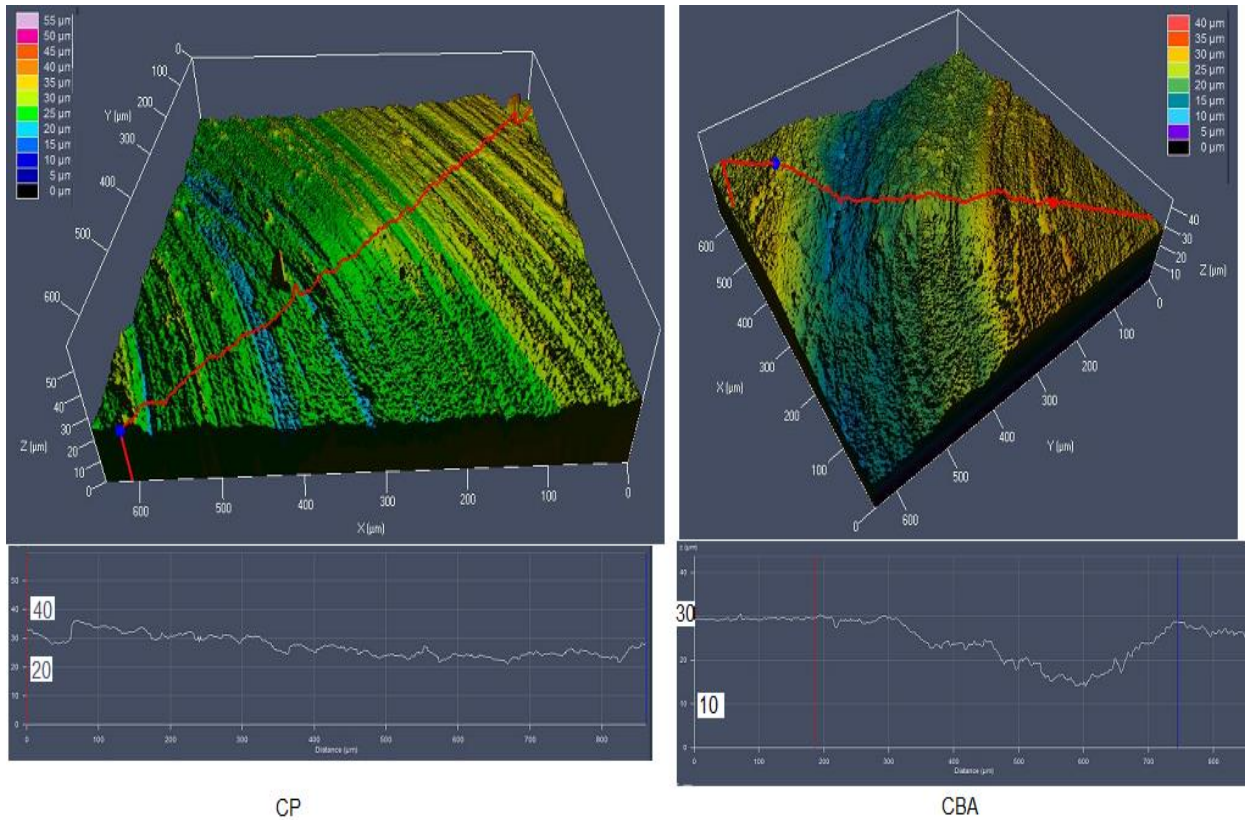


Figura 4. 29. Imágenes de microscopía confocal de la huella del ensayo de “pin-on-disc” en las probetas CP y CBA

El mecanismo de desgaste que se presentó en esta prueba fue variado, entre oxidación, plástico y arado. También se presentó una mezcla de ellos tanto para las probetas proyectadas con Proxon y Metaceram. Sin embargo, para las probetas con Proxon el mecanismo de desgaste que se presentó con mayor regularidad fue el arado. Esto se debe a que la dureza de la esfera usada para la prueba es de 65Rc, al ser más duro que el recubrimiento este lo desprende generando virutas del mismo recubrimiento que se comportan como un medio abrasivo, generando abrasión a tres cuerpos. Por otro lado, los recubrimientos de Metaceram presentaron tendencia a deformarse plásticamente, que se generó por desgaste adhesivo. Esto se debe a que el recubrimiento y la esfera al tener una dureza similar se adhirieron, los dos se deformaban, de hecho luego de ensayar una probeta de Metaceram se debía girar la esfera a una sección donde no estuviera deformada. Lo cual es una señal que el recubrimiento se deformó plásticamente como lo mostraron las imágenes MEB. Los recubrimientos BP y BA presentaron desgaste por arado y se debe posiblemente a que el recubrimiento se desprendió a una baja adherencia y la viruta que se desprendió sirvió como medio abrasivo generando abrasión a tres cuerpos.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

La proyección térmica por llama es una técnica que presenta grandes ventajas para la recuperación de piezas debido a su bajo costo, amplia gama de materiales a proyectar y sustratos a usar, además de aumentar las propiedades mecánicas. En este trabajo se lograron depositar recubrimientos por medio de esta técnica variando la preparación superficial a través de tres técnicas: disco abrasivo, granallado por arena y granallado metálico, depositados sobre sustratos de latón naval recubiertos y no recubiertos con una capa adhesión (Ni 11%Al).

En el momento de proyectar la capa liga en las probetas hechas para la prueba de “pin on disk” se presentó una falla de desprendimiento del recubrimiento, siendo más evidente en las probetas preparadas con pulidora, así que se procedió a investigar el por qué de este problema, llegando a concluir que es debido al área usada para la proyección, de modo que el área es un factor a tener en cuenta para usar esta técnica.

Al comparar la dureza de los recubrimientos con el tamaño del grano se evidenció que a mayor tamaño de grano menor dureza que era lo esperado según la relación de Hall-Pech. Al relacionar la dureza con la rugosidad se vio que no existió ninguna tendencia, ni para los recubrimientos con Proxon ni Metaceram con y sin capa liga. El tamaño de grano fue menor en los recubrimientos de Proxon que en los de Metaceram y esto se pudo apreciar con los anchos de los picos de los DRX.

Como la solidificación de bronce al aluminio se produce en un rango muy estrecho de la temperatura y la naturaleza compleja del proceso hace difícil determinar la estructura cristalina presente y así mismo, ha restringido las aplicaciones industriales. Por esta razón, la caracterización de la estructura cristalina de las probetas proyectadas con Proxon 21071 fue

complicada, de manera que se determinó tomar imágenes MET de área selecta, con un patrón de anillos, para poder establecer la estructura cristalina más probable que tiene esta aleación.

Se confirmó que la prueba de abrasión por la prueba G 65 se correlaciona con la dureza de los recubrimientos, debido a que a mayor dureza se presenta desgaste por arado lo cual conlleva a una mayor tasa de masa perdida por consiguiente mayor índice de desgaste. Por el contrario a menor dureza se presenta desgaste por deformación plástica y una tasa de volumen perdido menor. Para la prueba de adherencia por rayado transversal la probeta que tuvo mejores resultados fue la muestra CG, que confirma que a mayor rugosidad mayor dureza. Las probetas preparadas por disco abrasivo proyectadas con Metaceram y Proxon con capa liga no son aconsejables para ningún uso industrial ya que se desprende sin hacer esfuerzos externos.

El efecto de la rugosidad de los sustratos en la resistencia a la adherencia fue estudiada por la prueba de “scratch test” transversal, para los recubrimientos de Proxon 21071 donde se encontró que los recubrimientos proyectados con los resultados mostraron que el recubrimiento preparado con granallado metálico, sin capa liga presento menor valor de área del triángulo proyectada. Así mismo este recubrimiento fue el que presento mayor volumen desplazado en la prueba de abrasión a tres cuerpos. Esta prueba no se pudo desarrollar a los recubrimientos de Metaceram debido a que en el momento de preparar estas probetas se desprendieron los recubrimientos, debido a los esfuerzos generados por el elemento cortante.

Por último, teniendo en cuenta que la aplicación de estos recubrimientos son para recuperación dimensional más que para sistema protector. El uso de la capa base tiene efectos en los ensayos de “pin-on-disc”, para los recubrimientos de Metaceram y Proxon, ya que presentan menores índices de desgaste, que las probetas que no tiene la capa liga.

Recomendaciones

Como recomendación principal se debe estudiar qué método de pos-tratamiento sería el adecuado para esta técnica con los parámetros manejados en este trabajo, y hacer de nuevo todos los ensayos teniendo en cuenta el área que se vaya a manejar para cada probeta. Hacer pruebas de nano-dureza para determinar la dureza por fases.

Con respecto al ensayo de adherencia, la bibliografía hace referencia a la temperatura de los sustratos donde indican que a mayor temperatura del sustrato mayor adherencia hay, pero también existe mayor probabilidad de oxidación, por lo que debe haber un punto de equilibrio. Se debería hacer estudios posteriores donde se proyecte cambiando la temperatura de los sustratos y observar el comportamiento.

Anexo 1

Análisis estadístico de la prueba de desgaste abrasivo

Como el objetivo de la investigación es determinar si el método de preparación de la superficie y la capa liga tienen efectos sobre la proyección de los polvos. Previamente se hace un análisis estadístico pertinente para determinar si los recubrimientos si mejoran el desempeño al desgaste del sustrato. Aun si no se tienen efectos positivos, esta técnica de proyección está diseñada para la recuperación de piezas, es decir, si al hacer el análisis estadístico se observa que afecta el recubrimiento, para un mejor desempeño al desgaste abrasivo será un valor agregado al mismo.

1. *Análisis estadístico para contrastar sí el recubrimiento afecta la prueba de desgaste abrasivo*

Haciendo uso de una distribución de diferencia entre dos medias se tiene que las hipótesis a contrastar son:

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ El recubrimiento no mejora el desempeño al desgaste

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ El recubrimiento mejora el desempeño al desgaste

Como la hipótesis alterna no especifica si el valor es mayor o menor es una prueba bilateral, los grados de libertad usados para este tipo de análisis se calculan así: n_1+n_2-2 , dando =6. Por lo tanto se rechazara la hipótesis nula ($H_0: \mu_1=\mu_2$) si el estadístico calculado $t_0 > t_{0.025,6}=2.447$ o si $t_0 < -t_{0.025,6}=-2.447$.

Comenzando con el contraste de hipótesis se compara los recubrimientos sin capa liga con el sustrato, los valores que se compara son los del volumen desplazado. Los resultados se muestran en las tablas abajo señalas para cada recubrimiento y debajo de cada tabla se dice si se acepta o no la hipótesis nula. Además se muestra en la parte final una tabla donde se

compila los valores t_0 de todos los recubrimientos comparados con el bronce, donde se marca con \checkmark ó \times si se acepta o no respectivamente la hipótesis nula.

Distribución de diferencia entre dos medias bronce y probetas BP

	Bronce	BP
Promedio	186,9654	142,6225
Variación	991,7939	3595,1645
Desviación	31,4928	59,9597
Sp^2	2293,479202	
Sp	47,89028296	
t_0	1,309457038	

Se acepta la hipótesis nula $H_0: \mu_1 = \mu_2$

Distribución de diferencia entre dos medias bronce y probetas BBP

	Bronce	BBP
Promedio	186,9654	147,0175
Variación	991,7939	1865,4518
Desviación	31,4928	43,1909
Sp^2	1428,622836	
Sp	37,79712735	
t_0	1,494685005	

Se acepta la hipótesis nula $H_0: \mu_1 = \mu_2$

Distribución de diferencia entre dos medias bronce y probetas BG

	Bronce	BG
Promedio	186,9654	182,0550
Variación	991,7939	1717,0374
Desviación	31,4928	41,4371
Sp^2	1354,41564	
Sp	36,80238633	
t_0	0,188691345	

Se acepta la hipótesis nula $H_0: \mu_1 = \mu_2$

Distribución de diferencia entre dos medias bronce y probetas BBG

	Bronce	BBG
Promedio	186,9654	39,6925
Variación	991,7939	1536,9844
Desviación	31,4928	39,2044
Sp^2	1264,389169	
Sp	35,55825036	
t_0	5,857298037	

Se rechaza la hipótesis nula $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$

Distribución de diferencia entre dos medias bronce y probetas CG

	Bronce	CG
Promedio	186,9654	110,4800
Variación	991,7939	2282,2652
Desviación	31,4928	47,7731
Sp ²	1637,029556	
Sp	40,4602219	
t ₀	2,67340668	

Se rechaza la hipótesis nula H₁: $\mu_1 \neq \mu_2$

Distribución de diferencia entre dos medias bronce y probetas CBG

	Bronce	CBG
Promedio	186,9654	85,7750
Variación	991,7939	186,1440
Desviación	31,4928	13,6435
Sp ²	588,9689731	
Sp	24,26868297	
t ₀	5,896684783	

Se rechaza la hipótesis nula H₁: $\mu_1 \neq \mu_2$

Distribución de diferencia entre dos medias bronce y probetas CP

	Bronce	CP
Promedio	186.9654	88.7075
Variación	991.7939	802.2941
Desviación	31.4928	28.3248
Sp ²	897.044	
Sp	29.9506	
t ₀	4.639545168	

Se rechaza la hipótesis nula H₁: $\mu_1 \neq \mu_2$

Distribución de diferencia entre dos medias bronce y probetas CBP

	Bronce	CBP
Promedio	186,9654	53,1375
Variación	991,7939	1027,7276
Desviación	31,4928	32,0582
Sp ²	1009,760736	
Sp	31,77673261	
t ₀	5,955966934	

Se rechaza la hipótesis nula H₁: $\mu_1 \neq \mu_2$

Valores de la distribución t experimental para cada uno de los recubrimientos

Probeta	BP	BBP	BG	BBG	CG	CBG	CP	CBP
t_0	1,3095	1,494	0,188691	5,8573	2,6734	5,8966	4,6395	5,9559
	X	X	X	√	√	√	√	√

Como conclusión se tiene que los recubrimientos BBG, CG, CBG, CP, CBP, aparte de servir para recuperar la pieza desgastada ayuda a aumentar las propiedades al desgaste abrasivo lo que le da un valor agregado a estos recubrimientos.

2. Análisis estadístico para contrastar sí el método de preparación afecta la prueba de desgaste abrasivo

Para este análisis las hipótesis son:

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ Los efectos del método de preparación son nulos.

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ El método de preparación y/o la capa liga produce un efecto significativo sobre la respuesta.

Se hace el análisis exactamente igual que el hecho para contrastar si los recubrimientos afectan el comportamiento al desgaste, es decir los valores de t_0 , la distribución t, los grados de libertad y el valor de significancia α , siguen siendo los mismos, igualmente se toman los valores del volumen calculados. De modo que se rechazara la hipótesis nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) si el estadístico calculado $t_0 > t_{0,025,6} = 2.447$ o si $t_0 < -t_{0,025,6} = -2.447$. En las tablas siguientes se dan los resultados, y en la final se muestra el compilado de los resultados.

Distribución de diferencia entre dos medias para el método de preparación probetas BP y BG

	BP	BG
Promedio	142,6225	182,0550
Variación	3595,1645	1717,0374
Desviación	59,9597	41,4371
Sp^2	2656,100929	
Sp	51,5373741	
t_0	-1,082049237	

Se acepta la hipótesis nula el método de preparación no mejora el desempeño al desgaste

Distribución de diferencia entre dos medias para el método de preparación probetas BBP y BBG

	BBP	BBG
Promedio	147,0175	39,6925
Variación	1865,4518	1536,9844
Desviación	43,1909	39,2044
Sp ²	1701,218092	
Sp	41,24582514	
t ₀	-3,679898997	

Se rechaza la hipótesis $\mu_1 \neq \mu_2$

Distribución de diferencia entre dos medias para el método de preparación probetas CP y CG

	CP	CG
Promedio	88,7075	110,4800
Variación	802,2941	2282,2652
Desviación	28,3248	47,7731
Sp ²	1542,279646	
Sp	39,27186838	
t ₀	0,784046343	

Se acepta la hipótesis nula el método de preparación no mejora el desempeño al desgaste

Distribución de diferencia entre dos medias para el método de preparación probetas CBP y CBG

	CBP	CBG
Promedio	53,1375	85,7750
Variación	1027,7276	186,1440
Desviación	32,0582	13,6435
Sp ²	606,9357958	
Sp	24,63606697	
t ₀	1,873529374	

Se acepta la hipótesis nula el método de preparación no mejora el desempeño al desgaste

Valores de la distribución t experimental para el método de preparación

Probeta	BP	BG	BBG	BBP	CG	CP	CBP	CBG
t ₀	-1,08204924		-3,679899		0,78404634		1,873529	
	X		√		X		X	

se aprecia que el método de preparación solo afecta los recubrimientos BBG y BBP, para el resto de recubrimientos no se ven afectados por el método de preparación es decir la rugosidad promedio R_a, no afecta el comportamiento al desgaste abrasivo, el recubrimiento BBP no afecta

el comportamiento al desgaste comparado con el sustrato sin revestimiento, entonces como conclusión el recubrimiento BBG es el que mejora el comportamiento al desgaste en mayor medida, sin embargo sin hacer el análisis de contraste de hipótesis para la capa base no se puede asegurar.

3. Análisis estadístico para contrastar si la capa base afecta la prueba de desgaste abrasivo

Para este análisis las hipótesis son:

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ Los efectos de la capa base son nulos

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ La capa base produce efectos sobre la respuesta.

Del mismo modo que se ha venido manejando el contraste de hipótesis se hace para esta parte del trabajo, de la tabla 4.40 a la 4.43 se dan los resultados, y en la tabla 4.44 se muestra el compilado de los resultados.

Distribución de diferencia entre dos medias para la capa base probetas BP y BBP

	BP	BBP
Promedio	142,6225	147,0175
Variación	3595,1645	1865,4518
Desviación	59,9597	43,1909
Sp^2	2730,308125	
Sp	52,25235043	
t_0	-0,118950986	

Se acepta la hipótesis nula la capa liga no mejora el desempeño al desgaste

Distribución de diferencia entre dos medias para la capa base probetas BG y BBG

	BG	BBG
Promedio	182,0550	39,6925
Variación	1717,0374	1536,9844
Desviación	41,4371	39,2044
Sp^2	1627,010896	
Sp	40,33622312	
t_0	4,991319531	

Se rechaza la hipótesis nula la capa base mejora el desempeño al desgaste

Distribución de diferencia entre dos medias para la capa base probetas CG y CBG

	CG	CBG
Promedio	110,4800	85,7750
Variación	2282,2652	186,1440
Desviación	47,7731	13,6435
Sp ²	1234,204617	
Sp	35,13124844	
t ₀	0,994503401	

Se acepta la hipótesis nula la capa liga no mejora el desempeño al desgaste

Distribución de diferencia entre dos medias para la capa base probetas CP y CBP

	CP	CBP
Promedio	88,7075	53,1375
Variación	802,2941	1027,7276
Desviación	28,3248	32,0582
Sp ²	915,010825	
Sp	30,24914586	
t ₀	1,662975102	

Se acepta la hipótesis nula la capa liga no mejora el desempeño al desgaste

Valores de la distribución t experimental para la capa liga

Probeta	BP	BBP	BG	BBG	CG	CBG	CP	CBP
t ₀	-0,118950986		4,991319531		0,994503401		1,662975102	
	X		√		X		X	

Como se ve la comparación de los revestimientos con y sin capa liga, nuevamente reluce el recubrimiento BBG, y observando el recubrimiento BG no afecta el comportamiento al desgaste, lo cual deja que el revestimiento BBG es el que mejora en mayor medida el comportamiento al desgaste del bronce además que si se ve afectado por el método de preparación, y por la capa liga. En conclusión el Metaceram 25050 aparte de servir para recuperar la pieza ayuda aumentar el desgaste si se proyecta con capa liga y se preparada el sustrato con granallado metálico.

Anexo 2

Certificados de entrega artículos

Dr. Ciencias-Física José Edgar Alfonso Orjuela:

Gracias por enviarnos su manuscrito "COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS COMERCIALES PROXON 21071 DEPOSITADOS SOBRE SUSTRATOS DE LATÓN" a Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Gracias al sistema de gestión de revistas online que usamos podrá seguir su progreso a través del proceso editorial identificándose en el sitio web de la revista:

URL del manuscrito:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/author/submission/614>

Nombre de usuario/o: jealfonsoo Si tiene cualquier pregunta no dude en contactar con nosotros/as. Gracias por tener en cuenta esta revista para difundir su trabajo.

Dr. Ciencias-Física José Edgar Alfonso Orjuela:

Gracias por enviarnos su manuscrito "Propiedades tribológicas de recubrimientos de Metaceram 25050 depositados mediante proyección térmica sobre latón de uso naval" a Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Gracias al sistema de gestión de revistas online que usamos podrá seguir su progreso a través del proceso editorial identificándose en el sitio web de la revista:

URL del manuscrito:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/author/submission/613>

Nombre de usuaria/o: jealfonsoo

Si tiene cualquier pregunta no dude en contactar con nosotros/as. Gracias por tener en cuenta esta revista para difundir su trabajo.

Alejandro J. Müller
Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales
<http://www.rlmm.org/>
Caracas, Venezuela

Bibliografía

- [1] L. Prchlik, S. Sampath, J. Gutleber, G. Bancke, A.W. Ruff "Friction and wear properties of WC-Co and Mo-Mo₂ C based functionally graded materials" *Wear*. Vol. 249. 2001. p.p. 1103 –1115.
- [2] Peter J. Blau, Oak Ridge. *Introduction to adhesion, friction and Wear Testing Handbook ASTM Vol8. Mechanical Testing and Evaluation*. USA 2000 pp 694.
- [3] R. Gonzalez, M. Cadenas, R. Fernandez, J.L. Cortizo, E. Rodriguez "Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser" *Wear*. Vol. 262. 2007. p.p 301 –307
- [4] Lashreras, E. y María, J. "Tecnología del acero". 3er Ediciones Cedel. Barcelona –España. 1978.
- [5] Lech Pawlowski. "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings". 2^a. ed. The Atrium, Southern Gate, Chichester West Sussex PO19 8SQ, England. John Wiley & Sons Ltd, 2008. p.p. 246 -249.
- [6] J. Lucena, "Análisis de falla de piezas de la industria naval que pueden ser recuperadas por técnicas de proyección térmica.," Tesis de pregrado. Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [7] RAY TRAVIS. CHARLES GINTHER. STEVE VITTORI. MEL HERBSTTRITT. JIM HERBSTTRITT. NEIL ARMENTROUT. KEN AVERY. BILL WILLIAMS. BRIAN LAWLOR. TOM MARSH. "The National Shipbuilding Research Program, Thermal Spray Manual". THE NATIONAL SHIPBUILDING RESEARCH PROGRAM USA. Peterson Builders. Inc April 1996. Sec 3.
- [8] Laura M Dimaté C Resistencia a la corrosión en recubrimientos comerciales Metaceram 25050 y Proxon 21071 producidos con el sistema de proyección térmica por llama. Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de: Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ingeniería Bogotá, Colombia 2011
- [9] I. V. Yves Van Ingelgem, Jean Vereecken and and A. Hubin, "Study of copper corrosion products formed during localized corrosion using field emission Auger electron spectroscopy," *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, pp. 273-276, 2008.
- [10] C.-H. Hsu, et al., "Effects of CrN/EN and Cr₂O₃/EN duplex coatings on corrosion resistance of ADI," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 5248-5252, 2009.
- [11] S. H. Cho, et al., "Corrosion behavior of plasma-sprayed Al₂O₃-Cr₂O₃ coatings in hot lithium molten salt," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 399, pp. 212-218, 2010
- [12] G.M. Martínez Ramírez, J.J. Olaya Flórez, J.A. Morales Torres. Recubrimientos depositados con la técnica de proyección térmica por llama sobre sustratos de piezas navales. *Avances Investigación en Ingeniería Universidad Nacional de Colombia Vol. 8 - No. 1 (2011)*
- [13] H. Mäkinen. J. Lagerbom. P. Vuoristo, "Science Adhesion of Cold Sprayed Coatings: Effect of Powder, Substrate, and Heat Treatment". *Thermal spray 2007. Global Coatings Solutions*. 2007. p.p. 31-36
- [14] T. Stoltenhoff. C. Borchers, F. Gaßner, H. Kreye Microstructures and key properties of cold sprayed and thermally sprayed copper coatings. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) p.p. 4947 – 4960

-
- [15] Y.-Y. Wang, C.-J. Li, A. Ohmori. "Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings". *Thin Solid Films*. 485, 2005. p.p.141-147.
- [16] M. Mellali, P.Fauchais, A. Grimaud. "Influence Of substrate roughness and temperature on the adhesion/ cohesion of alumina coatings". *Surface and Coatings Technology*. vol 81. 1996. p.p. 275-286
- [17] V.V. Sobolev, J.M. Guilemany "Flattening of Droplets and Formation of Splats in Thermal Spraying: A Review of Recent Work Part 1". *ASM International*. Vol 8. 1999. p.p. 87-101.
- [18] V. V. Sobolev. J. M. Guilemany. A. J. Martin. "Influence of surface roughness on the flattening of powder particles during thermal spraying". *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol 5. 1996. P.p 207-214
- [19] V.V. Sobolev J.M. Guilemany "Flattening of Droplets and Formation of Splats in Thermal Spraying: A Review of Recent Work Part 2". *ASM International*. Vol 8. 1999. p.p. 301-314.
- [20] Z.G. Feng. M. Domaszewski, G. Montavon. C. Coddet Finite Element Analysis of Effect of Substrate Surface Roughness on Liquid Droplet Impact and Flattening Process *ASM International* vol. 11. 2000.p.p. 62-68
- [21] V. Sobolev. J.M. Guilemany. A.J. Martin Influence of Surface Roughness on the Flattening of Powder Particles during Thermal Spraying *ASM International* vol 5. 1999. p.p. 207-214.
- [22] Daniel Felipe R. Construcción y Montaje de una Maquina para Realizar Pruebas de Desgaste Abrasivo Según la Norma Técnica ASTM G-65. Universidad de los Andes. Tesis de pregrado. 2007.
- [23] J. C. Jorge Muñoz, "Análisis mecánico y tribológico de los recubrimientos Fe-Cr-Ni-C y Ni-Al-Mo," *Dyna*, vol. 153, 2007.
- [24] A. G. L. Gonzalez Hernandez, Esperanza, Tamayo Castrillon, Ana Victoria (Autor) and E. F. Restrepo Hoyos, Hernandez, Fredy "Análisis de la microestructura y de las fases de recubrimiento de zirconia-alúmina (Zr O₂Al₂O₃) elaborados por proyección térmica," *Dyna (Medellín)*, vol. 077, 2010.
- [25] A. G. L. Gonzalez Hernandez, Esperanza, Tamayo Castrillon, Ana Victoria (Autor) and E. F. Restrepo Hoyos, Hernandez, Fredy "Análisis de la microestructura y de las fases de recubrimiento de zirconia-alúmina (Zr O₂Al₂O₃) elaborados por proyección térmica," *Dyna (Medellín)*, vol. 077, 2010.
- [26] Juan Carlos Gutiérrez. Evaluación de la Resistencia al Desgaste abrasivo en Recubrimientos para Aplicaciones en la Industria Minera. *Scientia et Technica* Agosto 2004.
- [27] SALINAS, CÉSAR; CORONADO, JOHN JAIRO y LATORRE, GUILLERMO. Evaluación de la multicapa Ni, Al, Mo / Al₂O₃TiO₂, aplicada por el proceso de rociado térmico por combustión. *Tecnura [en línea]* 2005, vol. 8 [citado 2012-07-25]. Disponible en Internet: <http://www.redalyc.org/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=257020406002>. ISSN 0123-921X.
- [28] ASTM Standard C633 – Standard d Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings Reapproved 2008.
- [29] Andres G. González Estudio de la influencia de las Propiedades Físicas y Mecánicas en el comportamiento Tribológico de Recubrimientos Duros para Herramientas de Corte y procesamiento de Polietileno. Universidad de Antioquia. Tesis de Maestria. 2008.
- [30] Andres G. González H. Fabio Vargas Galvis. María Esperanza López. Influencia de la Rugosidad en la Microdureza y en la Resistencia al desgaste de Recubrimientos aplicados Mediante Proyección Térmica *Scientia Et Technica* ISSN 0122-1701 Universidad tecnológica de Pereira, 2007 pp. 163-168.
- [31] ASTM Standard G77 – 05- Standard d Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test Reapproved 2010
- [32] ASTM Standard G190 – 06 - Standard d Guide for Developing and Selecting Wear Tests January 2007

-
- [33] JAIME ANDRÉS PÉREZ CEPEDA. Influencia de la Microestructura en el Comportamiento a Desgaste Abrasivo Evaluado Bajo Norma ASTM G 65 de Depósitos de soldadura Antidesgaste Aplicados Sobre Sustratos de Acero de Baja Aleación y Bajo Carbono. Universidad Nacional, de Colombia. Tesis de Maestría. 2011
- [34] Desgaste en Maza De Molinos De La Industria Azucarera Disponible en <https://sites.google.com/site/pydesgaste/home/desgaste-abrasivo> visitada el 17 de enero del 2012.
- [35] V. Higuera Hidalgo, J. Belzunce Varela, A. Carriles Menéndez, S. Poveda Martínez Wear 247. 2001. 214
- [36] A. Cellard, V. Garnier, G. Fantozzi, G. Baret b, P. Fort. Ceramics International 35. 2009. 913
- [37] Bo Liang, Ga, Zhang, Hanlin Liao, Christian Coddet. Chuanxian Ding. "Friction and wear behavior of ZrO₂-Al₂O₃ composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties" Surface and Coatings Technology. 203. (2009) pp. 3235-3242.
- [38] Kanchan Kumaria, K. Ananda, Michelangelo Bellaccib, Massimo Giannozzi. "Effect of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-10Co-4Cr coating". Wear. Vol. 268. 2010 p.p.. 1309.
- [39] L.C. Erickson, R. Westergfird, U Wiklund, N Axdn H.M. Hawthorne, S. Hogmark. "Cohesion in plasma sprayed coatings a comparison between evaluation methods". Wear. 214. 1998. p.p. 30-37.
- [40] Aleksandr Vencl, Saioa Arostegui, Gregory Favaro, Fatima Zivic , Mihailo Mrdak, Slobodan Mitrovic Vladimir Popovic. "Evaluation of adhesión/cohesion bond strength of thick plasma spray coatings by scratch testing on coatings cross-sections" Tribology International. 44.(2011) 1281-1288.
- [41] E. Lopez, F, Beltzung. G. Zambelli. "Measuremnt of cohesion and adhesión strengths in alumina coatings produced by plasma spraying". Journal of Materials Science. Letters. Vol. 8. p.p. 346-348
- [42] Andreas Wank, Bernhard Wielage, Hanna Pokhmurska, Eduard Friesen, Guido Reisel. Surface & Coatings Technology. Vol 201. 2006. p.p. 1975
- [43] S.F. Wayne, S. Sarnpath. Thermal Spray Technology. 4. 1992. 307.
- [44] S. Rangaswamy and H. Herman. Pergamon Press, 1986. 101.
- [45] H. Liao, B. Normand, C. Coddet. "Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cermet coatings" Surface and Coatings Technology 124 (2000) 235.
- [46] ASTM Standard B611 – 85 Standard Test Method for Abrasive Wear Resistance of Cemented Carbides Reapproved 2005.
- [47] J.M. GUILMANY, J. NIN, C. LORENZANA, J. M. MIGUEL, J.R. MIGUEL Soc. Esp. Ceram. 43 (2004). 483.
- [48] Giovanni Bolelli. Valeria Cannillo. Luca Lusvarghi. Tiziano Manfredini. "Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings" Wear. Vol 261. 2006. p.p. 1298.
- [49] Nancy Quaranta, Marta Caligaris, Graciela Mansilla y Fernando Palmieri. Conamet/SAM 2004.
- [50] Lech Pawlowski. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. John Wiley& Sons Ltd, 2008. 53.
- [51] Trevsan, R. Lima C. Aspersao Termica Fundamentos E Aplicacacoes. Editorial Artliber. Sao paulo-Brasil 2002.
- [52] Robert C. Tucker, Jr., Praxair Surface Technologies, Inc. Surface Engineering was published, therma spray ASM Handbook Vol 5, 1994. pp. 1446-1471.
- [53] C. Eutectic, "Manual de Funcionamiento. Pistola Castodyn DS 8000.," 2000.pp 16.
- [54] M. R. Dorfman, "Thermal spray coatings," in Handbook of Environmental Degradation of Materials, K. Myer, Ed., ed Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2005, pp. 405-422.

-
- [55] Engineering coatings: Design and application, S. Grainger, Ed., Abington Publishing, 1989, p 77.
- [56] Richard Knight and Ronald W. Smith, Thermal Spray Forming of Materials Center for the Plasma Processing of Materials (CPPM), Drexel University, ASM Handbook Vol 7 Powder Metal Technologies and Applications pp. Philadelphia, PA . pp 958. 1998.
- [57] Burton A. Kushner and Edward R. Novinski, Perkin-Elmer Corporation, Metco Division Thermal Spray Coatings SM Friction, Lubrication, and Wear Technology Handbook, vol.18. United States of America. pp 1686, 1992.
- [58] R.W. Smith, Equipment and Theory, Lesson from Thermal Spray Technology, Course 51, Materials Engineering Institute, ASM International, 1992
- [59] Lech Pawlowski. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. John Wiley& Sons Ltd England 2008,. pp. 68.
- [60] M. L. Thorpe, "Thermal Spray: Industry in Transition" Adv.Mater. Process., 143 .1993. 50
- [61] J. B. S. Grainger, "Engineering coatings: Design and application," vol. Ed. Abington Publishing. Segunda Edición, 1998. Pp 119-166.
- [62] P. Tafa, "Power Solutions Catalog," 2000.
- [63] S. Metco, "Thermal Spray Materials Guide," 2006.
- [64] Technical Data sheet. Eutectic & Castolin. Metaceram 25050
- [65] K. G. Xiaolu Pang, Huisheng Yang, Lijie Qiao, Yanbin Wang and A. A. Volinsky, "Interfacial Microstructure of Chromium Oxide Coatings," Advanced Engineering Materials, vol. 9, 2007.
- [66] K. G. Xiaolu Wang, "Microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings". J. Mater., vol. 22, 2007.
- [67] C. L. Li, et al Surface and Coatings Technology, vol. 124. 2000. 53.
- [68] G. Bolelli, et al. Wear. 261, 2006. 1298.
- [69] D. Féron, "Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater". Woodhead Publishing, 2007.
- [70] "Technical Data sheet. Proxon 21071," *Eutectic & Castolin*, 20.
- [71] "Technical Data sheet Proxon 21021. Eutectic & Castolin," 2000.
- [72] S. Sampath, et al., Materials Science and Engineering 364, 2003. 216.
- [73] S. Sampath, Materials Science and Engineering: 167. 1993. 1.
- [74] Lech Pawlowski. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. John Wiley & Sons Ltd,. 2008 pp. 221-284
- [75] Sobolev, .V.V. Guilemany J.M. "Influence of Surface Roughness on the Flattening of Powder Particles during Thermal Spraying" Materials letters. 42. 2000. 46.
- [76] Tabor, D., The Hardness of Metals, Claredon Press, Oxford, 1951
- [77] Norma ASTM E384 – Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials March 2012..
- [78] J. Schiøtz. "SIMULATIONS OF NANOCRYSTALLINE METALS AT THE ATOMIC SCALE. WHAT CAN WE DO? WHAT CAN WE TRUST". 2001: Denmark
- [79] G. Marot. J. Lesage Démarécaux. M. Hadad. St. Siegmann. M.H. Staia. "Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings". Surface & Coatings Technology. 201. 2006. p p. 2080–2085.
- [80] Peterson, M. B. "Wear Testing Objectives and Approaches," Selection and Use of Wear Tests for Metals, ASTM STP 615, R. G. Bayer, Ed., American Society for Testing and Materials, 1976, pp. 3-11.
- [81] ASTM Standard G-65 Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. May 2001.
- [82] Saltzman, G. A "Wet-Sand Rubber-Wheel Abrasion Test for Thin Coatings," Selection and Use of Wear Tests for Coatings, ASTM STP 769, R. G. Bayer, Ed., American Society for Testing and Materials, 1982, pp. 71-91.

-
- [83] Borik, F., "Rubber Wheel Abrasion Test," Paper 700687 presented at the SAE Farm, Construction and Industrial Machinery Meeting, Milwaukee, Sept. 1970.
- [84] Burton A. et al. Thermal Spray Coatings. Handbook ASTM Vol 18. 1992. Friction, Lubrication, and Wear Technology. USA 2000 pp 1686
- [85] Raymond Bayer. Mechanical wear prediction and prevention. New York, N.J EEUU: M Dekker 1994. 85.
- [86] Peter J. Blau, Oak Ridge. Introduction to adhesion, friction and Wear Testing Handbook ASTM Vol 8. Mechanical Testing and Evaluation. USA 2000 pp 694.
- [87] G. A. Saltzman. Wet-Sand Rubber-Wheel Abrasion Test for Thin Coatings. SELECTION AND USE OF WEAR TESTS FOR COATINGS. ASTIVI SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION 769. Philadelphia 1982. 73.
- [88] Raymond G Bayer. Mechanical Wear Fundamentals and Testing. Marcel Dekker Inc segunda edición. New York. pp 85
- [89] F. Borik Testing for Abrasive Wear SELECTION AND USE OF WEAR TESTS FOR METALS AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS New Orleans, La. 17-21 Nov. 1975. pp. 38.
- [90] A.W. Ruff Wear "Measurement Friction, Lubrication, and Wear Technology" Handbook United States of America. ASM. Vol. 18. "Friction, Lubrication, and Wear Technology" 1992. p.p. 687 -702.
- [91] Raymond Bayer. Mechanical wear prediction and prevention. New York, N.J EEUU: M Dekker 1994.pp. 209.
- [92] J. Peter et al. Development and use of ASTM standars for wear testing. Wear 225–229 _1999. pp. 1159–1170.
- [93] Norma ASTM G65 - 00 Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus May 2001.
- [94] I.M Hutchings. Tribology International 31 (1998) 5-15
- [95] M.G. Gee. A. Gant. I. Hutchings. R. Bethke. K. Schiffman. K. Van Acker. S. Poulat. Y. Gachon. J. von Stebut. "Progress towards standardisation of ball cratering" Wear. 255. 2003. 44-54
- [96] Suarez F. Velez J. "ESTUDIO DEL MODELO DE DESGASTE PROPUESTO POR ARCHARD" Dyna rev.fac.nac.minas [online]. 2005, vol.72, n.146, pp. 27-43.
- [97] Liang Fang, Qingde Zhou, Qingchun Li. "An experimental simulation of cutting wear in three-body abrasión". WEAR. 219. 1998. 188-184
- [98] G.J. Gore, J.D. Gates "Effect of hardness on three very different forms of wear". Wear. 203-204. 1997. 1544-563
- [99] K. Elalem, D.Y. Li. "Variations in wear loss with respect to load and sliding speed under dry sand/rubber-wheel abrasion condition: a modeling study". Wear. 250. 2001. 59–65
- [100] Liang Fang, Qingde Zhou, Qingchun Li "An explanation of the relation between wear and material hardness in three-body abrasion" Wear. 151. 199. 313-321.
- [101] I.V. Kraghelsky. Trans ASME. J Basic Eng. 87 (1965) 785-79.
- [102] J.M. Challen, P.L.B. Oxley. "An explanation of the different regimes of friction and wear using asperity deformation models" Wear. 53. 1979. 229-243
- [103] Challen, P.L.B OXley. "Prediction of Archard's wear coefficient for metallic sliding friction assuming a low cycle fatigue wear mechanism" Wear 111. 1986. 275.
- [104] Tecnime disponible en "<http://www.tecnimetalsa.es/t500.htm>" consultada el 29 de marzo del 2014.
- [105] C. Eutectic, "Manual de Funcionamiento. Pistola Castodyn DS 8000.," 2000.
- [106] G. A. Saltzman. Wet-Sand Rubber-Wheel Abrasion Test for Thin Coatings. "SELECTION AND USE OF WEAR TESTS FOR COATINGS. ASTIVI SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION". Philadelphia 769. 1982. pp. 6.

-
- [107] S.J. Bull, E.G. Berasetegui "An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing" Tribology International 39. 2006. p p. 99–114
- [108] Benjamin P, Weaver C. Measurement of adhesion of thin films. Proc Roy Soc Lond, Ser A 1960;254:163–76.
- [109] Norma ASTM C1624–05 Standard Test Method for Knoop Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing 2010
- [110] Norma DIN EN 1071-3 Methods of test for Ceramic Coatings Par 3 determination of adhesion and other mechanical failure modes by scratch test 2005
- [111] N. Milongo. M. Ortiz. Procesamiento de materiales por plasma. Caracterización de materiales por rayos X U.A Materiales CAC CNEA. Buenos Aires 2000.
- [112] Ma. Luisa Ramón García Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Centro de Investigación en Energía Universidad Nacional Autónoma de México pag 3 Septiembre de 2007
- [113] B.D. Cullity and S. R. Stock. ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION. Third Edition. Prentice Hall. 2001. pp. 447.
- [114] Rafael Toledo Bell. Teoría de FRX Familiarizándose con los principios. Neta ingeniería LTDA. Molibdenos y Metal S.A. 2012
- [115] C. k. E. C. Richard Brundle, Jr., and Shaun Wilson, "Encyclopedia of Material Characterization," Butxetworch-Heinemann, 1992
- [116] J. A. Martín Gago José M Albella. Láminas Delgadas y recubrimientos, preparación, propiedades y aplicaciones. La Microscopía Para el Estudio de Materiales y Láminas Delgadas. Consejo superior de investigaciones científicas Madrid 2003.
- [117] Miguel Ipohorski Procesamiento de materiales por plasma. Técnicas de Microscopía Electrónica. Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia CAC Departamento de Materiales Buenos Aires 2000.
- [118] José Edgar Alfonso O. Dery Esmeralda Corredor P. Teoría Básica de Microscopía Electrónica de Trnsmisión. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Facultad de Ciencias. 2010. pp. 6.
- [119] C. Microscopy, "Disponible en: http://www.lookfordiagnosis.com/malla_info.php?term=Microscopy%2C+Confocal&lang=1 Visitada el 30/04/2011."
- [120] H. Fukanuma, N. Ohno. A study of adhesive strength of cold spray coatings. Thermal spray 2004: advances in technology and applications: proceedings of the 2004 international thermal spray conference, May 10-12 2004 (Osaka Japan) DVS 2004
- [121] Derek E. Tyler, and William T. Black. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials ASM Handbook. Vol. 2. 1992 p.p 765.
- [122] National Bronze & Metals inc. disponible en "http://www.nbmmetals.com/spanish/c46400-naval-brass-lead-free.html" consultada el 30 de marzo del 2014.
- [123] Informe Laboratorio Interfacultades de Fluorencia de Rayos X Universidad Nacional de Colombia octubre 2 de 2012
- [124] Peter De Vreesea, Alicja Skoczylasa, Edward Matthijisa, Jan Fransaed, Koen Binnemansb "Electrodeposition of copper–zinc alloys from an ionic liquid-like choline acetate electrolyte" Electrochimica Acta vol. 108. 2013. p.p 788– 794
- [125] A. Afshar, et al., Surface and Coatings Technology, vol. 187. 2004. pp. 293-299,.
- [126] J. Hwang, et al., Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 7, pp. 495-503, 1998.
- [127] R. Balaji, et al., Surface and Coatings Technology, vol. 201, pp. 3205-3211, 2006.
- [128] P.P. JCPDS, " 00-050-1333"
- [129] P.P. JCPDS, " 03-065-5973"
- [130] P.P. JCPDS, " 03-065-5224"

- [131] Andres Giovanni Gonzales Hernández. Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánica en el comportamiento tribológico de recubrimiento duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno Pg 59
- [132] P.P. JCPDS, "03-065-0430"
- [133] Cunguan X, Lingzhong Du, Bin Yang, Weigang Zhang. "Study on salt spray corrosion of Ni-graphite abrasible coating with 80Ni20Al and 96NiCr-4Al as bonding layers". Surface and Coatings Technology. 205. (2011). 4154-4161
- [134] A. Cellard V. Garnier, G. Fantozzi, G. Baret, P. Fort. Wear resistance of chromium oxide nanostructured coatings" Ceramics International 35 (2009) 913-916
- [135] Audrey Cellard, Rachid Zenati, Vincent Garnier, Gilbert Fantozzi, Guy Baret Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1017-1021
- [136] P.P. JCPDS, "00-38-1479"
- [137] S. e. a. Nunes. Handbook 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International (EE.UU.) 1992.
- [138] Copper Development Association "Disponble en Url-1 <http://www.copperinfo.co.uk/alloys/bronze/> Consultada 24/10/2013.
- [139] Beril Çorlu, Mustafa Ürgen. "Modification of copper surfaces with cathodic arc aluminum plasma" Surface & Coatings Technology 205 (2010) 540-544.
- [140] LI Wen-sheng. LIU Yi. WANG Zhi-ping. MA Chao. WANG Shun-cai.. "Effects of Ce in novel bronze and its plasma sprayed coating". Trans Nonferrous Met. Soc. China. Vol 22. 2012. pp. 2139-2145.
- [141] D. B. Williams. J.W. Edington. J. Of Mate. Sci. 1977; 12: 126-130.
- [142] Erdem Arpat, Mustafa Ürgen. "Production of free standing CuAl intermetallics by cathodic arc plasma treatment". J. Inter. 2011; 19: 1817-1822.
- [143] M. Draissia, M.Y. Debili A. "Atomic size effects on the hardness of RF sputtered Al-Cu(rich) thin films" Journal of Crystal Growth 270 (2004) 250.
- [144] G. Mondioa, A.D. Lainec, A.M. Mezzasalmaa,b, G. Cubiottib,d, Yu.N. Kucherenko, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 85 (1997) 1-7
- [145] R. Dhiman, et al., "Predicting splat morphology in a thermal spray process," Surface and Coatings Technology, vol. 201, 2007. pp. 7789-7801
- [146] P.P. JCPDS, "00-038-1479" o "85-0869"
- [147] Carl Christoph Stahr, Sabine Saaro, Lutz-Michael Berger, Jiri Dubsky, Karel Neufuss, Mathias Herrmann. "Dependence of the Stabilization of a α -Alumina on the Spray Process". Journal of Thermal Spray Technology. 16. 2007. p.p. 822-830.
- [148] Tie-Gang Wang, Dawoon Jeong, Yanmei Liu, Qimin Wang, Srinivasan Iyengar, Solveig Melin, Kwang Ho Kim. "Study on nanocrystalline Cr₂O₃ films deposited by arc ion plating: I. composition, morphology, and microstructure analysis" Surface & Coatings Technology 206 (2012) 2638-2644.
- [149] Jinwen Wang, Arunava Gupta, Tonya M. Klein. "Plasma enhanced chemical vapor deposition of Cr₂O₃ thin films using chromium hexacarbonyl (Cr(CO)₆) precursor" Thin Solid Films 516 (2008).7366.
- [150] Kai Yang, Xiaming Zhou, Huayu Zhao, Shunyan Tao. " Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-Cr₂O₃ composite coatings produced by atmospheric plasma spraying". Surface & Coatings Technology. 206. 2012. p.p. 2629-2637.
- [151] S. e. a. Nunes, "Handbook 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials," ASM International, 1992.
- [152] Heli Koivuluoto. Mari Honkanen. Petri Vuoristo. Surf. And Coat. Tech.. 2010; 204: 2353-2361.

-
- [153] İbrahim Y. Erdogan. ö. Gü İlü. "Silicon MIS diodes with Cr₂O₃ nanofilm: Optical, morphological/structural and electronic transport properties". Applied Surface Science. Vol. 256. 2010 pp. 4185–4191.
- [154] J. Schiøtz. "SIMULATIONS OF NANOCRYSTALLINE METALS AT THE ATOMIC SCALE. WHAT CAN WE DO? WHAT CAN WE TRUST". Denmark. 2001
- [155] Ozkan Sarikaya "Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process". surface & Coatings Technology. 190. 2005. 388–393.
- [156] Jiri Nohava. "Characterization of thermal spray coatings by instrumented indentation and scratch testing: Part I" CSM Instruments Advanced Mechanical Surface Testing. 28. 2009.
- [157] James F.Shackelford. "Introduccion a la ciencia de materiales para ingenieros" PEARSON 6^a edt. 2005. Madrid. 203 -207.
- [158] L. E . Samuels, E.D Doyle and D.M Turley. " Sliding Wear Mechanisms". Fundamentals of Frictionn and Wear of Materials. ASM 1980. 34.
- [159] D. Rai , B. Singh, J. Singh. "Characterisation of wear behaviour of different microstructures in Ni–Cr–Mo–V steel". Wear. 263. 2007. 821–829.
- [160] M.B. Peterson, S. Ramalingam. "Coatings for Tribological Aplications". Fundamentals of Frictionn and Wear of Materials. ASM 1980. 353.
- [161] A. Edrisky, T. Perry, Y.T. Cheng, A.T. Alpas. "Wear of thermal spray deposited low carbon steel coatings on aluminum alloys". Wear. 251. 2001. p.p. 1023–1033.
- [162] M. Mohanty. R.W. Smith. M. De Bonte. LP. Celis. E. Lugscheider. "Sliding wear behavior of thermally sprayed 75/25 Cr₃C₂/NiCr wear resistant coatings". Wear. 198. 1996. pp 251-266
- [163] Yuanyuan Li, Tungwai Leo Ngai, Wei Xia. "Mechanical, friction and wear behaviors of a novel high-strength wear-resisting aluminum bronze" Wear. 197. 1996. p.p. 130-136.
- [164] James F.Shackelford. "Introduccion a la ciencia de materiales para ingenieros" PEARSON 6^a edt. 2005. Madrid. 203 -207.